

**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**

---

**Курс лекций**

**Автор:**

**к.х.н., с.н.с., доцент**

**БАЖЕНОВА Людмила Николаевна**

**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 органоенов, галогенов и некоторых гетерозлементов и органических соединений и в других различных объектах. Рассмотрены особенности микроанализа и их классификация. Большое внимание уделено методам пробоподготовки и определения элементов в природных матрицах. 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.

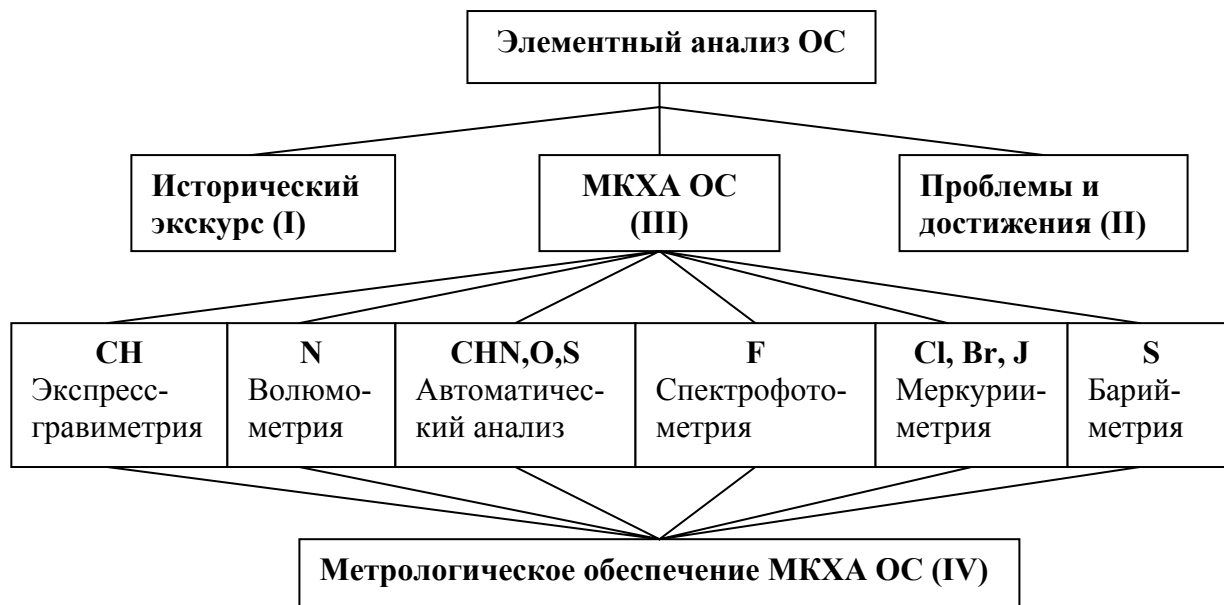
Многолетние традиции университетов по подготовке аналитиков высшей квалификации для металлургии, машиностроения и оборонной промышленности привели к специализации студентов в области анализа неорганических объектов. Выпускники, попадающие в лаборатории элементного анализа органических соединений академических 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<sup>1</sup>.

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.

**Схема 1**



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. Принципиальную основу этих методов составляет сочетание окислительного разложения вещества и количественного измерения образующихся аналитических форм — диоксида углерода, воды и элементного азота. Этот принцип был предложен более 170 лет тому назад, но условия выполнения анализа претерпели за это время существенные изменения.

**Переход от макроанализа Либиха-Дюма к микроанализу Прегля (1910 - 1911 гг.)** Этот переход, осуществленный Преглем можно охарактеризовать двумя показателями, а именно: масса анализируемого вещества была уменьшена в 50—100 раз, а количество окисляющих реагентов и соответственно размеры аппаратуры — всего в 10 раз. Таким образом была

существенно повышена эффективность условий окисления навески, что позволило заметно ускорить этот процесс.

Для увеличения точности взвешивания при переходе к миллиграммовому диапазону по инициативе Прегля были сконструированы специальные микроаналитические весы. Они обладали по сравнению с обычными аналитическими большими на два порядка чувствительностью и воспроизводимостью, но при этом всего лишь в 10 раз меньшей предельной нагрузкой. Это дало возможность точно взвешивать не только микронавески, но и точно определять небольшие привесы тяжелых поглотительных аппаратов. Созданные микроаналитические весы были по тем временам совершенным инструментом. Они явились той основой, на которой стало возможным все последующее успешное развитие микроэлементного анализа.

Микроанализ по методу Прегля более четверти века оставался единственным методом в органическом элементном анализе. В ходе совершенствования этого метода гравиметрическое определение конечных продуктов окисления —  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , а также волюметрическое измерение азота достигли высокой точности. В то же время необходимость анализировать органические вещества все более сложной природы довольно скоро выявила недостаточное совершенство первого этапа анализа, а именно окислительного разложения пробы.

По мере распространения методов микроэлементного анализа на новые классы соединений стали проявляться определенные ограничения метода, и далеко не каждое соединение могло быть проанализировано правильно. При определении С и Н критическими оказались такие факторы, как скорость газа, температура и давление в системе, а также непостоянство свойств наполнения в трубке для сжигания. При определении азота часто стало наблюдаться неполное превращение его в элементный, а также наличие в газах, выходящих из трубки для сжигания, таких продуктов, как оксид углерода, метан и др. продукты разложения.

**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 вносивших 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.

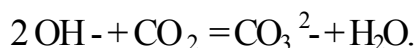
### **Часть 3. Проблемы и достижения элементного анализа органических соединений**

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.

Первым из появившихся инструментальных методов, использованных в элементном анализе, была кондуктометрия. Она была применена для определения углерода, водорода и кислорода в органических веществах после превращения каждого из этих элементов в  $\text{CO}_2$ . Диоксид углерода поглощали разбавленным раствором  $\text{NaOH}$ :



При этом происходившее снижение концентрации гидроксильных ионов вызывало пропорциональное изменение проводимости поглотительного раствора.

Другой инструментальный метод — кулонометрия нашла применение прежде всего при определении водорода, а также при одновременном определении водорода и углерода после конверсии  $\text{CO}_2$  в воду в результате реакции с гидроксидом лития при повышенной температуре. Для совместного определения углерода и водорода в качестве способа окончания использовалась также комбинация кондуктометрического и кулонометрического методов.

Из электрохимических способов окончания заслуживает внимания и потенциометрическое титрование для определения  $\text{CO}_2$  нередко в сочетании с кулонометрией. Основанные на этом принципе титраторы сначала были созданы для определения углерода в неорганических материалах — сталях и сплавах, а затем уже для определения углерода и кислорода в органических соединениях. Стоит упомянуть и об определении углерода и водорода другими физическими и физико-химическими методами, например с помощью недисперсионной ИК-спектроскопии или титрованием  $\text{CO}_2$  в неводной среде с фотоэлектрической индикацией конечной точки. Были предложены также методы с манометрическим окончанием.



Наиболее широкое применение как способ измерения концентрации продуктов деструкции органических соединений получило детектирование по теплопроводности с помощью катарометра. Его использование в органическом элементном анализе базировалось на достижениях других физико-химических аналитических методов, в особенности газовой хроматографии. Последняя значительно стимулировала разработку и реализацию различных способов детектирования, в том числе и по теплопроводности. Достоинствами катарометра являются простота аппаратного оформления, достаточная чувствительность и широкий диапазон линейности отклика. Кроме того, он чувствителен к абсолютному большинству газообразных продуктов окисления органических соединений, которые могут образовываться при определении С и Н. Эти особенности катарометра создают ему большие преимущества по сравнению, например, с электрохимическими детекторами. Однако применение детектора по теплопроводности в большинстве случаев связано с необходимостью предварительного разделения продуктов реакции. Тем не менее значительная универсальность свойств катарометра позволяла надеяться на возможность создания с его помощью метода одновременного определения С, Н и N в ходе одного аналитического процесса. Реализация такой возможности потребовала в свою очередь создания условий проведения анализа, предусматривающих применение в качестве газа-носителя гелия.

Отработанные в 60—70-е годы методы с применением катарометра отличались в основном способами разделения продуктов окисления, а также конструкцией реакционной части приборов. Из приемов разделения применяли селективную абсорбцию, аналогичную используемой в классических методах, но с заменой заключительного взвешивания аналитических форм на измерение теплопроводности газа, использовали также селективную адсорбцию с последующей десорбцией и сочетание обоих методов. Однако наиболее широкое применение получила газовая хроматография, развитие которой в те годы достигло наибольшего расцвета.

Главным препятствием на пути внедрения этих методов в широкую практику стала необходимость гарантии точности определения отдельных элементов, равная точности классических методов. Выполнение этого требования необходимо для надежной идентификации новых органических веществ. Но в 60-е годы уровень совершенства коммерчески доступных электронных устройств для обработки сигнала детектора позволял лишь с трудом достигать требуемой точности  $\pm 0,2\text{—}0,3\%$  (абс.) для каждого из элементов С, Н и N. Наиболее остро эта проблема ощущалась в случае окисления навески в динамических условиях, когда необходимо интегрировать сигнал детектора во времени. Такой способ требуется при наиболее простом приеме измерения сигнала детектора по высоте хроматографических пиков. Эти затруднения удалось обойти, используя статическое окисление, для чего в системе необходима специальная камера для сбора, разбавления и гомогенизации продуктов реакции и гелия при постоянных условиях. Такие системы благодаря своей эффективности используют и в современных приборах. При наличии указанной камеры отпадает необходимость в интеграторе, становится возможным регулировать процесс окисления, а также устранять сорбцию продуктов окисления компонентами наполнения реактора. Более того, разбавление реакционных продуктов в камере устраняет проблему, связанную с возможной нелинейностью отклика детектора. Поэтому статические методы с разбавлением применяют чаще, чем динамические системы, основанные на элюентной газовой хроматографии. Тем не менее последняя имеет преимущество в скорости анализа.

Прогрессу в развитии автоматических методов элементного анализа в значительной мере способствовало создание общедоступных микро- и ультрамикровесов, работа которых основана на электромагнитном принципе. Это во много раз ускорило взвешивание, позволило работать с навесками менее 1 мг, а также максимально автоматизировать анализ.

Создание современных электронных устройств дало возможность значительно усовершенствовать обработку сигнала детектора. Это способствовало достижению больших успехов в развитии инструментальных и автоматических методов органического элементного анализа.

Описанный выше последний этап развития элементного анализа характеризовался тенденцией к созданию микро- и ультрамикрометодов. Однако в последнее время наблюдается повышенный интерес к анализу сравнительно больших проб органических материалов, в основном природного происхождения. Это связано с необходимостью анализа биологических объектов, продукции сельского хозяйства, с изучением биосферы, экологических условий. Целью таких анализов становится определение следовых концентраций большого числа элементов.

Сегодня ассортимент автоматических анализаторов для органического элементного анализа, выпускаемых промышленностью, широк и разнообразен.

В курсе подробно описаны принципы работы наиболее известных коммерчески доступных автоматических анализаторов.

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

### **Лекция 2**

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

Развитие методов элементного анализа органических соединений, 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 содержаний, предел обнаружения, информативность; влияние мешающих компонентов и факторов; возможность автоматизации.

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

- определение массовой доли углерода, водорода и некоторых гетероэлементов 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 автоматических анализаторах «CHN» EA 1108 («Carlo Erba Instruments», Италия); 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**

Интенсивное развитие элементоорганической химии вызвало необходимость определять углерод и водород в присутствии таких элементов, как бод, фтор, кремний, мышьяк, фосфор и многие металлы, а также определять и сами гетероэлементы в органической молекуле (в зарубежной литературе под термином «металлорганические соединения» подразумевают соединения, содержащие не только собственно металлы, но и вообще гетероэлементы, т. е. по нашей терминологии — «элементоорганические соединения»). В руководствах по элементному анализу наряду с методами определения углерода, водорода, азота и кислорода обычно описывают способы определения галогенов, серы и других неметаллов, а также металлов. Все эти методы, как правило, основаны на предварительном разложении образца и определении соответствующего элемента уже в продуктах минерализации.

Была создана серия методов одновременного определения углерода, водорода и одного или нескольких гетероэлементов. В их основу положен метод «пустой трубки», предложенной Белчером и в наиболее совершенной форме разработанный школой Коршун в нашей стране. В методе «пустой трубки» радикально изменены условия окисления вещества, разработанные Преглем. Сожжение происходит только за счет газообразного кислорода, из сферы сожжения удалены окислители и катализаторы, в 10 раз увеличена скорость подачи кислорода и на несколько сот градусов повышена температура зоны окисления. Однако этого еще недостаточно для создания надежных условий быстрого количественного окисления разнообразных веществ, испаряемых в зону окисления. Решающее звено было найдено Коршун и Климовой, которые в своих работах сочетали

большие скорости кислорода предварительным термическим разложением навески при недостатке кислорода в небольшом контейнере, помещенном в зону разложения трубки для сжигания. Реакционноспособные газообразные продукты пиролиза на выходе из контейнера почти полностью окисляются избытком накаливаемого газообразного кислорода. Такой метод определения углерода и водорода был назван «пиролитическим сжиганием».

Новый метод оказался практически универсальным и значительно более простым и быстрым, чем сжигание по Преглю. Он получил широкое распространение в нашей стране, где был организован промышленный выпуск комплектов аппаратуры, и привлек внимание зарубежных аналитиков. Пиролитическое сжигание в пустой трубке не было единственным направлением развития элементного анализа. Но именно этот метод позволил аналитикам выйти из жестких рамок, установленных Преглем. Принцип пиролитического сжигания утвердился как надежный способ количественного окисления органического вещества и как источник обширных возможностей одновременного определения углерода, водорода и многих гетероэлементов. Открылась возможность свободно маневрировать реагентами различного назначения, помещая их внутри или вне трубки для сжигания или добавляя их к навеске, и таким образом варьировать условия химического, каталитического или термического воздействия на ход разложения и окисления вещества.

Метод особенно удобен для анализа элементоорганических соединений, так как дает возможность избежать помех от присутствия в сфере сжигания гетероэлементов или продуктов их окисления, удерживать нелетучие и летучие неорганические соединения гетероэлементов в простых сосудах, находящихся в пустой трубке для сжигания и затем определять их одновременно с С и Н.

В противоположность окислительному разложению соединений состава С, Н, О, N, Hal, S, приводящему к получению только газообразных продуктов, для окисления элементоорганических соединений характерно образование

наряду с газами твердых нелетучих или легкоконденсируемых продуктов окисления гетероэлементов. В процессе разложения вещества возникают активные частицы, способные реагировать друг с другом, с газообразными и твердыми реагентами, находящимися в зоне разложения, вступать во взаимодействие с материалом аппаратуры. Все эти реакции в сильной мере зависят от конкретных условий в зоне разложения и, следовательно, в какой-то степени могут направляться аналитиком в желаемую сторону. Основными типами соединений, в виде которых выделяются гетероэлементы, являются оксиды и соли; реже элемент выделяется в свободном состоянии. Часто образуются расплавы, твердые растворы или молекулярные соединения оксидов гетероэлементов, присутствующих в зоне разложения. Валентное состояние гетероэлемента после сжигания может быть различным в зависимости от его реакционной способности и конкретных условий разложения.

Для большинства гетероэлементов гравиметрия оказалась простейшим способом определения их содержания в веществе. Разработанные методы, получившие название «экспресс-гравиметрия», дают возможность определять С и Н, анализировать летучие, нестойкие или трудносжигаемые вещества, определяя в них от трех до пяти элементов одновременно.

Термин «экспресс-гравиметрия» необходимо пояснить. В сознании аналитика понятие гравиметрического анализа обычно - ассоциируется с трудоемкими процедурами осаждения, фильтрования и высушивания или прокаливания осадков. Гравиметрическое определение гетероэлементов при сухих способах разложения органических соединений заключается в единственной операции взвешивания сосуда, в котором сконцентрирован или химически связан искомый элемент. Такая гравиметрия быстра, проста, а по надежности и воспроизводимости результатов не уступает другим аналитическим методам. Поэтому есть основание называть ее в отличие от обычного гравиметрического анализа «экспресс-гравиметрией». Она не исключает последующей проверки полученного результата любым

аналитическим методом после соответствующей обработки остатка. На основе экспресс-гравиметрии разработаны многочисленные варианты одновременного определения нескольких элементов в одной пробе.

Одновременное определение углерода, водорода и одного или нескольких гетероэлементов является надежным способом элементного анализа лишь при условии, что найденное содержание углерода и водорода соответствует предполагаемой брутто-формуле соединения. Однако во многих случаях знание массы остатка после сжигания и при несовпадении найденных данных с ожидаемыми дает существенную информацию, помогающую определить истинную брутто-формулу полученного вещества, а также обнаружить наличие кристаллизационной воды или органического реагента или установить действительный ход синтеза, не совпадающий с первоначально предполагавшимся.

Определение гетероэлементов с помощью пиролитического сжигания распространено и на анализ фторорганических соединений. Найден реагент (оксид магния), в присутствии которого можно не только анализировать фторсодержащие вещества столь же просто, как и другие соединения, но и определять одновременно C, H, и F.

**Экспресс-гравиметрия.** 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 «CHN» 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 сжигание вещества в пустой трубке, в пределах кварцевого контейнера, омываемое током кислорода. В накаливаемой зоне, созданной подвижной электропечью, у открытого конца контейнера (зона сжигания) постоянно имеется избыток кислорода, движущегося турбулентно и вымывающего продукты сжигания 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 воды в пределах зоны сжигания. В случае образования оксида углерода его превращение в диоксид углерода завершается в зоне доокисления, обогреваемой печью. Сжигание сопровождается выделением гетероэлементов в виде определённой формы.

Диоксид углерода, вода и ничтожные количества оксидов азота, образующиеся при пиролитическом сжигании, 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 сжигания короткой (60 мм) охлажденной зоны (0-+10°C) не мешает определению углерода и водорода.

Гильзы помещают в пустую часть трубки для сжигания. 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 сжигания 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.

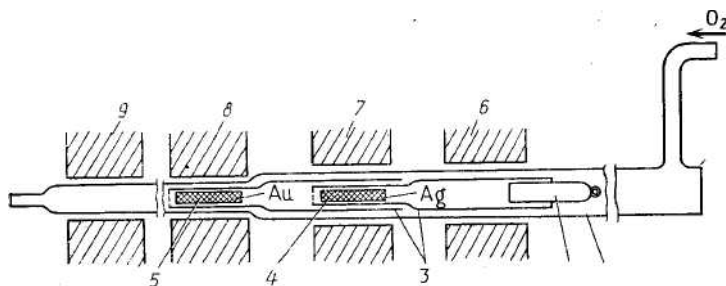


Рис. 1. Трубка для сжигания с наполнением:

1 — трубка для сжигания, кварцевая, для одновременного определения С, Н и гетероэлементов; 2 — Контейнер для навески; 3 — гильзы кварцевые; 4 — серебро металлическое в виде сетки, проволоки или фольги; 5 — золото в виде сетки, проволоки, фольги («\*1,5 г»); 6 — разъемная печь СУОЛ—0,15.06/1 IMP для нагрева зоны сжигания; 7 — разъемная печь СУОЛ—0,15.0,6/ПМР для нагрева серебра; 8 — охлаждение для гильзы в золотом; 9 — разъемная печь СУОЛ—0,15.06/1 IMP для нагрева зоны доокисления

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 «СНН» 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.

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:

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

$b$  — привес поглотительного аппарата, мг

$a$  — навеска, мг

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

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  $Mn_7O_{10}*(SiO_2)_x$ , 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

сжжения. 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 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 сжжении 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 пиролизического сжжения, 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  $(\text{MO})_y (\text{SiO}_2)_x$ , 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.).

Сжжение в присутствии оксида свинца (II) проводят при анализе 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 сжжении. Горение этих веществ в газообразном кислороде сопровождается выделением значительных количеств нелетучих оксидов гетероэлементов, закрывающих

доступ кислорода к частицам вещества. Скорость дальнейшего окисления продуктов пиролиза навески становится функцией скорости диффузии кислорода через слой оксида к окисляемому веществу. Эта скорость ничтожна 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  $\text{CO}_2$  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 $\text{CO}_2$ , % (отн.)	
		для полиорганосилоксанов	для полимеров с карборановыми звеньями
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	2000	90	-
$\text{NiO}$	1900	87	85
$\text{Co}_3\text{O}_4$	1800 ( $\text{CoO}$ )	91	82
$\text{PbO}$	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 дроблёным 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-формулы вещества. Определение одного из гетероэлементов, выполненное другим независимым методом из отдельной навески, увеличивает надёжность результатов, полученных расчётным путём. В табл. 2 и 3 представлены



возможности экспресс-гравиметрии, и дана характеристика воспроизводимости определения некоторых элементов по значениям стандартного отклонения.

**Таблица 2. Некоторые гетероэлементы, определяемые одновременно с С, 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 сжигания)	

**Таблица 3. Стандартное отклонение при одновременном определении углерода, водорода и гетероэлементов (% (абс.,  $n \geq 10$ ))**

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

### Аппаратура

Установка для определения углерода и водорода изображена на рис. 2. Кислород поступает в установку из баллона, снабженного редукционным вентилем и специальным вентилем или краном, позволяющим регулировать скорость газа в пределах 30—50 мл/мин с точностью 3—5 мл/мин. Можно также пользоваться разводкой кислорода по специальным коммуникациям. Наконец, кислород можно подавать в установку из стеклянного газометра. Газометр, не разъединяя его с установкой, заполняют кислородом через серповидный или трехходовой кран. Удобно пользоваться газометром вместимостью 10—15 л.

Для предварительной осушки кислорода используют любую склянку для сухих, поглотителей вместимостью 400—500 мл, которая достаточно герметична и удобна для заполнения и включения в установку. Склянку заполняют свежепрокаленным хлоридом кальция с размером кусков 7—10 мм. Препарат меняют по мере увлажнения 1—2 раза в год.

Для регулирования скорости кислорода устанавливают обычный двухходовой кран, на пробке которого ножом для стекла наносят две сходящихся на нет царапины длиной не более одного мм, идущие с обеих сторон отверстия в пробке по направлению ее вращения.

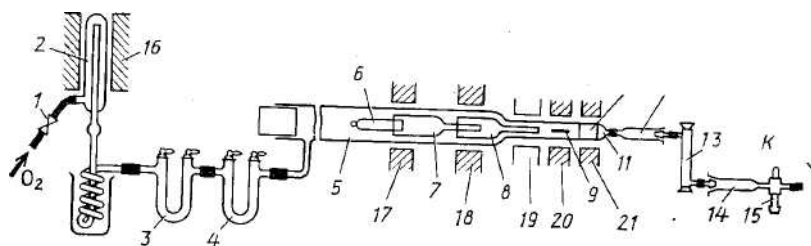


Рис. 2. Общий вид установки (ПО «Химлаборприбор», г. Клин):

1—кран с нарезками для регулировки скорости кислорода; 2 — прибор для предварительной очистки кислорода; 3 — U-образная трубка с аскаритом; 4 — U-образная трубка с ангидроном; 5 — трубка для сжигания с расширением (длина широкой части — 400 мм, узкой — 380—400 мм); 6 — контейнер для навески; 7 — гильза нагретая; 8 — гильза охлажденная; 9 — зона доокисления с платиновым контактом; 10 — посеребренная пемза ( $\leq 575\text{—}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ); 11 — дробленый кварц или кварцевое волокно; 12 — поглотительный аппарат с ангидроном; 13 — аппарат для поглощения оксидов азота; 14 — поглотительный аппарат с аскаритом; 15 — заключительный аппарат; 16 — печь СУОЛ—0,15.1,1/12М; 17 — разъемная печь СУОЛ—0,15.0,6/UMP для нагрева зоны сжигания; 18 — печь СОУЛ—0,15.0,6/1 IMP для нагрева поглотителя гетероэлементов; 19 — охлаждение льдом зоны поглощения летучих веществ; 20 — печь СОУЛ—0,15.0,6/ПМР для нагрева зоны доокисления; 21 — печь СУОЛ—0,15.0,6/11М или 05.1,1/11М для нагрева серебра ( $575\text{—}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Прибор для предварительной очистки кислорода предназначен для сжигания незначительных примесей органических веществ, которыми может быть загрязнен кислород. Он состоит из двух частей, соединенных шлифом. Верхнюю часть — открытую кварцевую трубку — заполняют свежепрокаленным проволочным оксидом меди до уровня немного ниже внутренней газоводной трубки, после чего запаивают. Нижняя часть —

стеклянный змеевик — служит для охлаждения кислорода. Обе части соединяют и запечатывают с помощью замазки для шлифов. Если кислород, поступающий в установку, достаточно чист (проверка холостыми опытами и сжиганием эталонных веществ), то можно исключить его очистку «прожиганием» и ограничиться пропуском после осушительной склянки через трубки с аскаритом и ангидроном. Это допустимо лишь в том случае, если разница в избыточной массе диоксида углерода и воды, получаемая при сжигании эталонных веществ без прожигания и с прожиганием, не превышает 20 и 50 мкг соответственно. Работа без прожигания способствует снижению температуры в рабочих комнатах, которая является критическим фактором во многих микроаналитических лабораториях. Однако, чтобы избежать нежелательных случайностей при смене баллонов с кислородом, рекомендуется оставлять прибор для предварительной очистки вмонтированным в установку и не включать печь, если в прожигании нет необходимости.

U-образные трубки для очистки кислорода должны герметично закрываться. Можно использовать одну трубку увеличенного размера, поместив между слоями аскарита и ангидрона

i	
	100
	~170

Рис.3 Гильза кварцевая

на тампон стеклянного волокна длиной 10 мм. После заполнения трубку запаивают. Аскарит берут несколько более крупного зёрнения, чем для поглотительных аппаратов. Показанием для смены наполнения является неустранимое увеличение результатов холостых опытов и повышение поправок на массу диоксида углерода и воды, а также нарушение скорости кислорода вследствие спекания гранул поглотителей. Обычно наполнители U-образных трубок меняют 1—3 раза в год.

Трубка для сожжения показана на рис.2. Описанные форма, размер и наполнение кварцевой трубки для сожжения являются универсальными и позволяют использовать установку для одновременных определений С, Н и гетероэлементов, а также для определения только углерода и водорода. При серийных анализах веществ одинакового элементного состава и свойств наполнение трубки может быть упрощено или изменено.

Перед применением новую трубку моют хромовой смесью, водой, дистиллированной водой, сушат и прокаливают в токе кислорода. В конец трубки помещают отрезок трубки меньшего диаметра или дробленый кварц, на него кладут прокладку, поверх которой насыпают посеребренную пемзу между прокладками из серебряной сетки или кварцевого волокна. Длина слоя пемзы на 10—20 мм короче длины печи. Этот слой поглощает галогены, серу, мышьяк, рений и другие летучие соединения, если их не удерживают в гильзе. В зону доокисления помещают платиновый контакт длиной 40 мм.

Гильза представляет собой полую тонкостенную кварцевую трубку (рис. 3) с решеткой в конце узкой части и отверстием для извлечения из трубки для сожжения у широкого конца. Гильзы, как и контейнеры (см. ниже), должны иметь гладкую поверхность, без шероховатостей и царапин. Новую гильзу моют, сушат, вставляют в трубку для сожжения и проверяют постоянство массы, прокаливая в токе кислорода. После удаления из трубки гильзу проводят через пламя горелки, помещают на блок у весов и взвешивают вслед за поглотительными аппаратами, но не ранее чем на 15-й мин после снятия заряда.

Контейнеры для навесок изготовлены из прозрачного кварца. Имеют различные длину и диаметр. Новые контейнеры моют, сушат и прокаливают в токе кислорода в трубке для сожжения. Готовый для взятия навески контейнер держат на блоке около весов. Постоянство массы контейнера проверяют сожжением веществ, не содержащих неорганический остаток. Колебания массы гильзы и контейнера не должны превышать  $\pm 15$  мкг. Контейнеры, потерявшие прозрачность, используют при

определении азота методом микро-Дюма. Если вещество не содержит элементов, образующих золу, можно пользоваться контейнером для ряда сожжений без промежуточной очистки. Критерием чистоты служит хорошая воспроизводимость его массы после сожжения очередной навески. Контейнеры очищают от налетов оксидов или солей кислотами, выбирая их в соответствии со свойствами остатка. Щелочная очистка допустима лишь разбавленным (1%-ным) раствором NaOH без кипячения. Если остаток сыпучий и негигроскопичный, его высыпают, а контейнер протирают сухим тугим ватным тампоном и прокаливают. При взвешивании контейнер тарируют одними и теми же разновесками.

Поглотительные аппараты являются наиболее ответственной частью установки, они обеспечивают полное поглощение  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  и точное определение их массы взвешиванием на микровесах. Наиболее практичны трубкообразные аппараты Прегля. Они удобны в обращении, просты по конструкции и хорошо сохраняют постоянство массы в период взвешивания. Их поверхность легко может быть очищена от загрязнений и пыли. Смена наполнителя производится быстро.

Применяют аппараты Прегля увеличенного размера (рис. 2). При работе со скоростями кислорода в 10 раз большими, чем в методе Прегля, оказалось удобным иметь капиллярные сужения в отводных трубках аппаратов несколько большего диаметра. Правильность изготовления капилляров новых аппаратов проверяют двумя откалиброванными с помощью микрометра проволочками диаметром 0,25 и 0,35 мм. Одна должна свободно входить в капилляр, другая — не должна входить. Аппараты с слишком широкими капиллярами используют для поглощения оксидов азота.

Новые аппараты кипятят с 10%-ным раствором HCl (тяга!), ополаскивают водой, моют хромовой смесью, водой, дистиллированной водой и сушат в сушильном шкафу при 120 °C. При промывке и перед сушкой жидкость из камер выдувают или отсасывают водоструйным насосом.

Аппарат для поглощения воды наполняют ангидрсном с размером гранул 1—2 мм. Чтобы избежать попадания частиц ангидрона в камеру и капилляры, на дно аппарата помещают тонкую (2 мм) прокладку из хлопковой ваты и поверх нее такой же слой мягкого стекловолокна, насыпают и закрывают его "стеклянным" волокном и ватой. Затем тщательно вытирают шлиф, слегка нагревают пробку над пламенем горелки и на нагретую поверхность наносят кусочек замазки для шлифов, который при быстром вращательном движении пробки превращается в расплывающуюся каплю. Закрывают аппарат и сразу поворачивают пробку. Шлиф должен быть прозрачен. При наличии полос шлиф нагревают, удаляют пробку, добавляют смазку на ее нагретую поверхность и вновь вставляют пробку. Выступившей из шлифа смазке дают застыть и удаляют ее сначала механически, а потом, протирая ватой, омоченной органическим растворителем.

Аппарат для поглощения диоксида углерода наполняют аскаритом (размер гранул 1—2 мм). На дно аппарата помещают тонкую прокладку ваты, стеклянного волокна и насыпают ангидрон слоем 30 мм. Затем вводят прокладку из стеклянного волокна и вносят аскарит, поверх которого кладут прокладку из ваты. Шлиф запечатывают и очищают, как описано выше. Аппараты тарируют на аналитических весах с точностью до 1 мг. Тарой служат склянки, наполненные кусочками стекла. Для кондиционирования вновь наполненные аппараты присоединяют к трубке для сжигания, продувают через них 500—700 мл кислорода, и, не отнимая аппараты от установки, проводят сжигание двух порций ( по 5 мг) эталонного вещества (без взвешивания навески). Каждую порцию вещества помещают в отдельный контейнер, вносят их в трубку и последовательно сжигают обе пробы одной электрогорелкой. При этом достигается равномерное поступление продуктов сжигания в поглотительные аппараты в концентрациях, соответствующих обычному анализу. Первое точное взвешивание аппаратов на микровесах проводят после сжигания вещества

без взвешивания пробы. Если продажный аскарит слишком высушен, то поглощение  $\text{CO}_2$  идет только на поверхности гранул и четкой границы между белым слоем карбоната и окрашенным аскаритом не образуется. В этом случае присоединяют аппарат, обращенный слоем аскарита непосредственно к трубке для сжигания, и сжигают 10 мг вещества в двух контейнерах (не взвешивая пробы), пропустив и воду, и диоксид углерода непосредственно в аскарит. После такого опыта аппарат достаточно увлажняется, и далее поглощение идет нормально.

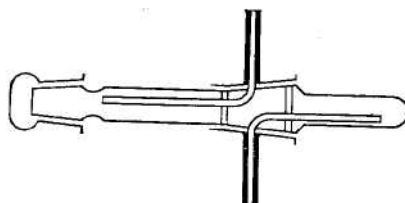


Рис. 4. Заключительный аппарат

При четкой границе между свежим и отработанным слоем аскарита с одним наполнением аппарата можно работать почти до полного его исчерпания. Одновременно с аскаритом сменяют и находящийся в аппарате ангидрон. Примерное количество диоксида углерода, поглощаемое одной порцией наполнения, составляет 800—1000 мг.

Сроки службы аппарата с ангидроном зависят от качества препарата, который всегда содержит некоторое количество тригидрата перхлората магния. Значение имеет также тип анализируемых веществ. Алифатические соединения жирного ряда содержат примерно вдвое больше водорода, чем ароматические, а некоторые элементоорганические соединения могут почти не содержать его. По мере отработки ангидрона поверхность его гранул становится матовой. Масса поглотительных аппаратов с наполнителем не должна превышать 15—16 г.



Аппарат для поглощения оксидов азота может быть любой конструкции. Авторы используют главным образом аппараты Прегля или закрывающиеся аппараты. Преимущества последних заключаются в минимальном сопротивлении току газа, а также в экономии места, благодаря их расположению в установке под прямым углом к трубкам Прегля. Если длина установки и сопротивление току газа не являются критическим, то наиболее практичны аппараты Прегля, которые наполняют последовательно ангидроном и поглотителем оксидов азота, помещая на дно, к шлифу и между реагентами прокладки из стеклянного волокна. Шлиф запечатывают, как описано выше.

Для предохранения аппарата с аскаритом (рис. 2) от попадания в него влаги из аспиратора служит заключительный аппарат со шлифом (рис. 4), наполненный ангидроном. Шлиф смазывают смазкой для кранов, а колпачек запечатывают замазкой для шлифов.

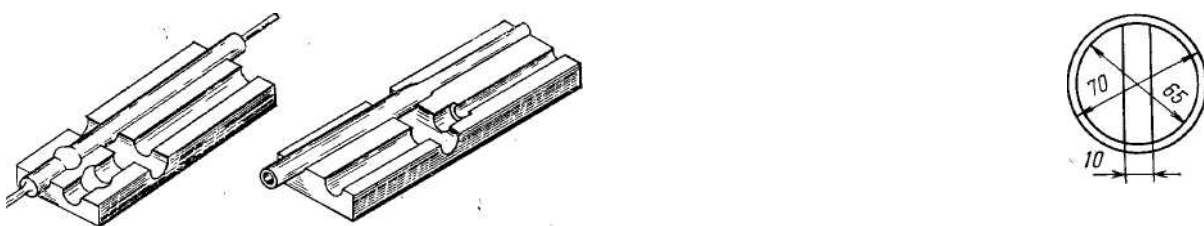


Рис. 5. Блоки для поглотительных аппаратов и гильз, заземленные

Рис. 5. Блок для контейнеров и лодочек

пробы), пропустив и воду, и диоксид углерода непосредственно в аскарит. После такого опыта препарат достаточно увлажняется, и далее поглощение идет нормально. При четкой границе между свежим и отработанным слоем аскарита с одним наполнением аппарата можно работать почти до полного

его исчерпания. Одновременно с аскаритом сменяют и находящийся в аппарате ангидрон. Примерное количество диоксида углерода, поглощаемое одной порцией наполнения, составляет 800—1000 мг.

Сроки службы аппарата с ангидроном зависит от качества препарата, который всегда содержит некоторое количество тригидрата перхлората магния. Значение имеет также тип анализируемых веществ. Алифатические соединения жирного ряда содержат примерно вдвое больше водорода, чем ароматические, а некоторые элементоорганические соединения могут почти не содержать его. По мере отработки ангидрона поверхность его гранул становится матовой. Масса поглотительных аппаратов с наполнителем не должна превышать 15—16 г.

Аппарат для поглощения оксидов азота может быть любой конструкции. Авторы используют главным образом аппараты Прегля (рис. 2) или закрывающиеся аппараты. Преимущества последних заключаются в минимальном сопротивлении току газа, а также в экономии места, благодаря их расположению в установке под прямым углом к трубкам Прегля. Если длина установки и сопротивление току газа не являются критическим, то наиболее практичны аппараты Прегля, которые наполняют последовательно ангидроном и поглотителем оксидов азота, помещая на дно, к шлифу и между реагентами прокладки из стеклянного волокна. Шлиф запечатывают, как описано выше.

Для предохранения аппарата с аскаритом (рис.2) от попадания в него влаги из аспиратора служит заключительный аппарат со шлифом (рис.4), наполненный ангидроном. Шлиф смазывают смазкой для кранов, а колпачек запечатывают замазкой для шлифов.

Аспиратор представляет собой склянку с нижним тубусом, вместимостью 2 л. Он служит для контроля скорости газа и для измерения количества кислорода, расходуемого во время сжигания. Кроме того, разрежение, создаваемое аспиратором, компенсирует сопротивление, оказываемое капиллярными сужениями поглотительных аппаратов току газа и позволяет

поддерживать давление, близкое к атмосферному, в местах соединения. Диаметр отверстия водосливной трубки должен быть таким, чтобы при скорости кислорода 35—40 мл/мин вытекающая струя воды разбивалась на капли несколько ниже клюва. Аспиратор наполняют водой после каждого опыта.

Лодочки из платины размером 30 x 5 x 5 мм используют при сожжении с применением оксида свинца (II), срок службы платиновой лодочки около 1 года. Можно пользоваться лодочками из кварца, однако они разрушаются после одного - двух сожжений.

Блоки для контейнеров и лодочек (рис. 6) изготовлены из латуни или меди и имеют стеклянную полусферическую крышку.

Блоки для кондиционирования поглотительных аппаратов у весов (рис. 5) изготовлены из латуни или меди. Они имеют выемки, соответствующие форме и числу взвешиваемых предметов. В зависимости от условий взвешивания они могут быть одинарными или двойными, закрывающимися, как книга; постоянно находятся около весов.

Подставка для поглотительных аппаратов (рис.7). На ней аппараты переносят из рабочей комнаты в весовую и обратно. Обычно подставку и блок с навеской помещают в деревянный ящик соответствующих размеров.

Резиновые вакуумные трубки служат для соединения частей установки, начиная от прибора для прожигания кислорода и кончая заключительным аппаратом. Внутренний диаметр трубки должен быть существенно меньше наружного диаметра соединяемых частей (так называемых «отводных трубок»). Все соединения этой части установки выполняют встык. Безупречное соединение может быть достигнуто, если срезы отводных трубок строго перпендикулярны оси аппарата и чуть-чуть оплавлены, а сами трубки имеют одинаковый внутренний и внешний диаметр.

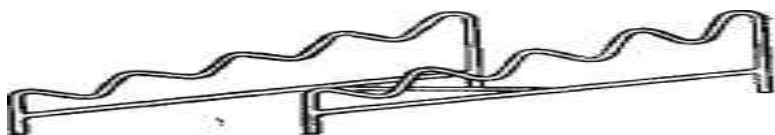


Рис. 7. Подставка для поглотительных аппаратов и гильз

Перед применением резиновые трубки протирают внутри тугим ватным тампоном на зазубренной проволоке, слегка смоченным глицерином и отжатым фильтровальной бумагой, затем тугим сухим ватным тампоном. Поглотительные аппараты соединяют между собой и присоединяют к трубке для сожжения резиновыми трубками длиной 20 мм с внутренним диаметром 1—1,5 мм. Эти трубки смазывают по мере необходимости. Резиновые трубки меняют 1 раз в несколько месяцев. Показанием к смене является появление трещин. Вместо резиновых трубок можно применять трубки из силиконового каучука. Они несколько менее эластичны и не требуют смазки. Замена гибких соединений стеклянными шлифами создает повышенную жесткость установки, что ведет к более частым поломкам. Шлифы должны быть взаимозаменяемыми и обеспечивать газоплотность системы без смазки. Особых преимуществ применение шлифов не имеет. Широкий конец трубки для сожжения закрывают резиновой пробкой с гладкой поверхностью.

Для взвешивания проб массой 5—10 мг, а также для гравиметрических микроопределений, связанных с взвешиванием предметов массой до 20 г, используют весы ВЛР-20 (изготовитель завод Госметр, Ленинград) или более раннюю модель — аналогичные весы ВМ-20. По паспортным данным эти весы не соответствуют требованиям, предъявляемым микроаналитическим весам. Однако погрешность определения массы на весах ВЛР-20 может быть уменьшена если исключить использование встроенного разновеса, который вносит свой вклад в величину погрешности за счет неоднозначности положения накладываемых гирь. По данным авторов, проверивших воспроизводимость шести экземпляров весов ВЛР-20 без использования встроенных гирь, непостоянство показаний, выраженное в форме

стандартного отклонения  $S$ , колеблется для ненагруженных весов от 1,5 до 5,2 мкг, а при нагрузке на каждую чашку по 20 г — от 1,9 до 6,3 мкг: Полученные результаты показывают, что на весах ВЛР-20 Полученные результаты показывают, что на весах ВЛР-20 можно брать навески массой от 5 мг. При  $5^3$  мкг допустима работа с навесками от 3 мг.

Недостатком весов ВЛР-20 является отсутствие на дужках чашек крючков для помещения трубкообразных предметов, например поглотительных аппаратов и гильз при гравиметрическом определении углерода, водорода и гетероэлементов.

По опыту можно использовать крючки от весов ВМ-20 или даже самодельные. При отсутствии крючков пользуются самодельной подставкой из проволоки, которую помещают на чашку весов.

Все определения массы в микроанализе выполняются по разности двух отсчетов. Показания ненагруженных весов (нулевая точка) в течение дня могут изменяться. Поэтому, если два взвешивания разделяет большой промежуток времени (30— 60 мин), как в случае определения привеса поглотительного аппарата, взвешиваемого до и после опыта, нулевую точку обязательно определяют перед каждым взвешиванием. Ее изменение учитывают при расчете увеличения массы аппарата.

Весы ВЛР-20 представляют собой равноплечие апериодические лабораторные весы с оптической шкалой отсчета и встроенными гирями от 10 до 90 мг. Предельная нагрузка на каждую чашку равна 20 г. Отсчет показаний весов ведут по экрану, на котором размещены два цифровых табло и оптическая шкала. Цифра на табло слева от шкалы показывает сумму масс встроенных гирь в десятках миллиграммов, нагруженных на правую чашку весов. Оптическая шкала расположена вертикально и имеет деления от нуля до 9,9 мг. Каждое деление соответствует 0,1 мг. Табло справа — связано с специальным устройством, показывающим сотые и тысячные доли миллиграмма нагруженные на правую чашку, с точностью до 5 мкг.

При отсчете показаний весов совмещают штрих ближайшего оцифрованного деления шкалы с прорезью зачерненного клиновидного выступа, вращая рукоятку табло. Из полученного отсчета вычитают величину нулевой точки, определенную ранее.

Все операции с весами ВЛР-20, кроме установления нулевой точки и собственно взвешивания, выполняют при закрытом арретире. Арретир открывают плавным движением, стараясь получить размах коромысла, не превышающий нескольких десятых долей миллиграмма оптической шкалы. Период успокоения весов 15—30 с. Как уже было сказано, при микроаналитических взвешиваниях на весах ВЛР-20 встроенными гирями не пользуются. Это условие легко выполнимо при взятии навесок менее 10 мг. Однако при гравиметрическом определении углерода и водорода привес поглотительных аппаратов для диоксида углерода и воды за один рабочий день может достигать 100 и 40 мг соответственно. Следовательно аналитик должен иметь в своем распоряжении прокалиброванные гири достоинством 10, 20, 20 и 50 мг. Гири калибруют по методу замещения относительно показаний оптической шкалы данных весов, для которой масса 10,000 мг принимается за истинную. Для калибрования нужно иметь два набора гирь — калибруемый и так называемые гири-тару. Чтобы избежать отсчета в отрицательной области шкалы перед началом калибрования устанавливают точку нуля весов на уровне 30—40 мкг.

Гирю-тару 10 мг помещают на левую чашку весов и берут отсчет  $M_1$ . Затем кладут на правую чашку калибруемую гирю 10 мг и снова берут отсчет  $M_2$ . Истинную массу калибруемой гири  $M$  ист. вычисляют по формуле:

$$M_{\text{ист.}} = M_1 - M_2.$$

При калибровании гирь большего достоинства отсчет  $M_i$  представляет собой сумму масс ранее прокалиброванных гирь, находящихся на правой чашке и массы, отсчитанной по оптической шкале. Прокалиброванный набор гирь все время находится в витрине весов.

Весовая комната располагается вблизи лабораторных помещений на первом или цокольном этаже и должна быть обращена окнами на север. Еще лучше, если она вовсе не имеет окон. Для защиты от конвекционных потоков воздуха, в особенности зимой, на окна ставят третьи рамы, не доходящие до верха окон. Между второй и третьей рамой можно помещать слабый электрообогрев. Вблизи весовой комнаты не должны размещаться источники вибраций пола или стен — насосы, механические станки, лифты и пр. Основание, на которое ставят весы (стол, консоль) не должно испытывать вибрации, ощутимые во время взвешивания. Для защиты весов от незначительных сотрясений при их установке используют различные антивибрационные устройства. В практике авторов применяют многослойные прокладки из листового свинца и войлока или стопок бумаги. Эти прокладки располагают в специальных ящиках — «башмаках» — с песком, в которые ставят ножки стола, а также под доской стола и под опорами самих весов. Столы для весов имеют массивные ножки и тяжелую верхнюю доску из дерева или мрамора.

Желательно иметь в весовой комнате кондиционированный по влажности и температуре воздух. В местности с континентальным климатом поддержание относительной влажности воздуха на уровне не ниже 50—60% является обязательным для защиты от возникновения заряда статического электричества на механизме весов и взвешиваемых предметах. Для той же цели рекомендуется покрывать пол и столы весовой комнаты металлизированным линолеумом. Применение пластмассовых покрытий исключается.

Механизм весов и находящиеся возле весов металлические блоки для размещения взвешиваемых предметов (пинцетов, шпателей и др.) должны быть заземлены. На доске стола спереди укрепляют полоску листовой меди или латуни размером 2X40 см также заземленную, для снятия электростатического заряда с рук оператора. Все взвешиваемые предметы перед помещением на чашку весов проводят через обесцвеченное пламя

горелки и затем помещают на блоки возле весов. Время, необходимое для кондиционирования по температуре составляет несколько минут и определяется аналитиком для данных конкретных условий.

Тарировочные склянки и гири, используемые при взвешивании постоянно находятся в витрине весов. Взвешиваемые предметы, тару и гири помещают на чашки весов только с помощью пинцетов с мягкими наконечниками (замша, резина) не оставляющими волокон. Предметы, масса которых неизвестна, например вновь наполненные поглотительные аппараты, предварительно тарируют на грубых весах с точностью до нескольких миллиграммов и затем помещают в весы для точного определения массы. Взвешиваемый предмет всегда помещают на левую, а гири на правую чашку весов.

В начале рабочего дня дверцы весов оставляют открытыми на 15—20 мин для выравнивания климата. В нерабочее время весы рекомендуется постоянно защищать ящиком с застекленными стенками и вынимающейся передней стенкой.

## **Реагенты и вспомогательные материалы**

*Кислород* (из баллона).

*Хлорид кальция*, прокаленный.

*Оксид меди(II)* (проволока), чда (ТУ 6-09-4126—75), прокаленный.

*Ангидрон* (перхлорат магния, безводный), гранулированный, размер гранул 1—2 мм (ТУ 6-09-388—75).

*Аскарит* (гидроксид натрия, препарированный на асбесте), гранулированный (ТУ 6-09-4128—75). Продажный препарат отсеивают от пыли и делят на фракции 2—3 мм и 3—4 мм. Более мелким наполняют поглотительные аппараты, а крупным — трубку для предварительной очистки кислорода.

*Поглотитель для оксидов азота*. Для поглощения оксидов азота, образующихся при пиролитическом сжигании в незначительных количествах, применяют сухой поглотитель, представляющий собой силикагель,



пропитанный насыщенным раствором бихромата калия в концентрированной серной кислоте. Препарат хорошо поглощает оксид азота, изменяя по мере отработки окраску от оранжево-бурой до зеленой. Его готовят из доступных реактивов.

Крупнопористый силикагель, измельченный до размера зерен 0,5—1 мм, дважды кипятят в разбавленном растворе  $\text{HCl}$  (1:1) до получения бесцветных растворов, отмывают кипящей водой до отсутствия  $\text{Cl}^-$  в промывных водах. Затем силикагель сушат в сушильном шкафу 2—3 ч при 100—120 °С, после чего загружают в трубку и сушат при 200 °С в токе сухого кислорода 2 ч. Свежевысушенный еще горячий силикагель переносят в коническую колбу вместимостью 200 мл с пришлифованной пробкой и по каплям прибавляют раствор бихромата калия в 98%-ной серной кислоте, энергично встряхивая содержимое колбы. На 80—90 г силикагеля берут 50 мл раствора. О насыщении силикагеля раствором судят по начинающемуся прилипанию гранул к стенкам колбы. Если раствора внесено слишком много, добавляют сухой силикагель из запасной склянки. Готовый препарат высыпают в заранее приготовленные ампулы порциями, достаточными для одного наполнения поглотительного аппарата, и тотчас же запаивают. В таком виде препарат может храниться неопределенно долгое время. Серную кислоту и силикагель также хранят в запаянных ампулах небольшими порциями.

*Металлическое серебро* в виде сетки, проволоки или фольги служит для поглощения галогенов, оксидов серы и других гетероэлементов в трубке для сжигания. Серебряную сетку применяют и для фиксации слоя посеребренной пемзы в трубке для сжигания. Изделия из серебра могут содержать поверхностные органические загрязнения, внесенные при их изготовлении. Новое серебро перед употреблением необходимо промыть органическим растворителем (например, метиловым спиртом), просушить и прогреть в токе кислорода 30—60 с при 750—800 °С.

*Посеребренная пемза.* Основным показателем качества пемзы служит ее пористость. Один объем гранулированной пемзы должен впитывать равный объем жидкости. По этому признаку пемза не маркируется, и аналитик должен сам оценить ее пригодность. Пемзу с размером зерна 2—3 мм, помещают в фарфоровый тигель, заливают 20%-ным раствором нитрата серебра из расчета 2 мл раствора на 1 г пемзы и оставляют на сутки. Добавляют еще такую же порцию раствора, выпаривают его на электроплитке, сушат в сушильном шкафу при 100—120 °С и прокаливают в муфельной печи 30—40 мин при 800 °С до прекращения выделения оксидов азота. Полученный препарат хорошо поглощает галогены при 425 °С, что ниже точки плавления галогенидов серебра. В этих условиях осажденное серебро расходуется почти полностью, а коррозия стенок кварцевой трубки незначительна.

*Платиновая сетка, проволока или фольга* (99,8— 99,9%, ГОСТ 13498—68) используется в качестве катализатора в зоне доокисления. Масса катализатора приблизительно 1—1,5 г, его периодически очищают от неорганических загрязнений кипячением в разбавленной (1:1) азотной кислоте.

*Золотая сетка, проволока или фольга* предназначены для удержания ртути. Масса одного наполнения гильзы ~1—1,5 г. Золото регенерируют нагреванием в токе газа (тяга, поглощение паров ртути азотной кислотой!). Потеря металла не наблюдается.

*Дробленый кварц* применяют для засыпки навески в контейнере. Отходы производства или осколки изделий из хорошо проплавленного прозрачного кварца (без коррозии) дробят, отсеивают фракции № 1 (1—2 мм) и № 2 (2—3 мм), промывают их водой, заливают раствором HCl (1:1) и оставляют на ночь. Отсасывают кислоту, промывают водой, затем дистиллированной водой до исчезновения хлорид-иона, сушат и прокаливают в токе кислорода при 900—1000 °С. Готовые препараты хранят в таре с пришлифованной крышкой. Протравливать кварц концентрированной щелочью не рекомендуется, так как на протравленной поверхности окисление элементоорганических соединений затруднено.

*Замша.* Куски натуральной замши, один увлажненный (60х60 мм) и два сухих (80х90 мм), используют для вытирания поглотительных аппаратов перед взвешиванием. Замшу увлажняют несколькими каплями воды в конце каждого рабочего дня. Увлажненную и сухую замшу хранят отдельно, в стеклянной таре, закрытой от пыли. Замшу периодически моют водой с несколькими каплями аммиака, ополаскивают дистиллированной водой и сушат на стеклянной палочке.

*Кварцевая вата* служит в качестве фильтра при конденсации возгонов в гильзе и как прокладка, удерживающая слой посеребренной пемзы от рассыпания в трубке для сожжения.

*Стеклянное волокно.* Мягкая ткань, не дающая ломких частиц, применяется в поглотительных аппаратах и в поглотительных трубках для предварительной очистки кислорода в качестве прокладок, предохраняющих от уноса пылевидных частиц током газа, а также от соприкосновения реагентов с органическими смазками и от загрязнения шлифов.

*Хлопковая вата* применяется для тех же целей, когда нет опасности обугливания прокладки.

*Замазка для шлифов.* Замазку готовят сплавлением одной части белого воска с четырьмя частями канифоли.

*Смазка для кранов.* Смазку готовят сплавлением равных частей чистого вазелина и безводного ланолина.

## **Выполнение анализа**

**Сборка и проверка установки.** Установку собирают по схеме, показанной на рис. 15. Если кислород не прожигают, то все части, начиная от источника кислорода, соединяют встык вакуумными трубками. Через осушительную склянку с хлоридом кальция с присоединенным к ней краном точной регулировки газа пропускают несколько литров кислорода со скоростью 50—70 мл/мин. Затем подключают прибор для очистки кислорода U-образные трубки с аскаритом

и ангидроном и также продувают их кислородом. Подготовленную трубку для сжигения присоединяют к установке, ставят печи на место, нагревают их до нужной температуры, устанавливают скорость кислорода 35—40 мл/мин и прокаливают свободную часть трубки подвижной электропечью. Расстояние от конца широкой части трубки до печи должно быть не менее 150 мм. Для защиты пробки и поглотительных аппаратов от излучения печей на оба конца трубки надевают асбестовые шайбы толщиной 5 мм.

Когда трубка прокалена, присоединяют поглотительные аппараты, заключительный аппарат и аспиратор, вводят одну или обе гильзы в трубку, вносят в двух контейнерах по 3—6 мг эталонного вещества (без взвешивания), последовательно сжигают пробы и взвешивают поглотительные аппараты, контейнеры и гильзы на микровесах, после чего установка готова к работе.

Установку проверяют, сжигая навески эталонного вещества. По результатам их анализа вычисляют избыточный привес поглотительных аппаратов для  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  по формуле:  $K_{\text{CO}_2} = B_{\text{CO}_2} - (n_a M_{\text{CO}_2} a / M_{\text{эт}})$ , аналогично для водорода.

где  $K_{\text{CO}_2}$  и  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  — поправки, мг;  $B_{\text{CO}_2}$ ,  $B_{\text{H}_2\text{O}}$  — привес аппаратов;  $n_a$  и  $n_n$  — число атомов углерода и водорода в эталонном веществе;  $M_{\text{CO}_2}$ ,  $M_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $M_{\text{эт}}$  — молекулярная масса  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и эталона;  $a$  — навеска, мг.

Из полученных результатов берут среднее значение как поправку для анализов неизвестных веществ, которую вычитают из привеса аппарата. Расхождение между параллельными результатами должно быть не более 30 мкг для диоксида углерода и 50 мкг для воды. Чаще всего поправка на  $\text{CO}_2$  не превышает 100 мкг, на воду—150 мкг. Потеря массы  $\text{CO}_2$  или  $\text{H}_2\text{O}$  указывает на наличие дефектов в установке, которые необходимо выявить и устранить.

Установку проверяют периодически, не реже одного-двух раз в неделю. Проверка также обязательна после смены наполнения поглотительных аппаратов и при резком изменении атмосферных условий. При анализе N-,

Hal- или S-содержащих веществ необходимо периодически проверять состояние препаратов, поглощающих эти элементы. Для этого при установлении поправок сжигают вещества, содержащие нитрогруппы, галогены или серу, например пикриновую кислоту, хлорбензол, сульфаниловую кислоту и др.

Ежедневно в начале рабочего дня проводят сожжение нескольких миллиграммов чистого вещества без взвешивания про-



Рис. 8. Капилляры стеклянный (а) и кварцевый (б)

бы с присоединенными поглотительными аппаратами и лишь после этого приступают к выполнению анализов.

**Отбор и взвешивание пробы.** Навески твердых веществ и мазей берут в кварцевых контейнерах. При взвешивании контейнер находится на крючках чашки весов. Как правило, для элементоорганических соединений используют длинные контейнеры. Твердые вещества вносят шпателем, мази — с помощью стеклянной палочки, вязкие, каучукоподобные вещества — с помощью кварцевой палочки, которую предварительно взвешивают одновременно с контейнером и затем оставляют в нем вместе с веществом. Навески веществ, разлагающихся бурно, помещают поверх небольшого (5—10 мм) слоя, дробленого кварца, постукиванием рассредоточивают между его частицами, если нужно, насыпают кварц поверх навески, и снова взвешивают. Это взвешивание необходимо для определения массы остатка после сожжения. Гигроскопичные вещества помещают в контейнер с пришлифованной пробкой. Такой способ пригоден лишь для сравнительно малогигроскопичных соединений.

Высококипящие жидкости, обладающие к тому же достаточно низким давлением пара, можно взвешивать, внеся их непосредственно в контейнер.

Контейнер (без пробки) с навеской жидкости должен сохранять постоянную массу в течение нескольких минут. Если летучесть вещества заметна при взвешивании его в открытом контейнере, то его нельзя взвесить точно и в контейнере с пробкой, так как часть воздуха будет вытеснена парами вещества и масса пробы, определенная взвешиванием, окажется меньше действительной. Наилучшим способом является отбор пробы жидкостей в стеклянный или кварцевый капилляр (рис. 8). Просвет оттянутого конца капилляра должен быть равен долям миллиметра.

Расширенную часть, взвешенного капилляра слегка нагревают над небольшим пламенем горелки, затем оттянутый конец опускают в анализируемую жидкость. По мере остывания капилляра жидкость затягивается внутрь. Набрав нужное количество вещества, перегоняют его на дно расширенной части, для чего рукой, которой держат капилляр, слегка постукивают о стол или о другую руку. Оттянутый конец капилляра вытирают снаружи замшей, просушивают, быстро проводя над пламенем горелки, запаивают, помещают на 1—2 мин на блок, затем на крючки чашки весов и взвешивают.

Если навески берут непосредственно перед внесением их в трубку для сжигания, то капилляр можно не запаивать. Даже низкокипящие вещества можно взвешивать в незапаянных капиллярах, если, просвет оттянутого конца равен «0,1 мм, длина его 50—60 мм, а вещество находится на дне расширенной части капилляра. Однако при таком способе работы необходимо проверить стабильность массы капилляра с навеской или величину ее изменения за время, проходящее между отсчетом массы и внесением капилляра в трубку для сжигания (секундомер!), и внести соответствующую поправку к навеске. Удобно работать с кварцевыми капиллярами, которые используют многократно. Серию новых кварцевых капилляров сортируют по диаметру выходного конца, отбирая имеющие более широкое отверстие для навесок нелетучих жидкостей. Каждый капилляр служит для 10—20 сжиганий.

Сожжение органических соединений, не содержащих гетероэлементы, проводят в одном и том же капилляре без его дополнительного прокаливания. После сожжения элементоорганических соединений, продукты разложения которых корродируют кварц, капилляр вытирают замшей и прокаливают на шумящем пламени горелки. Срок его службы уменьшается вдвое.

При затягивании летучих веществ щ нагретый капилляр может произойти выброс жидкости. Этого можно избежать, если затянуть вещество на дно капилляра, погрузив его конец в жидкость и прикоснувшись к нагретой расширенной части кусочком сухого льда. Об отборе проб легколетучих веществ, а также веществ, находящихся при комнатной температуре в газообразном состоянии.

Навески однотипных устойчивых веществ можно брать заранее, например в начале рабочего дня, пока установка еще не готова к работе. Контейнеры с навесками или запаянные капилляры хранят на блоках под крышками или в других удобных сосудах. Длительное (сутки и более) хранение навесок не рекомендуется во избежание необратимых изменений вещества, например полимеризации жидкости в капилляре. Учитывая, что часто приходится анализировать впервые полученные органические соединения, свойства которых еще полностью не изучены, наилучшим способом работы следует признать отбор и взвешивание пробы непосредственно перед выполнением анализа.

При анализе соединений, гигроскопичных, легко окисляющихся или даже воспламеняющихся на воздухе, нередко лишь анализ первых навесок дает удовлетворительные результаты, если сосуд с веществом открывают на воздухе. К таким неустойчивым веществам относятся многие триалкильные производные алюминия, бора, висмута, сурьмы, и других элементов, а также триалкенилфосфины, эфиры диалкилфосфинистых кислот и другие соединения. При анализе этих веществ особенно

желательно одновременное определение нескольких элементов из одной навески и прежде всего определение углерода, водорода и гетероэлемента, остающегося после сжигания в виде оксида. Если в процессе сжигания не образуются летучие галогениды, то можно определять и четвертый элемент — галоген (хлор, бром или йод).

Основная трудность при анализе подобных веществ заключается в необходимости отбора пробы и взвешивания навески в атмосфере инертного газа. Инертный газ — азот или аргон (из баллона) — очищают от кислорода и воды, пропуская его сначала над восстановленной медью, а затем над сажей, накаливаемой до  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , над оксидом меди(II) при  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  и, наконец, через аскарит и ангидрон.

Для отбора пробы твердых веществ служит перчаточный бокс (рис. 9), снабженный двумя штуцерами — входным и выходным, — соединенными соответственно с системой подачи очищенного газа и с водоструйным насосом. Перед началом работы бокс откачивают и наполняют газом, оставляя его под небольшим давлением. В бокс помещают предварительно оттарированный контейнер с пробкой, сосуд с веществом, блок с выемкой, шпатель, воронку, входящую в контейнер, пинцет, кусок замши, проволоку для проталкивания вещества через воронку, бюкс с кварцем и металлический стакан для вспомогательных предметов. Затем бокс откачивают до раздувания перчаток, наполняют газом до опадения их и оставляют под давлением. Открывают сосуд с веществом, отбирают вещество шпателем, вносят его через воронку в контейнер, закрывают сосуд, вынимают воронку из контейнера и закрывают его пробкой. После этого открывают бокс и взвешивают контейнер. Если по ходу анализа нужно засыпать навеску кварцем, то всю процедуру повторяют. Общее время, затрачиваемое на отбор каждой навески, — 20—25 мин. Взвешиваемые предметы, находящиеся в боксе, берут с помощью замши или пинцетом.

Пробу жидкого неустойчивого вещества наиболее целесообразно отбирать непосредственно из приемника, в который оно перегоняется. Это можно



делать либо во время перегонки, либо сразу после ее окончания, когда инертный газ продолжает проходить через приемник. Однако в условиях работы аналитической лаборатории такой способ далеко не всегда возможен. Поэтому аналитику необходимо иметь прибор для отбора жидких проб.

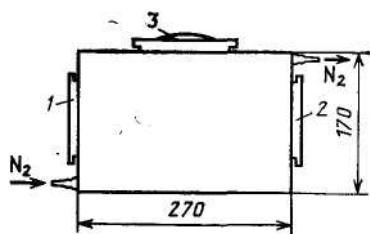
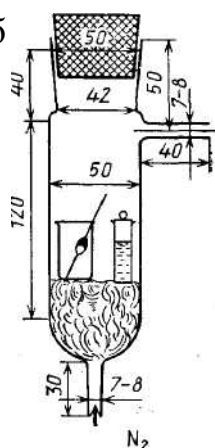


Рис. 9 Перчаточный бокс из оргстекла для отбора проб в сухой инертной атмосфере: 1—2 — штуцера для крепления резиновых перчаток

Рис. 10. Прибор для отбора проб веществ в сухой инертной атмосфере



жидких

*Атати*

продуваемый сухим очищенным от следов кислорода инертным газом. Ниже описан простой прибор, предложенный Шевелевой. В качестве инертного газа используют аргон, работать с которым удобнее, чем с азотом, вследствие его высокой молекулярной массы. Навеску вещества берут в капилляр. Анализ некоторых веществ осложнен тем, что капилляр с навеской нельзя запаивать, так как при этом происходит частичное раз-

ложение вещества, что заметно по появлению налетов оксида и угля на стенках оттянутой части капилляра. В таких случаях пробу вещества взвешивают в открытом капилляре непосредственно перед сожжением. Если навеска защищена от воздуха слоем инертного газа около 20 мм в оттянутой части капилляра, то масса его практически не меняется в течение тех нескольких минут, которые требуются для взвешивания и помещения навески в трубку для сожжения. Кварцевые капилляры имеют преимущества перед стеклянными: они не приплавляются к стенкам контейнера, их можно использовать многократно, сильнее нагревать и быстрее охлаждать, чем стеклянные, что ускоряет и облегчает взятие навески. Если свойства вещества позволяют запаивать капилляр, то можно брать серию навесок в стеклянные капилляры и хранить их для последующих анализов. Однако если вещество при хранении полимеризуется, то выжечь его из капилляра часто бывает невозможно.

Прибор для отбора проб (рис. 10) представляет собой цилиндрический сосуд, в котором размещают сосуд с веществом и стакан для капилляров. Перед началом работы прибор, закрытый пробкой, продувают газом 20 мин со скоростью 50 мл/мин. Несколько капилляров вытирают замшей, проводят через пламя и охлаждают на блоке около весов. При взвешивании контейнер с дробленым кварцем (слой 50 мм) помещают на крючки чашки весов, а капилляр кладут на чашку. Массу тары записывают.. При втором взвешивании пользуются теми же разновесками. Открывают прибор, переворачивают пробку широкой стороной вниз и прикрывают отверстие, оставляя щель достаточной ширины для выполнения всех операций с капилляром. Внутри прибора манипулируют двумя пинцетами.

Скорость газа увеличивают до 100 мл/мин. Взвешенный капилляр нагревают над пламенем и тотчас же вносят в прибор для заполнения инертным газом, которое можно ускорить, прикоснувшись к нагретой расширенной части кусочком сухого льда. Открывают сосуд с веществом, вынимают капилляр из прибора, снова нагревают его и опускают конец в

анализируемую жидкость. Набрав нужное количество вещества, капилляр поднимают над жидкостью и прикасаются кусочком сухого льда к расширенной части, чтобы глубже затянуть вещество и газ. Конец тщательно вытирают замшей, помещают капилляр на 1 мин на блок, вносят в контейнер с кварцем открытым концом, обращенным к дну, и взвешивают. Можно брать сразу несколько навесок в запаянных капиллярах, различая их по длине ручки. При этом взвешивают только капилляр, а тарирование запаянного капилляра вместе с контейнером, необходимое для определения остатка, выполняют непосредственно перед сожжением.

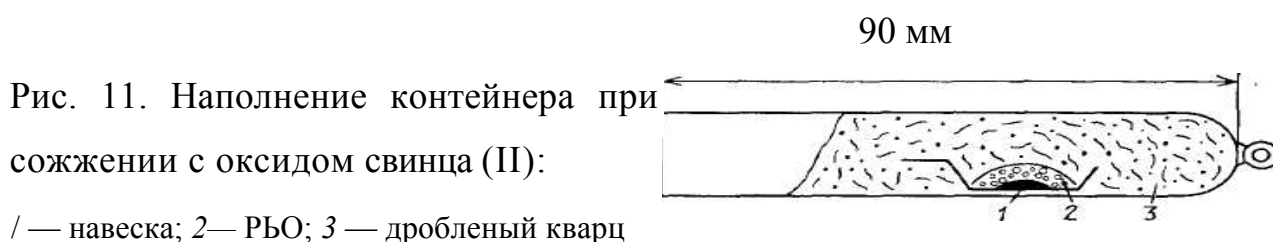
Описанные способы отбора пробы твердых и жидких веществ применимы для весьма неустойчивых соединений и позволяют определять в них С, Н и гетероэлементы с обычной для элементного анализа правильностью.

**Сожжение.** В трубку для сожжения, нагретую печами 7 и 9 (см. рис. 2) и закрытую заключительным аппаратом, помещают гильзу и контейнер с навеской (введенный в гильзу приблизительно на 30 мм), закрывают трубку, открывают шлиф заключительного аппарата и продувают систему кислородом 1—2 мин. Присоединяют поглотительные аппараты и проверяют скорость кислорода по форме струи воды, вытекающей из аспиратора. Затем ставят разъемную печь 6 на трубку так, чтобы она закрывала открытый конец контейнера на 10—15 мм, и начинают постепенно надвигать ее на контейнер, наблюдая за изменением вещества. Сожжение надо проводить так, чтобы видимое горение (языки пламени) или обугливание вещества происходило в пределах контейнера. Скорость горения регулируют, задерживая движение печи «ли даже отодвигая ее назад (но не дальше начального положения!), если языки пламени или масса накалившихся частиц движутся к выходу из контейнера.

При анализе веществ, разлагающихся без видимых признаков, критерием скорости сожжения служит быстрота исчезновения навески. Продолжительность сожжения навески 4—8 мг твердого органического соединения колеблется от 10 до 30 мин. При анализе нестойких или

летучих веществ можно пренебречь продуванием трубки после внесения навески. В этом случае взвешенные поглотительные аппараты присоединяют к установке и оставляют их -под давлением кислорода на время взятия навески. Сожжение начинают сразу после внесения контейнера с навеской в трубку. В тех же условиях устанавливают поправки.

Сожжение жидкостей часто осложняется вспышкой вещества, растекающегося после выхода из капилляра по его поверхности по направлению к печи. Кроме того, стеклянный капилляр приплавляется к стенкам контейнера, вызывая преждевременную порчу последнего. Оба эти явления можно устранить.



В контейнер насыпают слой дробленого кварца длиной 10—15 мм, распределяют его постукиванием на  $\frac{2}{3}$  длины и помещают капилляр с навеской, отломив от него ручку, на слой кварца. Выходящая из капилляра жидкость, смачивая гранулы кварца, остается у дна контейнера, и сожжение можно проводить так же, как и при анализе твердых веществ.

Если вещество летуче и навеска находится в запаянном капилляре, его берут пинцетом, ломают запаянный конец, упираясь им в дно контейнера, тут же вносят контейнер в трубку для сожжения и ставят подвижную печь на место. То места трубки, где находится навеска, заранее охлаждают компрессом из льда или, если необходимо, из сухого льда. Смотря по летучести вещества, охлаждение удаляют сразу или постепенно.

После окончания сожжения возвращают электропечь 6 в исходное положение, через 1—2 мин снимают печи 6 и 7 (см. рис. 2), дают контейнеру и гильзе остыть в токе кислорода 10 мин. Затем удаляют поглотительные аппараты, контейнер и гильзу из установки и приступают к их взвешиванию.

При сожжении с оксидом свинца (II) навеску, взятую в платиновой лодочке, засыпают РЬО (100 мг) так, чтобы реагент покрыл вещество. Поверх насыпают дробленый кварц (фракция № Г), лодочку вносят в контейнер на слой кварца (фракция № 2) длиной около 10 мм и наполняют контейнер кварцем на  $\frac{2}{3}$  или для бурно разлагающихся веществ на  $\frac{3}{4}$  (рис. 28). Заполненный контейнер взвешивают, вносят в трубку и начинают сожжение. После сожжения навески лодочку прокаливают электропечью 6 2 раза по 2—3 мин, отодвигая печь на 2 мин к зоне доокисления и надвигая вновь. Далее приступают к взвешиванию поглотительных аппаратов и контейнера. После каждого опыта лодочку очищают, погружая ее в  $\text{HNO}_3$  (1 : 1). Контейнер протирают сухим ватным тампоном и прокаливают. Если необходимо, моют теплым 1%-ным раствором NaOH, затем водой, сушат и прокаливают.

**Взвешивание поглотительных аппаратов** — это наиболее ответственная операция при определении углерода и водорода. Поэтому всем факторам, которые могут привести к ошибкам, следует уделять особое внимание. Тарой для поглотительных аппаратов служат стеклянные сосуды, наполненные кусочками битого стекла.

Перед каждым взвешиванием аппараты очищают от пыли и возможных случайных загрязнений. Внутреннюю поверхность отводных трубок протирают ватным тампоном на зазубренной проволоке, который должен туго входить в отверстие. Тампон выводят вращательным движением. Потом вытирают поверхность аппарата сначала влажной, а затем сухой замшей легким вращательным движением от середины аппарата к его концам до ощущения свободного скольжения. После очистки аппарат берут пинцетом с

мягкими наконечниками, дважды проводят через шумящее пламя газовой горелки для снятия электростатического заряда, помещают на подставку (см. рис. 7), переносят к весам и кладут на заземленный латунный блок (см. рис. 6). Время, необходимое для кондиционирования аппаратов у весов, аналитик определяет в зависимости от конкретных условий работы. Оно должно быть строго постоянным для каждой серии опытов.

Обычно аппараты начинают взвешивать на 6-й или на 9-й минуте после снятия заряда (секундомер!), а интервал между взвешиванием первого и второго аппарата составляет 3—5 мин (для начинающего — он может быть увеличен). Первым взвешивают аппарат с ангидроном. Аппараты взвешивают наполненными кислородом, так как капиллярные сужения в отводных трубках настолько затрудняют замену кислорода воздухом, что при правильно выбранном режиме взвешивания наблюдается хорошее постоянство массы и два следующих один за другим отсчета массы совпадают. В нерабочее время аппараты оставляют присоединенными к установке под давлением кислорода или закрывают короткими резиновыми трубками, закрытыми стеклянными палочками. В начале каждого рабочего дня аппараты тарируют, добавляя в тару кусочки стекла, чтобы отсчет массы аппарата лежал вблизи нулевого деления оптической шкалы или шкалы рейтера весов. При определении привеса пользуются только прокалиброванными разновесками.

Длительные перерывы в работе (более нескольких дней) неблагоприятны для аппаратов. На время взвешивания аппарат для поглощения оксидов азота присоединяют к установке или закрывают затычками. Гильзы и контейнер с остатком взвешивают после аппаратов.

Взвешивание гильзы и контейнера. После извлечения из трубки гильзу и контейнер проводят через пламя горелки для снятия электростатического заряда, помещают на блок возле весов и взвешивают после поглотительных аппаратов. Гильзу взвешивают первой. Если остаток гигроскопичен,

контейнер тотчас же после извлечения из трубки закрывают пробкой и взвешивают наполненным кислородом .

#### 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 гетероэлементов и их соединений, представляющих обширные классы в элементоорганической химии или имеющих отчетливо выраженные специфические свойства.

**Алюминий.** Взвешиваемая форма —  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 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 сжигании 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 сжигание.

Алюмосилоксаны сжигают с добавкой оксида свинца к навеске. Оксид алюминия очень гигроскопичен, поэтому контейнер с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  после удаления из трубки сразу закрывают пробкой и взвешивают наполненным кислородом.,

Поправку на разницу в массе контейнера, заполненного кислородом или воздухом, устанавливают для каждого контейнера заранее.

Предварительно оттарированный контейнер с кварцем прокаливают в кислороде, охлаждают в трубке и взвешивают закрытым пробкой. Затем пробку вынимают, кладут на чашку весов и периодическим взвешиванием контейнера через каждые 5 мин определяют время, необходимое для обмена кислорода на воздух (10—15 мин). Масса уменьшается на 50—200 мкг. При расчете содержания алюминия поправку вычитают из привеса контейнера. Эта трудоемкая процедура оправдывает себя при одновременном определении С, Н и Al, например, в триметил- или триэтилалюминии и других подобных веществах.

**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.

Мета-изомеры карборанов, производные, содержащие гетероатом при боре (фосфор, мышьяк и др.), и полимеры с карборановыми звеньями, как правило, надо сжигать с добавкой оксида свинца(II) к навеске. Часто борорганические соединения горят с разбрасыванием частиц. Тогда навеску рассредоточивают в дробленном кварце и поверх добавляют кварц до  $2/3$  объема контейнера.

Образование расплавов  $B_2O_3$  с кварцем уменьшает гигроскопичность остатка и сводит к минимуму вероятность образования ортоборной кислоты, летучей с парами воды. Опыт показывает, что эти две ошибки компенсируются и бор можно определять без внесения поправок на летучесть или гигроскопичность борного ангидрида. Оксид бора растворяет многие



летучие оксиды гетероэлементов, например рения. В таких случаях прибегают к расчету их содержания по сумме привесов гильзы и контейнера (см. определение рения). Возможно одновременное определение C, H, B, Hal или S. При анализе полигалогенсодержащих веществ, почти не содержащих водорода, добавляют навеску вещества, богатого водородом и разлагающегося (испаряющегося) в условиях, близких к таковым для анализируемой пробы. Таким способом удастся полностью гидролизовать связь гетероэлемент — галоген и определить все четыре элемента. Например, карборан  $C_2HB_{10}C_{11}$  анализируют с добавкой пальмитиновой кислоты или гексана.

Во многих производных карборанов присутствуют гетероэлементы, образующие при сжигании нелетучие оксиды. В этих случаях содержание бора и второго гетероэлемента можно определить расчетным путем. Этот прием приложим также и к другим подобным сочетаниям гетероэлементов. Одновременно с углеродом, водородом и бором можно определять следующие сочетания элементов:

при раздельном поглощении всех определяемых элементов — C, H, B Hal (Cl, Br или I); C, H, B, Hal, Hg; C, H, B, Hal-, Hg, OS; C, H, B, S;

при совместном поглощении гетероэлементов в контейнере (расчет) — C, H, B, As; C, H, B, Fe; C, H, B, Ge; C, H, B, P; C, H, B, Sn;

при частичном поглощении одного оксида другим (расчет) — C, H, B, Re; C, H, B, Ge, Re.

Пример. Определение бора и железа x (в %) по привесу суммы масс их оксидов при соотношении атомов B: Fe = 10 : 1:

$$x = F \cdot 100b/a,$$

где b - привес контейнера (в мг), соответствующий сумме масс оксидов  $B_2O_3$  и  $Fe_2O_3$  при заданном соотношении атомов бора и железа; a- навеска, мг;

$$F_B = 10 M_B \setminus 5M_{B_2O_3} + 1/2 M_{Fe_2O_3}$$

$$F_{Fe} = M_{Fe} \setminus 5M_{B_2O_3} + 1/2 M_{Fe_2O_3}$$

**Галогены (хлор, бром, иод)..** Взвешиваемая форма — Cl, Br, I. Свободный галоген и галогеноводород, получающиеся при сжигании, поглощают в гильзе металлическим серебром при 550—600 °С или посеребренной пемзой при 400— 450°С. При наличии гильзы присутствие платинового контакта излишне, так как освобождение газов сжигания от  $\text{HNaI}$  и  $\text{NaI}_2$ , ингибирующих окисление углерода до  $\text{CO}_2$ , происходит до их поступления в зону доокисления. Степень использования металлического серебра 50%. Повторное наполнение гильзы невозможно вследствие коррозии кварца расплавленным галогенидом серебра. Серебро, осажденное на пемзе, используют почти на 100%, а гильзу можно перенаполнять, так как температура поглощения галогенов посеребренной пемзой лежит ниже точки плавления  $\text{AgNaI}$ .

Галогены являются частыми спутниками гетероэлементов в органических соединениях, и поэтому вопрос об образовании галогенидов гетероэлементов в процессе разложения элементоорганических соединений представляет значительный интерес. Летучесть галогенидов может создать помехи при определении углерода, водорода или галогена и быть причиной потерь гетероэлемента. В условиях сухого окисления газообразным кислородом разрыв связей гетероэлемент — галоген более характерен, чем их образование. Наличие постоянного избытка одного из реагентов (кислорода) и непрерывное удаление из сферы реакции газообразных веществ создают благоприятные условия для превращения гетероэлементов в оксиды. Для органических соединений многих гетероэлементов даже при наличии в веществе связи гетероэлемент — галоген последний полностью уходит из зоны разложения в газообразной форме. Это открывает путь к отдельному поглощению углерода, водорода, галогена и гетероэлемента и их одновременному определению. Экспериментально установлено, что большинство гетероэлементов галогенидов не образует.

Образование летучего галогенида гетерозлемента, не поглощаемого серебром, наблюдается для некоторых полигалогени-рованных соединений, например, для полихлоркарборанов и германов, содержащих мало водорода или вовсе лишенных его, а также для органических соединений таллия, мышьяка, сурьмы, висмута, содержащих галоген, и, возможно для некоторых других элементов. Иногда и в этих случаях можно избежать образования летучего галогенида с помощью введения в зону разложения различных вспомогательных реагентов доноров активных водородсодержащих частиц.

Насколько важно разделение галогена и бора при анализе полихлоркарборанов, показывает спор двух ученых Шредера и Захаркина (1968 г.) о том, является ли впервые синтезированное соединение ундека- или декахлор-о-карбораном. Этот спор был разрешен в пользу последней формулы. Среди доказательств, подтвердивших окончательный вывод, немалую роль играли безупречные данные определения всех элементов — углерода, бора и хлора, полученные с помощью экспресс-гравиметрии после сухого сжигания в кислороде. Полный разрыв связей бор — хлор был достигнут введением в зону разложения пальмитиновой кислоты, которая испаряется с разложением почти при той же температуре, что и карборан. Другим примером эффекта соответствия физических свойств объекта анализа и добавки является количественное разрушение связей  $C-C1$  и  $Ge-C1$ , достигнутое при сжигании с добавкой воды или гексана полностью хлорированного органогермана  $CCl_3GeCl_3$ , кипящего вблизи  $100\text{ }^{\circ}C$ . Для (всех трех элементов получены удовлетворительные результаты .

Возможность разрушения связи металл — галоген (хлор, бром, или иод) при сухом окислении газообразным кислородом установлена для галогенсодержащих органических соединений всех металлов группы платины. При сжигании соединений осмия вместе с галогеном в газовую фазу переходит летучий оксид осмия (VIII), который не реагирует с нагретым

металлическим серебром. Галоген и осмий поглощают отдельно и определяют вместе с углеродом и водородом.

В процессе разложения галогенсодержащих органических соединений мышьяка, сурьмы, таллия и висмута выделить галогены описанными выше способами не удалось. Для устранения образования летучих галогенидов этих гетероэлементов рекомендуется связывать гетероэлементы вспомогательным реагентом непосредственно в зоне разложения. При этом галоген также связывается частично или полностью. В качестве таких реагентов можно применять оксид свинца (II), оксид магния и др.

В присутствии оксида свинца, вероятно, образуются соответствующие арсенаты, антимонаты и другие солеобразные соединения. Хлор не всегда количественно связывается свинцом, однако в некоторых случаях, в присутствии избытка оксида свинца, образуются сложные соединения галогенида и оксида свинца менее летучие, чем  $PbCl_2$ . Например, при сжигании с оксидом свинца комплекса мышьякорганического соединения с хлорной ртутью мышьяк и хлор были удержаны в зоне разложения, а ртуть количественно испарилась и была сконденсирована вне реакционной зоны в гильзе с золотом.

В том случае, когда галоген лишь частично уходит из зоны окисления и поглощается серебром в гильзе, его содержание можно определить расчетным путем по привесам гильзы и контейнера. Если органическая молекула координационно связана с галогенидом металла, последний в соответствии со своими физическими свойствами либо разлагается, либо отщепляется без разложения и в ЭТОМ случае может исказить результаты анализа. Такое явление характерно, например, для координационно-связанного хлорида железа (111).

**Железо.** Взвешиваемая форма —  $Fe_2O_3$ . При анализе производных ферроцена, карбонилов железа,  $\pi$ -аллильных комплексов, последних и их ароматических производных и других соединений, а также разнообразных элементоорганических соединений других типов, содержащих железо

наряду с другими гетероэлементами (фосфором, бором, германием, оловом и др.). Окислительное разрушение органической части молекулы и образование оксида железа(III) происходит при температурах, не превышающих обычные для элементного анализа, 900—950 °С. Большей частью оксид железа имеет яркий красновато-коричневый цвет, но иногда получается компактный остаток черного цвета.

Если в соединении присутствует галоген (хлор, бром или йод), могут быть определены все четыре элемента — С, Н, Fe и Hal — независимо от того, связан ли галоген с органическим радикалом или с железом. Однако, когда анализируют вещества, в которых содержится хлорид железа, координационносвязанный с органическим веществом (например, «соединения внедрения» графита с хлоридами переходных металлов), то  $\text{FeCl}_3$  разлагается лишь частично, а большая часть его улетучивается из зоны разложения и загрязняет аппаратуру. В подобных веществах определение гетероэлемента одновременно с С и Н невозможно.

В присутствии в веществе второго гетероэлемента, образующего нелетучий оксид, полученная зола содержит сумму оксидов гетероэлементов. В присутствии галогена (или серы) и ртути все пять элементов — С, Н, Fe, Hal (или S) и Hg — определяют в результате сжигания одной навески.

**Кадмий.** Взвешиваемая форма —  $\text{CdO}$ . При сжигании 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 —  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Кобальт как и никель, относится к элементам, определение которых по массе оксидов до недавнего времени считалось невозможным. Ингрэм причисляет их к типичным элементам, определяемым в виде металла после восстановления полученного оксида водородом. В руководстве Прегля — Рота указывается на неприемлемость определения кобальта и никеля в виде оксидов вследствие

неопределенности состава последних. 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. Это предположение подтверждено определением углерода, водорода и кобальта в производных кобальтацена и других соединениях. Рентгенофазовый анализ остатка однозначно показал, что основной фазой является  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Установлено, что в органических соединениях кобальта можно определять четыре элемента — углерод, водород, кобальт и галоген или серу — в одной навеске. Как уже упоминалось, галогениды металлов группы железа, координационно-связанные с органической молекулой или адсорбированные на органическом материале, не разлагаются при сжигании навески и в подобных веществах определение гетероэлемента одновременно с углеродом и водородом невозможно.

**Кремний.** Взвешиваемая форма —  $\text{SiO}_2$ . Анализируемые кремнийорганические соединения отличаются большим разнообразием состава и свойств. Силаны, силоксаны, силазаны 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. Сожжение в слое чистого асбеста применимо для многих типов кремнийорганических

соединений, например для силанов, включая хлорсиланы, силоксанов, в том числе и полисилоксанов линейной структуры. Эти полимеры при термическом разложении деполимеризуются с выделением легкоокисляющихся мономеров. Полиорганосилоксаны лестничной и циклолинейной структуры, а также полисилоксаны, содержащие другие гетероэлементы, например бор в виде карборановых фрагментов, или металлы, необходимо сжигать в присутствии окислителя оксида свинца(II). Кроме строения вещества имеет значение степень его измельчения. Порошки сгорают легче, чем гранулы, волокна или каучукоподобные вещества.

**Приготовление асбеста.** Асбестовый фильтр готовят из асбестового шнура. Асбест Гутча непригоден для этих целей, так как при обработке он теряет волокнистую структуру. Шнур толщиной 3—5 мм разрезают на куски длиной 15 - 20 см, отмывают теплой водой от механических загрязнений, отжимают, помещают в круглодонную колбу вместимостью 1 — 1,5 л, заливают разбавленным раствором HCl (1:3) и погружают колбу в кипящую водяную баню на 1—2 ч. Кислоту сменяют трижды, после чего оставляют асбест в кислоте на ночь и промывают горячей водой сначала в колбе декантацией, а затем на воронке Бюхнера до исчезновения ионов хлора в промывных водах. Промытый и отжатый асбест сушат в сушильном шкафу при 105 °C и прокаливают в трубке диаметром 20 мм в токе кислорода для удаления органических примесей и уничтожения гигроскопичности.

Установка для прокаливания состоит из источника кислорода, обычной очистной системы, кварцевой трубки и трубчатой электропечи длиной 200 мм, нагрев которой регулируют с помощью ЛАТРа в пределах от 25 до 1250°C. Предварительно определяют длину плато печи, которое может быть нагрето до 1200—1250 °C, и отмечают, какой температуре печи соответствует каждое деление ЛАТРа. Асбест помещают рыхлым слоем по длине рабочего плато печи. Удобно иметь в трубке кварцевую перегородку, удерживающую

асбест в нужном положении. Устанавливают скорость кислорода 50—70 мл/мин, продувают трубку 30 мин, затем включают нагрев печи и в течение 30—35 мин равномерно поднимают температуру до 500 °С, передвигая стрелку ЛАТРа каждые 5 мин на равный интервал. При более быстром нагреве печи наблюдается образование черных полос в слое асбеста. Такой асбест непригоден для анализа. От 500 до 900 °С температуру повышают в течение 45—50 мин. При 900 °С асбест прокаливают 1,5 ч. Затем той же печью прокаливают каждый конец слоя асбеста по 30 мин. Осторожно продвигая трубку в печь, сжигают бурые налеты продуктов разложения органических загрязнений сначала у входа в печь, а потом у выхода из печи, одновременно удаляя сконденсировавшуюся в конце воду. Затем печь надвигают на асбест, в течение 15 мин доводят нагрев до 1200—1250 °С и прокаливают 1,5 ч. Охлажденный в токе кислорода асбест хранят в склянке с пришлифованной пробкой. Прокаливание одной порции продолжается 6 ч. Полученного количества хватает на 200—250 анализов.

**Проверка асбеста.** Каждую вновь приготовленную порцию асбеста проверяют на постоянство массы, взвешивая контейнер, наполненный асбестом, до и после сжигания вещества, не содержащего кремний, и на гигроскопичность, оставив контейнер с асбестом на весах и отмечая изменение массы через равные промежутки времени (секундомер!). Требуемое постоянство массы контейнера— $\pm 15$  мкг. Среднее допустимое увеличение массы за 1 мин — 2—3 мкг.

**Отбор пробы.** Для отбора пробы твердого вещества в контейнер с асбестом помещают кварцевую палочку длиной 100 мм, толщиной 2 мм и тарируют. Затем контейнер кладут на блок, прижимают палочкой асбест и вносят шпателем вещество в образовавшийся канал. Держа контейнер вертикально, постукиванием сбрасывают вещество вниз, одновременно закрывая канал, после чего взвешивают.



Пробу жидкого вещества берут в капилляр, который предварительно тарируют вместе с контейнером, положив их на крючки чашки весов рядом. Набрав в капилляр жидкость, вводят его в контейнер и снова взвешивают.

При отборе проб вязких веществ вместо капилляра тарируют палочку, отбирают ею вещество, вставляют в контейнер» и взвешивают.

**Взвешивание остатка.** При серийных анализах твердых кремнийорганических соединений конечная масса контейнера с остатком является исходной для следующей навески.. После анализа жидких или вязких веществ вслед за определением массы остатка удаляют из контейнера капилляр или палочку, тарируют его вновь и берут следующую навеску. Благодаря ничтожной гигроскопичности асбеста такой способ работы не приводит к ощутимым погрешностям. Рекомендуется работать с двумя контейнерами. В начале рабочего дня в трубку для сожжения помещают, не взвешивая, два контейнера с асбестом и небольшим количеством чистого вещества в каждом. Присоединяют поглотительные аппараты и проводят последовательно сожжение вещества сначала в ближайшем к зоне доокисления контейнере (№1), а затем в контейнере № 2. По охлаждении удаляют из трубки только контейнер № 2, взвешивают его и берут навеску. Вынимают из трубки контейнер № 1, вносят контейнер № 2 (в рабочее положение), а контейнер № 1 вдвигают в трубку, оставляя его около пробки, и начинают сожжение. После сожжения удаляют из трубки только контейнер № 1.

После каждого сожжения определяют С и Н для только что сожженной навески, а взвешивание остатка проводят с отставанием на один рабочий цикл. К взвешиванию поглотительных аппаратов приступают тотчас же после окончания сожжения. При таком порядке операций экономят приблизительно 1 ч рабочего времени ежедневно. Поправки на  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  устанавливают по двум сожжениям эталонного вещества, проведенным в разных контейнерах. Как правило, они хорошо воспроизводятся. В конце

дня оба контейнера помещают в трубку. С каждым наполнением контейнера работают неделю.

**Марганец.** Взвешиваемая форма —  $Mn_7O_{10}$ . Поведение марганца при сжигании было изучено на циклопентадипильных производных его карбониллов. Оказалось, что при окислении в платиновой лодочке получается преимущественно кубическая  $Mn_2O_3$ , в то время как при окислении в кварцевом контейнере состав остатка с наибольшей вероятностью должен быть отнесен к силикату  $MnyO_{10}-SiO_2$ . В этом случае, по-видимому, протекает реакция образования силиката гетероэлемента при температуре более низкой, чем температура плавления диоксида кремния или оксидов марганца. Образование силикатов наблюдается при термическом разложении органических соединений щелочных и щелочноземельных металлов, марганца, таллия, кадмия и других элементов.

**Таблица 4. Состав остатка при сжигании органических соединений марганца в зависимости от элементного состава вещества (условия сжигания —  $900^\circ\text{C}$ ,  $O_2$ , дробленый кварц)**

Элементный состав	Соотношение числа	Аналитическая форма	Цвет остатка	Элементы, деляемые
C, H, O, Mn*	—	$Mn_2O_3 + Mn_3O_4$ (следы)	Бурый Бурый	C, H C, H, Mn
C, H, O, P, Mn	Mn: P < 1 : 1	$MnO-(P_2O_5)^{\wedge}$	Бесцветный	C, H, Mn, (Mn и P четным
C, H, O, P, Mn	Mn: P > 3 : 1	$MnO-(P_2O_5)^{*} +$ $+ Mn_7O_{10}-SiO_2$	Бурый	C, H
C, H, O, Ge, Mn	Mn: Ge < 1 : 1	$MnO-(GeO_2)_b$	Бесцветный	C, H, (Mn и Ge четным
*условия сжигания — $900^\circ\text{C}$ , $O_2$ , Pt				

Разложение органических соединений марганца, содержащих второй гетероэлемент, например фосфор, в виде фенилфосфиновых или фенилоксифосфиновых лигандов или германий в виде фенильных и других производных германов, сопровождается взаимодействием по кислотно-основному механизму. В этом случае марганец переходит в двухвалентное состояние и, вероятно, образует солеобразные соединения с оксидами фосфора или германия типа  $Mn(P_2O_5)_x$  и  $MnO.(GeO_2)_x$  (табл. 4). Подтверждением этому служит исчезновение характерной бурой окраски оксидов марганца высшей валентности и совпадение с вычисленным содержанием марганца, рассчитанного из массы остатка, принятой за сумму оксидов  $Mn(II)$  и второго гетероэлемента. Хорошее совпадение расчетных данных с вычисленными указывает на наличие стехиометрических соотношений реагирующих веществ. Интересно, что при соотношении числа атомов  $Mn:P$  как 3:1 фосфора не хватает для связывания всего марганца в виде фосфата. Полученный остаток окрашен в бурый цвет и по массе соответствует смеси пирофосфата марганца (II) и его силиката.

### 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  $OsO_4$ . Любой из металлов этой группы можно определить одновременно с галогенами (хлором, бромом или иодом) и ртутью. При одновременном присутствии хлора и серы их поглощают в гильзе с серебром при 750 °C.

Привес гильзы рассчитывают как сумму масс  $\text{Cl}$  и  $\text{SO}_4$  в соотношениях, соответствующих числу атомов хлора и серы в молекуле анализируемого вещества. Соединения, включающие сочетание осмия и серы, не анализировались.

Описываемые методы применимы для анализа сэндвичевых соединений иридия, осмия и рутения, олефиновых  $\pi$ -комплексов палладия и платины, комплексов металла с различными органическими лигандами — аминами, оксимами, хинонами, нафтолами, тиазолами, имидазолами и др., а также для анализа неорганических соединений платиновых металлов. Например, в комплексных соединениях галогенидов металлов с аммиаком можно одновременно определять металл и галоген.

**Иридий.** Взвешиваемая форма металлический иридий, неопределенность данных о составе и температурных границах существования оксидов иридия исключает возможность их использования в качестве аналитических форм для определения этого элемента. При пиролитическом сожжении в кислороде соединений иридия при  $900\text{--}1200^\circ\text{C}$  и восстановлении водородом остатка при  $650^\circ\text{C}$  авторы не наблюдали упоминаемой в литературе летучести иридия. Показана возможность одновременного определения углерода, водорода, галогена, ртути и иридия. В случае совместного присутствия галогена и серы их поглощают серебром при  $750^\circ\text{C}$  и определяют расчетным путем по привесу гильзы. Сожжение проводят как обычно. По окончании сожжения остывший контейнер с остатком переносят в трубку с боковым вводом газа, соединенную с источниками азота и водорода (баллоны), снабженными вентилями тонкой регулировки. Конец трубки соединяют гибким шлангом со стеклянным наконечником, опущенным в воду. Систему продувают водородом ( $30\text{--}40$  мл/мин) в течение 5 мин. Затем ставят на трубку разъемную печь длиной  $100$  мм, нагретую до  $650^\circ\text{C}$ , и постепенно надвигают ее на контейнер со стороны его открытого конца, пока остаток не окажется в середине

накаленной зоны. Через 3 мин выключают ток водорода и еще 3 мин вытесняют его азотом, чтобы исключить ошибки, связанные с сорбцией водорода тонкодисперсными частицами восстановленного металла. Затем снимают печь, охлаждают контейнер в токе азота и взвешивают как обычно. Общая (продолжительность восстановления 10—15 мин).

**Осмий.** Взвешиваемая форма  $\text{OsO}_4$ . Сожжение осмийорганических соединений в газообразном- кислороде сопровождается образованием оксида осмия (VIII), который летуч при комнатной температуре-и реагирует с щелочными поглотителями. Кислотные свойства оксида осмия (VIII) выражены слабо. Его солеобразные соединения представляют собой неустойчивые вещества, легко выделяющие  $\text{OsO}_4$  в присутствии кислорода. Поэтому удерживание осмия в окисленной форме в пределах трубки для сожжения вряд ли осуществимо. Более целесообразным оказалось вымораживание оксида из газового " потока вне трубки для сожжения до его поступления в аппарат с аскаритом. Оксид осмия после обычного взвешивания поглотительных аппаратов для определения углерода и водорода испаряют в тот же аппарат с аскаритом, в котором поглощали  $\text{CO}_2$ , и снова взвешивают его. В этом случае для обеих стадий анализа используют одни и те же установку и источник газа (кислород). При таком способе работы стандартное отклонение  $S$  составляет для C, H, и Os соответственно 0,20; 0,07 и 0,27% (абс.) при  $n = 11$ . Легкость удаления оксида осмия (VIII) из зоны разложения, а также отсутствие термостойких солеобразных соединений осмия открывают возможности одновременного определения осмия и других гетероэлементов.. Установлено, например, что при сожжении в слое оксида магния осмий количественно удаляется из зоны разложения. Вероятно возможно определять не только C, H и Os, но и четвертый элемент — фтор в той же навеске после пирогидролита фторида магния (см. разд. 2.2). Следующие сочетания элементов определяются одновременно: C, H, NaI, Os; C, H, Br, P, Os; C, H, Cl, Fe, Os; C, H, Cl, Sn, Os; C, H, P, Re, Os (P и Re—расчетным путем, по привесу  $\text{ReO}_4$  в гильзе и  $\text{Re}_2\text{O}_7 + \text{P}_2\text{O}_5$  в

контейнере). Представляется возможным определять любой другой гетероэлемент, если он не удерживает оксиды осмия и не восстанавливает  $\text{OsO}_4$ . Набор определяемых элементов можно варьировать, внося те или иные реагенты в зону разложения ( $\text{MgO}$ ,  $\text{PbO}$  и др.) или в гильзу ( $\text{Au}$ ,  $\text{Ag}$  кварцевое волокно).

Оксид осмия (VIII) легко восстанавливается при соприкосновении с различными волокнистыми и пористыми материалами (хлопковая вата, силикагель, асбест, пемза), поэтому на пути газов сожжения допустимы прокладки только из кварцевого волокна. По той же причине для поглощения галогенов или серы используют только металлическое серебро (сетка, проволока, фольга). Осмий не задерживается оксидом магния. Рис. 30. Кварцевая ловушка для поглощения оксида осмия и соединяют к установке аппарат с аскаритом, обращенный пробкой к концу трубки для сожжения, вводят в контейнер несколько миллиграммов воды, вносят его в трубку и испаряют воду с помощью электропечи в аппарат с аскаритом. Присоединяют аппараты в обычном порядке, включив между ними ловушку без охлаждения, и проводят холостой опыт, во время которого берут навеску анализируемого вещества. Взвешивают аппараты, а ловушку с закрытыми отводными трубками погружают в сосуд Дьюара с охлаждающей смесью. Присоединяют аппараты и ловушку к установке, вносят контейнер с навеской в трубку и сжигают вещество при скорости кислорода 25—30 мл/мин. В заключение сожжения, которое продолжается 25—30 мин, прокалывают электропечью часть трубки между зонами сожжения и затем тщательно прогревают горячим оксидом свинца что делает осуществимым определение совместно с углеродом, водородом и фтором, его во фторорганических соединениях и в некоторых трудносжигаемых веществах, содержащих, например, группу  $\text{OsPF}_6$ . Оксид бора частично удерживает осмий, что не позволяет определять C, H, Os в борсодержащих веществах. При анализе веществ, содержащих азот следует учитывать, что реагент, поглощающий оксиды азота удерживает  $\text{OsO}_4$  и при последующих опытах

лишь медленно отдает его. Поэтому оксид осмия (VIII) нужно вымораживать из газов сжигания до их поступления в аппарат для поглощения оксидов азота.

Для анализа используют обычную установку. Дополнительно нужно иметь ловушку из проплавленного кварцевого стекла для вымораживания  $\text{OsO}_4$  и сосуд Дьюара вместимостью 100 мл. Ловушку включают в установку между аппаратами с ангидроном и аскаритом. Если вещество содержит азот, включают аппарат для поглощения оксидов азота вслед за ловушкой только на время холостого опыта и сжигания навески.

Для поглощения диоксида углерода и оксида осмия используют один и тот же аппарат, наполненный, как обычно, аскаритом и ангидроном. При поглощении  $\text{OsO}_4$  аскарит окрашивается в оранжево-бурый цвет. Сухой аскарит плохо поглощает  $\text{OsO}_4$ , поэтому необходимо ежедневно перед началом работы испарять в аскарит несколько миллиграммов воды.

Охладительную смесь для ловушки готовят в сосуде Дьюара, растворяя сухой лед в ацетоне до достижения температуры  $-70^\circ\text{C}$ — $-80^\circ\text{C}$ .

Нагревают печи до нужной температуры, присоединяют к установке аппарат с аскаритом, обращенный пробкой к концу трубки для сжигания, вводят в контейнер несколько миллиграммов воды, вносят его в трубку и испаряют воду с помощью электропечи в аппарат с аскаритом. Присоединяют аппараты в обычном порядке, включив между ними ловушку без охлаждения, и проводят холостой опыт, во время которого берут навеску анализируемого вещества. Взвешивают аппараты, а ловушку с закрытыми отводными трубками погружают в сосуд Дьюара с охлаждающей смесью. Присоединяют аппараты и ловушку к установке, вносят контейнер с навеской в трубку и сжигают вещество при скорости кислорода 25—30 мл/мин. В заключение сжигания, которое продолжается 25—30 мин, прокаливают электропечью часть трубки между зонами сжигания и доокисления. Затем тщательно прогревают горячим пинцетом носик трубки, отводные трубки аппарата с ангидроном и вводную трубку

ловушки. После снятия аппарата снимают соединительную трубку с конца трубки для сжигания, чтобы убедиться в отсутствии черного налета восстановленного осмия.

Аппараты взвешивают, а ловушку закрывают затычками и оставляют в охлаждающей смеси. После взвешивания аппараты и ловушку подключают в том же порядке к установке, увеличивают скорость кислорода до 35—40 мл/мин, помещают ловушку в стакан с водой (20—25°C) и испаряют  $\text{OsO}_4$  в тот же аппарат с аскаритом в течение 10 мин. Желто-белые кристаллы быстро исчезают, а аскарит окрашивается в оранжевый цвет. Выходную трубку ловушки и входную трубку аппарата прогревают горячим пинцетом. Аппараты переносят к весам, а ловушку закрывают и погружают в охлаждающую смесь, после чего она готова к следующему анализу.

Расчет проводят по формуле. Если вещество содержит азот, аппарат для улавливания оксидов азота включают только во время холостого опыта и сжигания после ловушки.

**Палладий.** Взвешиваемая форма — металлический палладий. При термическом окислительном разложении органических соединений палладия в зависимости от температуры палладий выделяется либо в виде оксида палладия(II), либо в виде металла. Образование оксида палладия возможно' в довольно узком интервале температур (788—830°C). В зависимости от строения органической части молекулы оксид палладия может выделяться при различных температурах. Например, при разложении цианида  $\text{PdO}$  образуется уже при 502 °C,, а разложение комплекса палладия с о-фенантролином, с  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтолом, тиобарбитурата палладия и многих других соединений, протекающее при значительно более высоких температурах, не сопровождается количественным выделением  $\text{PdO}$ . Полнота образования металла или оксида была исследована при деструктивном окислительном разложении его органических соединений пиролитическим сжиганием в контейнере в



атмосфере кислорода. Одновременно исследовалась возможность быстрых количественных превращений оксида в металл и обратно. Установлено, что при 800 °С выделение оксида палладия идет не строго количественно. При дальнейшем повышении температуры до 1050 °С быстро образуется металлический палладий. Однако последующее повторное прокаливание металла в атмосфере кислорода при 800 °С не приводит к регенерации PdO.

Состав остатка при анализе бис-аллилпалладий-хлорида в зависимости от температуры сожжения:

Температура зоны сожжения,	800	1050
Число опытов	9	14
Длительность сожжения, мин	30-40	15—20
Взвешиваемая форма	PdO	Pd
Содержание палладия, %		
Вычисленное	58.23	58.23
Найденное(среднее)	57.82	58.48
Отклонение, %	- 0,41	+0,25
среднее алгебраическое		
максимальное	-1,15	+0,44
(единичного результата)		
Стандартное отклонение, % (абс0. .)	0. 46	0,10

При анализе палладийорганических соединений принята температура сожжения 1050 °С. В восстановлении остатка три этих условиях анализа нет необходимости. Стандартное отклонение для углерода, водорода и палладия равно соответственно 0,12%, 0,06% и 0,10% при  $n > 10$ . Если аналитик не располагает высокотемпературной печью, можно определять палладий после сожжения при более низких температурах, восстанавливая остаток водородом.

**Платина.** Взвешиваемая форма — металлическая платина. Анализ соединений платины не представляет трудности, так как ни оксиды, ни галогениды платины не существуют при температурах выше 600 °С и полученный остаток представляет собой металл. При пиролитическом сжигании галогениды платины разлагаются в контейнере, и их летучесть не мешает определению платины и галогена. Одновременное определение углерода, водорода, платины и галогена выполняется с обычными для элементного анализа воспроизводимостью правильностью.

**Родий.** Взвешиваемая форма — металлический родий. Единственным оксидом, образующимся в атмосфере кислорода при 700—1000 °С, является  $Rh_2O_3$ . Наиболее полное образование этого оксида в условиях пиролитического сжигания наблюдается при 800 °С. Дальнейшее повышение температуры ведет к частичной потере им кислорода. Но и при 800 °С иногда получается остаток, содержащий некоторое количество металлического родия. Поэтому взвешивание остатка, полученного после сжигания при 800 °С и не подвергнутого восстановлению водородом, может служить лишь для ориентировочного определения родия с погрешностью 1—2%. Рекомендуется сжигать родийорганические соединения при 900—950 °С и восстанавливать остаток водородом. Стандартное отклонение для углерода, водорода и родия равно соответственно 0,12, 0,09 и 0.21 % при  $n=10$ .

**Рутений.** Взвешиваемая форма — металлический рутений. При определении углерода, водорода и рутения встречаются трудности, связанные с особенностью окисления рутения. В обычных условиях пиролитического сжигания рутений образует летучий оксид  $RuO_4$  и нелетучий —  $RuO_2$ . Оксид рутения (VIII) устойчив лишь при высоких температурах и, попадая в более холодные зоны трубки для сжигания (400—500 °С), постепенно разлагается на  $RuO_2$  и кислород. Количественная конденсация  $RuO_4$  оказалась невозможной.

Образование оксида рутения (IV) начинается при 100 °С и резко ускоряется при 400 °С. Около 700 °С появляются следы летучего  $\text{RuO}_4$ , количество которого быстро возрастает при дальнейшем повышении температуры вследствие диспропорционирования  $\text{RuO}_2$  на  $\text{RuO}_4$  и металлический рутений.

Таким образом, необходимым условием для выделения всего рутения в виде нелетучих соединений является снижение Температуры зоны сожжения до 600—700 °С. Это оказалось возможным благодаря обнаружению каталитического действия рутения на окисление органических соединений. В обычной установке для определения углерода и водорода окисление органических соединений газообразным кислородом на поверхности рутенированного кварца можно проводить при 600—650 °С вместо 900 °С. При этом достаточно присутствия в зоне разложения 1,—1,5 мг рутения, осажденного на кварце, для получения удовлетворительных результатов определения углерода и водорода. При сожжении рутенийорганических соединений окисление катализирует металлический рутений, выделяющийся в смеси с оксидом рутения (IV). Состав остатка подтвержден данными рентгенофазового анализа и результатами определения С, Н и Ru в чистых рутенийорганических соединениях. Остаток после сожжения необходимо восстановить водородом, так как соотношение  $\text{RuO}_2 : \text{Ru}$  в нем непостоянно. Стандартное отклонение для углерода, водорода и рутения равно соответственно 0,13%, 0,08 и 0,27% при  $\gamma = 20$ . Возможно одновременное определение углерода, водорода, рутения, галогена и ртути.

Применение рутениевого катализатора для окисления органических веществ при более низкой температуре рекомендуется в тех случаях, когда необходимо предотвратить выделение летучих веществ мешающих ходу анализа.

**Металлы щелочные и щелочноземельные.** Взвешиваемые формы -  $\text{M}_2\text{O}$  и  $\text{MO}$ . При сожжении органических соединений, содержащих щелочные или щелочноземельные металлы, углерод может частично оставаться в контейнере в форме термостойких карбонатов. В присутствии в зоне

сжжения оксида вольфрама(VI) или оксида кремния (в виде дробленого кварца) образуются вольфраматы или силикаты металлов, и диоксид углерода полностью выделяется в газообразной форме. Если же металл в веществе связан с сульфогруппой, то остаток представляет собой его сульфат:



Освободившийся оксид серы поглощают в гильзе с нагретым серебром. Привес контейнера рассчитывают, как сульфат металла, а привес гильзы — как сульфат серебра. Таким образом становится возможным определение в одной навеске углерода, водорода, металла и серы. При подобных определениях возможно незначительное (в пределах одного процента) перераспределение значений для серы и металла.

**Молибден.** Взвешиваемая форма —  $\text{MoO}_3$ . Оксид молибдена ( $1\sqrt$ ) возгоняется при сравнительно высокой температуре ( $750^\circ\text{C}$ ) 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.

Возможно одновременное определение молибдена и галогена (хлора, брома или иода) или серы.

Сожжение проводят в пустом длинном контейнере, вставленном в пустую ненагретую гильзу. После окончания сожжения электропечь снимают с трубки без заключительного прокаливания контейнера по всей длине. Контейнер и гильзу очищают от оксида молибдена промыванием водным раствором аммиака^

**Мышьяк.** Взвешиваемая форма меняется в зависимости от способа сожжения. При сожжении в пустом контейнере образуется взвешиваемая форма  $\text{As}_2\text{O}_3$  (возгоняется при  $193^\circ\text{C}$ ). 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 сожжении в присутствии РЬО мышьяк окисляется до  $As_2O_5$  и остается в контейнере в виде арсената свинца.

В широкую часть гильзы вводят рыхлый тампон из кварцевой ваты длиной 15—20 мм и массой 15—20 мг. Тампон помещают на границе между широкой и узкой частями гильзы. Часть гильзы, где расположен тампон, охлаждают водным компрессом со льдом. Контейнер с навеской вдвигают в гильзу примерно на  $\frac{1}{3}$  его длины. Расстояние между тампоном и краем электропечи в начале сожжения должно быть не менее 30—40 мм. По окончании сожжения прокаливают контейнер 1—3 мин электропечью, затем печь удаляют и дают гильзе остыть. Поглотительные аппараты и гильзу взвешивают примерно на 9, 12 и 15-й минутах после помещения их на блоки возле весов. Очистку гильзы от оксида мышьяка проводят в конце рабочего дня. Для этого помещают гильзу в специальную трубку (можно использовать чистую часть старой трубки) и при нагревании вытесняют оксид мышьяка в раствор щелочи.

Если вещество содержит галоген, то определение мышьяка невозможно вследствие образования летучих галогенидов, не поглощаемых серебром. При одновременном присутствии в веществе мышьяка и другого гетероэлемента, например бора и мышьяка в арсакарборанах, используя сожжение с оксидом свинца (II), можно по сумме масс оксидов рассчитать содержание обоих элементов. При этом мышьяк переходит в оксид мышьяка (V). В некоторых случаях сожжение в слое РЬО позволяет определять мышьяк и галоген расчетным путем.

**Мышьяк.** Взвешиваемая форма меняется в зависимости от способа сожжения. При сожжении в пустом контейнере образуется взвешиваемая форма  $As_2O_3$  (возгоняется при  $193^\circ C$ ). Оксид мышьяка (III) может быть количественно сконденсирован в гильзе (при  $0^\circ-10^\circ C$ ). Он негигроскопичен и хорошо сохраняет постоянство массы. При сожжении в

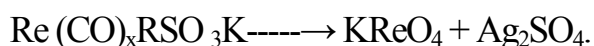
присутствии  $PbO$  мышьяк окисляется до  $As_2O_5$  и остается в контейнере в виде арсената свинца.

Существование в свободном состоянии оксидов никеля высшей валентности строго не доказано. Некоторые соли никеля при осторожном нагревании на воздухе до  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , разлагаясь, образуют оксид, обогащенный кислородом по сравнению с  $NiO$ . Этот оксид всегда содержит меньше кислорода, чем должно быть для

$Ni_2O_3$ . При повышении температуры происходит потеря кислорода и конечным продуктом прокаливания является оксид никеля (II). Сожжение в кислороде в кварцевом контейнере приводит к образованию только  $NiO$ . Это подтвердил и рентгенофазовый анализ остатка, полученного после сожжения дурухинонникеля. Представляется возможным определение галогена или серы одновременно с никелем, углеводородом и водородом.

**Рений.** Взвешиваемая форма —  $ReO_4$ . Оксид рения (VII) сублимируется при  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Конденсация  $Re_2O_7$  в охлажденной гильзе затруднена образованием стойких туманов рениевой кислоты. Для поглощения оксида рения (VII) использована реакция образования перрената серебра сухим путем. При  $400\text{—}500\text{ }^{\circ}\text{C}$  металлическое серебро количественно реагирует с  $Re_2O_7$  с образованием  $AgReO_4$ . Образование перрената серебра подтверждено химическим и рентгенофазовым анализом. Для поглощения оксида рения используют рулон из серебряной сетки или фольги длиной 40 мм и массой 1 г. Перренат серебра нелетуч, негигроскопичен и хорошо сохраняет постоянство массы.

При анализе производных карбонила рения, содержащих группу —  $SO_3K$ , рениевый ангидрид вытесняет из солей оксиды серы. Вместо ожидаемого образования перрената серебра в гильзе и сульфата калия в контейнере были найдены сульфат серебра в гильзе и перренат калия в контейнере:



Одновременно с рением можно определять ртуть (во второй охлажденной гильзе), осмий и нелетучий оксид другого гетероэлемента в контейнере. Некоторые оксиды гетероэлементов частично удерживают оксид рения (VII) в контейнере, например оксиды фосфора и бора. Галогены поглощаются нагретым серебром вместе с оксидом рения. В таких сложных случаях возможен расчет состава полученной смеси в соответствии с соотношением атомов  $\text{Re} : \text{El}$  в анализируемом веществе.

**Ртуть.** Взвешиваемая форма — Hg. При сожжении веществ, содержащих ртуть, она выделяется в виде металла, пары которого конденсируют в охлажденной до 0—10°C гильзе с золотом и взвешивают. Возможно одновременное определение пяти элементов в одной навеске — C, H, Hg, любого элемента, образующего летучие продукты сожжения, поглощаемые в гильзе с серебром (Cl, Br, I, Re) или в охлажденной ловушке (Os), и элемента, остающегося в контейнере в виде неорганического остатка (вольфрам, железо, кремний, марганец, рутений, фосфор и др.).

Приведем сочетания элементов, определяемые одновременно с углеродом, водородом и ртутью при раздельном поглощении всех определяемых элементов: C, H, Hg, Hal (Cl, Br или I); C, H, Hg, Hal, B; C, H, Hg, Hal, Fe; C, H, Hg, Hal, Ir; C, H, Hg, Hal, Os; C, H, Hg, Hal, P; C, H, Hg, Hal, Ru; C, H, Hg, Hal, Si; C, H, Hg, S; C, H, Hg, W.

Ртуть можно определять также в ее галогенидах >и в их комплексах с элементоорганическими соединениями. Неплотный слой золота длиной 40 мм помещают в гильзу. Наполненную гильзу тарируют, пользуясь склянкой с кусочками стекла, помещают в трубку для сожжения и проводят холостой опыт, охлаждая гильзу компрессом с кусочками льда. Расстояние между холодной зоной и зонами доокисления и сожжения равно приблизительно 50 мм. Сожжение и взвешивание проводят как обычно. Ртуть частично оседает на стенках гильзы в виде тончайшего серого налета, но основная масса ее попадает на золото. Охлаждение не снимают до удаления гильзы из трубки. Золото регенерируют в конце каждого дня. Для этого гильзу

помещают в чистую кварцевую трубку с оттянутым концом, соединяют трубку через промывалку с  $\text{HNO}_3$  (1:1), с аспиратором или с водоструйным насосом и пропускают воздух через трубку, одновременно нагревая гильзу. Затем гильзу вынимают, а трубку моют азотной кислотой. При анализе веществ, содержащих ртуть и галоген или серу, кроме охлаждаемой гильзы с золотом, помещают в трубку для сжигания гильзу с металлическим серебром (рис. 1).

**Селен.** Взвешиваемая форма —  $\text{SeO}_2$ . Оксид селена (IV) образующийся при сжигании, возгоняется при  $315^\circ\text{C}$  и может быть количественно сконденсирован в гильзе в тех же условиях, что и оксид мышьяка(III). Оксид селена гигроскопичен. Поэтому его удаляют из гильзы после каждого опыта (см. определение мышьяка), а при взвешивании гильзы вводят поправку на поглощение им влаги. Эта поправка непостоянна, она зависит от атмосферных условий и от характера поверхности сублимата. В разных опытах увеличение массы гильзы с оксидом селена колеблется от 10 до 25 мкг в 1 мин, но в пределах одного опыта оно остается постоянной. Эту величину определяют в процессе каждого взвешивания, для чего взвешивают гильзу, например, на 15, 18 и 21-й минутах после помещения на блок у весов, вычисляют среднее увеличение массы за 1 мин  $w$  и вычитают из массы  $\text{SeO}_2$   $tw$  мг, где  $t$  — число минут, прошедшее с момента удаления гильзы из трубки до взятия отсчета.

Оксид селена (IV) можно поглощать также в гильзе с металлическим серебром. Селенат серебра устойчив в узком интервале температур ( $500$ — $540^\circ\text{C}$ ), который нужно точно соблюдать. Данных о термических свойствах этого соединения в литературе нет. Рекомендуются помещать серебро в гильзу так, чтобы передний слой его находился в зоне указанных температур. Для регенерации серебра гильзу помещают в специальную трубку и нагревают в токе кислорода или воздуха, постепенно надвигая на нее разъемную печь длиной 140 мм, нагретую до  $800^\circ\text{C}$ . Когда серебро окажется в середине плато печи, ее оставляют на месте 5 мин. Затем печь



удаляют и гильзу, очищенную от оксида селена, используют вновь после установления ее массы при холостом опыте.

При аварийных сожжениях с проскоком  $\text{SeO}_2$  в поглотительные аппараты наблюдается лишь постепенное освобождение поглотительной системы от летучего оксида. В таких случаях необходимо сменить наполнение всех трех аппаратов. Эти помехи можно исключить, если поместить в конец трубки для сожжения страховочный слой металлического серебра (20—30 мм), нагретый до  $520 \pm 20^\circ\text{C}$  специально отрегулированной электропечью. Использовать для этой цели посеребренную пемзу нельзя, так как она при регенерации лишь медленно выделяет оксид селена. Серебро, находящееся в конце трубки для сожжения, регенерируют раз в три-четыре дня нагреванием, как указано выше.

Галогены (хлор, бром и иод) поглощаются серебром вместе с  $\text{SeO}_2$ . Содержание гетероэлементов может быть определено расчетным путем (см. определение рения). При сожжении с оксидом свинца(II) соединений, содержащих наряду с селеном другие гетероэлементы, например, карборанов, селен частично задерживается в контейнере, также в форме  $\text{SeO}_2$  и может быть определен вместе с бором расчетным путем.

При определении селена работают с двумя гильзами, используемыми попеременно. В то время, когда одна из гильз находится в трубке для сожжения, из другой удаляют оксид

**Сера.** Взвешиваемая форма —  $\text{SO}_4$ . При сожжении образуется смесь оксидов серы (IV) и серы (VI). На нагревом до  $750\text{—}800^\circ\text{C}$  серебре происходит количественное окисление смеси оксидов до  $\text{SO}_3$  с одновременным образованием сульфата серебра. Оксиды серы поглощают в гильзе с металлическим серебром или посеребренной пемзой при указанной температуре. В присутствии в веществе щелочных или щелочноземельных металлов (большой частью это бывают сульфосоли) часть серы остается в контейнере в виде сульфата металла. Содержание серы рассчитывают из

суммы привесов гильзы в форме  $\text{SO}_4$  и контейнера в форме  $\text{MSO}_4$ . Гетероэлементы, не образующие термостойкие сульфаты, могут быть определены одновременно с углеродом, водородом и серой в виде их оксидов. В нашей практике это осуществлено для алюминия, бора, железа, иридия, кобальта, кремния, марганца, меди, молибдена, родия, ртути, рутения и фосфора. Возможности определения серы этими примерами не исчерпываются. Представление о термической устойчивости сульфатов некоторых металлов дают данные табл. 5.

**Таблица 5. Температура разложения безводных сульфатов металла и характеристика продуктов разложения**

		Цвет продуктов	
$\text{FeSO}_4$	167	$\text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SO}_3$	Желто-коричневый Красный
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$	492	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Белый
$\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$	570	$5\text{Bi}_2\text{O}_3,$	
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	590	$4(\text{SO}_3)_3$	Оранжевый
$\text{PbSO}_4$	637	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Темно-красный, черный
$\text{CuSO}_4$	653	$6\text{PbO}, 5\text{SO}_3$	Белый
$\text{MnSO}_4$	699	$2\text{CuO}, \text{SO}_3$	Черный
$\text{ZnSO}_4$	702	$\text{Mn}_3\text{O}_4$	Буро-зеленый
$\text{CoSO}_4$	702	$\text{Co}_3\text{O}_4, \text{SO}_3$	Черный

**Таллий.** Взвешиваемая форма —  $\text{Tl}_2\text{O}$ . При сжигании таллийорганических соединений в кварцевом контейнере в присутствии небольшого (ж 10 мм) количества дробленого кварца получается силикат таллия в виде бесцветного, иногда слегка желтоватого остатка. Не следует проводить сжигание в платиновой лодочке, помещенной в кварцевый контейнер, так как при отсутствии кварца таллий выделяется в виде остатка черного цвета, представляющего собой смесь оксидов таллия(I) и (II) с

металлическим таллием неопределенного состава, и одновременное определение С, Н и Тl становится невозможным. Анализ галогенсодержащих соединений типа  $RaTlHal$  или  $RTlHal_2$  затруднен образованием летучих галогенидов таллия, не поглощаемых серебром. В соединениях, содержащих таллий и галоген в соотношении 1:1, можно сконденсировать  $TlCl$  в охлажденной части гильзы длиной 60—80 мм и определить оба элемента по привесу гильзы. Если соотношение  $Tl:Cl < 1:1$ , то после конденсации  $TlCl$  в первой, (охлажденной) гильзе можно поглотить оставшийся галоген во второй гильзе с нагретым серебром. В этом случае содержание галогена рассчитывают по сумме привеса второй гильзы и части привеса первой гильзы, соответствующей доле массы галогена. Метод проверен на соединениях с неопределяемыми ароматическими радикалами.

**Теллур.** Взвешиваемая форма —  $TeO_2$ . Оксид теллура (IV) заметно летуч при 800 °С. Навеску помещают в пустой контейнер, который вставляют в гильзу с тампоном из кварцевой ваты, охлажденную ледяной водой. Обычно привес гильзы весьма незначителен, иногда его вообще нет. Содержание теллура рассчитывают по сумме привесов контейнера и гильзы. Гильзу очищают от  $TeO_2$  нагреванием в токе газа при 900 °С. Контейнер моют разбавленной щелочью или соляной кислотой.

Возможно одновременное определение С, Н, Те и других гетероэлементов, образующих нелетучие оксиды. В нашей практике выполнялись определения С, Н, Те и Ga в неустойчивых на воздухе комплексах триметилгаллия и триметилтеллура. Содержание гетероэлементов рассчитывают по сумме масс полученных оксидов, с учетом соотношения числа атомов обоих элементов в веществе. Установлена возможность определения С, Н, Те и галогена (Cl, Br, I), однако этот вид анализа требует дальнейших уточнений.

**Фосфор.** Взвешиваемая форма —  $P_2O_5$ . Фосфорный ангидрид летуч (возгоняется при 347 °С) 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.

Фосфорорганические соединения представлены в нашей практике как легкоокисляющимися на воздухе, так и трудносжигаемыми веществами. К первым относятся многие соединения фосфора (III)—триалкенилфосфины, эфиры алкилфосфинистых кислот и др. Ко вторым — дифосфиноксиды, вещества, содержащие наряду с фосфором другие гетероэлементы, например бор, фтор, кремний и др. При наличии в веществе галогенов (хлора, брома или иода) или серы можно определить четыре элемента в одной навеске, а в присутствии еще и ртути— пять. Из других летучих оксидов фосфорный ангидрид не задерживает  $\text{OsO}_4$ , который может быть определен одновременно с галогеном и фосфором. Гетероэлементы, не образующие летучие оксиды, определяются вместе с  $\text{P}_2\text{O}_5$  по массе остатка расчетным путем. Оксид рения частично остается в контейнере вместе с оксидом фосфора. Содержание обоих элементов можно рассчитать, зная соотношение атомов P: Re и пересчитав привес  $\text{ReO}_4$  в гильзе на  $\text{Re}_2\text{O}_7$ . Трудноанализируемые соединения сжигают с оксидом свинца(II). К ним относятся фосфорсодержащие карбораны, полициклоорганосилоксаны и другие полимеры, фосфиноборины, соединения с PFe-группами и др. Особенности анализа веществ, содержащих фосфор и марганец, описаны в разд. «Марганец». Сочетания элементов, определяемые одновременно в фосфорорганических соединениях:

при раздельном поглощении всех определяемых гетероэлементов—C, H, P, Hal (Cl, Br или I);  $\text{CHPHalHg}$ ; C, H, P, Hal, Os; C, H, P, Hal, Hg, Os; C, H, P, Os; C, H, P, Hg;

при совместном поглощении в контейнере (расчет) — C, H, P, Al, Si; C, H, P, B; C, H, P, Cr; C, H, P, Si; C, H, P, Ge; C, H, P, Mn; C, H, P, Mo; C, H, P, W; C, H, P, Zn;

при частичном поглощении одного оксида другим (расчет) —C, HLEGe, Re; C, H, P, Os, Re.

**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.

**Углерод и водород.** Определение углерода и водорода необходимо для каждого впервые синтезированного органического соединения независимо от того, насколько сложен его элементный состав. Одновременное определение C, H и гетероэлементов не всегда выполнимо, особенно для полиэлементных веществ. Кроме того, для многих гетероэлементов имеются надежные методы анализа, обладающие высокой селективностью.

Все это делает целесообразным использование описанных выше вариантов пиролитического сжигания также и для определения только двух элементов — углерода и водорода. При этом используется описанная выше аппаратура (рис. 2), и выполнение анализа упрощается. Отпадают взвешивания контейнеров после внесения реагента и после сжигания. Большей частью поглощение мешающих элементов не требует применения гильзы и совершается в контейнере или в постоянном наполнении трубки для сжигания. Ртуть можно удерживать в отрезке трубки, включенном между аппаратом с ангидроном и трубкой сжигания и соответствующим по диаметру соединяемым частям. Длина этого отрезка 15—20 мм. В него помещают золотую проволоку или фольгу массой 0,1 — 0,2 г. Ртуть удаляют из трубки с золотом через каждые несколько опытов, как описано выше. Галогены и летучие оксиды гетероэлементов поглощают посеребренной пемзой (см. рис. 15). Фторорганические соединения сжигают в слое оксида магния на пемзе. Чтобы избежать порчи трубки в случае неудачного сжигания, дополнительный слой  $\text{MgO}$  помещают в узкую часть

гильзы. В одной порцией оксида магния в контейнере работают один день, а препарат в гильзе меняют раз в неделю. Оксид магния количественно удерживает оксиды бора, кремния, серы, фосфора и многих металлов. Галогены поглощаются оксидом магния лишь частично; для полного их удерживания служит посеребренная пемза. Замечено, что присутствие оксида магния в зоне разложения облегчает окисление многих бор-, кремний- и фосфорорганических соединений, образующих при сжигании в слое дробленого кварца асбеста или в пустом контейнере черные шлаки, содержащие углерод. Можно предположить, что это следует отнести не только за счет действия  $MgO$  как катализатора окисления, но и за счет кислотно-основных взаимодействий щелочного реагента с кислотообразующими элементами, приводящих к образованию термостойких солей магния. Следует упомянуть, что оксид магния не задерживает оксид осмия (VIII) при  $950^{\circ}C$  и количественно удерживает оксид рутения (IV) при  $700^{\circ}C$ . Это облегчает анализ соединений осмия и рутения, содержащих другие гетероэлементы, и дает возможность определять C, H и Os или C и H в соединениях рутения. Трудносжигаемые вещества сжигают с оксидом свинца (II). К навеске добавляют 100 мг  $PbO$ .

Этот метод используют главным образом при анализе летучих веществ, а также веществ, пробы которых отбирают в атмосфере инертного газа. Для определения только углерода и водорода в обычных веществах применяют более простой и быстрый способ ускоренного сжигания.

## 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 сожжению 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 сожжения в контейнере, позволяющего применять в зоне сожжения 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 элементарного азота и неполным окислением углеводородного скелета молекулы. Наиболее просто происходит превращение в элементарную форму азота аминсоединений. Присутствие одного или нескольких атомов азота в цикле (производные пиридина, бензотриазолов 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 карбонильных 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 пиролизом 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 пирогидролита. 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.

### **Определение азота методом Дюма — Прегля—Коршун**

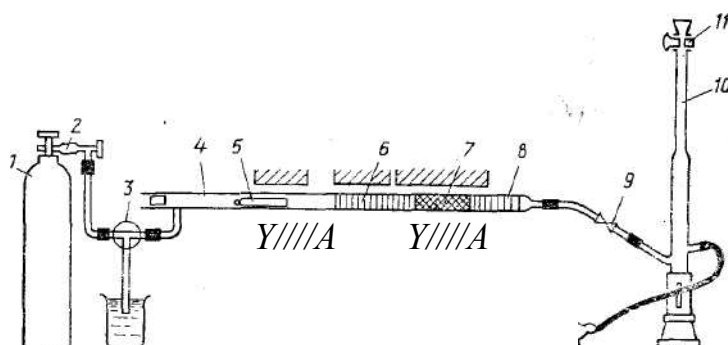
Вещество сжигают в атмосфере диоксида углерода в кварцевом контейнере, наполненном окислителем. Контейнер помещают в трубку для сжигания, постоянное наполнение которой состоит из двух слоев оксида меди и расположенного между ними слоя восстановленной меди. Оксид меди служит

для доокисления до  $\text{CO}_2$  газообразных продуктов неполного сгорания навески, а медь — для восстановления оксидов азота. Сожжение навески в таких условиях приводит к переходу азота вещества в элементный азот, который током диоксида углерода вытесняется в азотомер и определяется газовойолюмометрически.

### Аппаратура и реагенты

Установка для определения азота показана на рис. 12. Источник диоксида углерода — баллон с твердым  $\text{CO}_2$ , вместимостью 3—5 л, снабжен запирающим вентилем тонкой регулировки скорости газа 2. На каждый литр объема вносят не более 750 г измельченного сухого льда. Одного наполнения баллона хватает для ежедневной работы в течение 4—6 месяцев. Трехходовой кран 5, включенный между вентилем и трубкой для сожжения, служит для грубого контроля скорости газа в течение рабочего дня по скорости пузырьков, выходящих из отводной трубки крана в воду. Нужную скорость газа — 20—30 мл/мин — устанавливают на глаз, открывая запорный и игольчатый вентили и пропуская газ через кран 3 в стакан с водой. Соответствие между числом пузырьков и проходящим объемом газа за единицу времени определяют для данной установки один раз по секундомеру с помощью аспиратора. После заполнения баллона из него выпускают газ свистящей струей 30 мин для освобождения от воздуха. Затем присоединяют азотомер непосредственно к баллону и, постепенно открывая кран 9, убеждаются в появлении микропузырьков, свидетельствующих о достаточной чистоте газа. Микропузырьки исчезающе малы. Их отличительная особенность — отсутствие блеска и измеряемого объема в азотомере при пропускании газа в течение 10—15 мин. Трубка для сожжения 4 постоянно присоединена к баллону через кран 3. Она изготовлена из хорошо проплавленного кварца. При наполнении трубки ее держат вертикально, каждый реагент насыпают небольшими порциями, тщательно уплотняя его постукиванием. Наполнение завершает хорошо утрамбованная прокладка из прокаленного асбеста,

обеспечивающая плотность слоев. Кран 9 (рис. 43 и 44) имеет нарезки на пробке, позволяющие регулировать скорость поступления газов сжигания в азотомер, когда это необходимо. Пробку крана смазывают смазкой, состоящей из равных частей безводного ланолина и вазелина. Среднюю часть пробки оставляют несмазанной. Кран 9 состоит из двух пришлифованных частей. В расширенную часть помещают ватный тампон. Камера с тампоном препятствует попаданию влаги из трубки в нарезки крана, а также предохраняет от быстрого засасывания щелочи из азотометра в трубку в аварийных ситуациях. Угол сгиба трубки крана 9 должен обеспечивать ее горизонтальное положение при соединении трубки встык с азотомером. Обе пришлифованные части крана соединяют с помощью замазки для шлифов.



## 12. Установка для определения азота по Дюма — Преглю — Коршун:

1 — баллон с твердым COs; 2 — вентиль тонкой регулировки; 3 — трехходовой кран; 4 — кварцевая трубка для сжигания длиной не менее 500 мм; 5 — контейнер для навески; 6, 8 — оксид меди (проволока), длина слоя соответственно 100 и 70 мм; 7 — восстановленная медь (проволока), длина слоя 40—50 мм; 9 — кран с нарезками; 10 — азотомер, вместимость градуированной части 1,5 или 2,5 мл; 11 — кран воронки азотометра; 12 — груша; 13, 14 — печи СУОЛ—0,15.0,6/1 IMP; 15 — печь СУОЛ—0.15.1.4/12MP

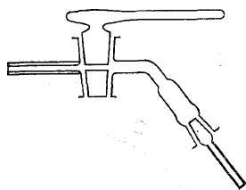
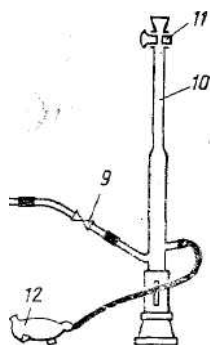


Рис. 13. Кран с нарезками

Рис. 14. Азотометр



Азотометр 10 (рис. 14) предназначен для собирания азота и измерения его объема. Вместимость градуированной части 1,5 или 2,5 мл. Нулевая точка расположена на стыке отверстия крана и измерительной трубки. Цена одного деления равна 0,01 мл. Тысячные доли отсчитывают на глаз. Деления нанесены с двух сторон. Каждые 0,05 см<sup>3</sup> имеют круговые деления, чтобы избежать паралакса при отсчете. Переход градуированной части азотометра в широкую должен быть постепенным. Диаметр капиллярной вводной трубки, по которой поступает газ, должен оставаться постоянным до самого входа в азотометр.

Новый азотометр калибруют по ртути. Рекомендуется при изготовлении припаять к трубке азотометра небольшую воронку (рис. 14) с ножкой, согнутой под тупым углом. После калибровки воронку отрезают. Конец трубки оплавливают и азотометр приобретает вид, изображенный на рис. 14. Среднюю часть пробки азотометра оставляют несмазанной, чтобы ртуть не загрязнялась смазкой. В градуированную часть чистого сухого азотометра вводят через воронку взвешенную на аналитических весах навеску ртути

объемом около  $0,1 \text{ см}^3$ . Азотометр держат вертикально краном вниз и отмеряют объем введенной навески с точностью до  $0,001 \text{ см}^3$ . Для увеличения точности отсчета рекомендуется пользоваться лупой. Азотометр калибруют по всей длине градуированной части через каждую десятую кубического сантиметра. Применяют метод сдвоенных отсчетов по следующей схеме: 1) вводят  $0,1 \text{ см}^3$  ртути и измеряют объем; 2) выливают ртуть в предварительно тарированный бюкс и взвешивают; 3) добавляют в бюкс новую порцию ртути  $\approx 0,1 \text{ см}^3$  и взвешивают; 4) переносят навеску в азотометр и измеряют объем; 5) добавляют в азотометр еще  $0,1 \text{ см}^3$  ртути и измеряют объем; 6) переносят навеску в бюкс и взвешивают и т. д. Истинный объем  $V$  взвешенной ртути вычисляют по формуле

$$V = 0,07355 (1 + 0,000182 t)g,$$

где  $0,07355$  — объем  $1 \text{ г}$  ртути,  $\text{см}^3$ ;  $0,000182$  — средний коэффициент расширения ртути между  $0^\circ\text{C}$  и комнатной температурой;  $t$  — температура,  $^\circ\text{C}$ ;  $g$  — масса ртути,  $\text{мг}$ .

Постоянная поправка по всей длине, градуированной части указывает на неточное нанесение первого деления относительно нулевого положения при безукоризненном постоянстве внутреннего диаметра трубки. Если величина поправок убывает или возрастает, то изменение поправки между двумя калиброванными точками не должно превышать  $0,002 \text{ см}^3$ , чтобы ошибки интерполирования при измерении промежуточных объемов были неощутимы. Постоянная поправка может быть довольно большой (несколько сотых  $\text{см}^3$ ), но если она тщательно определена, то не препятствует получению правильных результатов. Скачущие значения поправок указывают на неточность калибрования, что может быть проверено, или на наличие дефекта внутренней поверхности трубки азотометра. В последнем случае, варьируя навеску, следует избегать измерения объема азота в этой части азотометра.

*Оксид меди (II) (проволока), чда (ТУ 6.09.4126.75).* Препарат измельчают в ступке, отсеивают фракции 0,5—1 мм и 1—2 мм и прокаливают в муфельной печи при 800 °С. Для засыпки навески применяют фракцию 0,5—1 мм, для наполнения трубки—1—2 мм.

*Восстановленная медь.* Препарат готовят из фракции оксида меди 1—2 мм восстановлением водородом при 500 °С.

*Гидроксид калия, хч.* Готовят 50%-ный раствор из равных количеств гидроксида калия и дистиллированной воды. Мутный раствор фильтруют.

*Диоксид углерода, пищевой.* Дробят и засыпают в баллон. При первом наполнении баллона взвешивают нужное количество из расчета 750 г льда на 1 л объема. Полноту баллона проверяют, опуская палочку, и в дальнейшем заполняют по мерке на палочке.

*Ртуть металлическая.*

*Оксид никеля(II), осч (8—2МРТУ 6.09.3957.67), порошок.*

*Оксид магния, осч (6—2 МРТУ 6.09.1546.64).*

*Гранулированный препарат оксида никеля* готовят из смеси  $\text{NiO} : \text{MgO} = 5:1$ . Смесь замешивают в кашу водой, ставят в холодный сушильный шкаф и, постепенно повышая температуру до 150 °С, сушат до растрескивания поверхности. Затвердевшую массу дробят, отсеивают фракцию 1—1,5 мм и прокаливают в муфельной печи 1 ч при 1000 °С. Из пыли и крупных кусков можно вновь готовить гранулы, как описано выше. Оксид никеля используют один раз и не регенерируют.

## **Выполнение анализа**

Навески 3—8 мг взвешивают в контейнерах длиной 90 мм. Только высокоплавкие твердые вещества можно отбирать в короткие (60 мм) контейнеры. Обычно применяют контейнеры, потерявшие прозрачность после многократного определения углерода и водорода. Навеску засыпают приблизительно на  $\frac{3}{4}$  объема, оксидом меди (0,5—1,1 мм) или

гранулированным оксидом никеля. Навески особо трудносжижаемых веществ засыпают слоем 5—7 мм смесью равных количеств порошкообразных NiO и РbO. Смесью готовят из предварительно прокаленных оксидов механическим перемешиванием. Навеску перемешивают со смесью кварцевой палочкой, которую оставляют в контейнере. Остальную часть контейнера заполняют гранулами оксида никеля. Высококипящие ( $>200^{\circ}\text{C}$ ) жидкости можно вносить в контейнер пипеткой. Более надежно брать навеску в стеклянный капилляр. Чтобы избежать улетучивания навески во время продувания трубки диоксидом углерода, конец капилляра заправляют парафином. Капилляр должен быть запаянным концом обращен к дну контейнера.

Контейнер с навеской (см. рис. 43) вдвигают в холодную трубку для сжигания при закрытом кране 9 на расстояние около 50 мм от постоянного" наполнения, закрывают пробку, отсоединяют азотомер вместе с краном 9 и продувают трубку  $\text{CO}_2$  (20—30 мл/мин); 10 мин на атмосферу и 5 мин с присоединенным азотомером при открытом его верхнем кране и опущенной до уровня стола груше. Затем трехходовой кран 3 переключают на атмосферу и уменьшают скорость  $\text{CO}_2$ . Закрывают кран 9, поднимают грушу, наполняют азотомер щелочью до половины воронки, закрывают верхний кран и опускают грушу на стол. Надвигают на трубку заранее нагретые до рабочей температуры печи 13, 14 и 15. Слой восстановленной меди должен находиться в середине плато печи 15, а конец трубки — выдаваться из печи на 20—30 мм.

Открывают кран 9. После прекращения быстрого выделения пузырьков газа в азотомере и появления так называемых микропузырьков закрывают кран 9, поднимают грушу, открывают верхний кран азотомера 11 и выпускают собравшуюся около него пену в воронку со щелочью. Затем закрывают кран воронки, опускают грушу, открывают кран 9 и приступают к пиролитическому сжиганию навески. Рекомендуется такой темп продвижения печи 13 к контейнеру, при котором выделение пузырьков азота начинается

через 5 мин после начала сожжения. При этом обычно положение печи 13 таково, что 5—6 см слоя окислителя уже нагрето до рабочей температуры.

Пузырьки в азотометре должны подниматься равномерно, цепочкой, а не большими группами. При слишком быстром ходе разложения печь 13 немного отодвигают назад и выжидают, пока выделение газа замедлится. При сожжении жидких или низ-

коплавких веществ место расположения навески в течение первых 5 мин охлаждают ватой, смоченной водой со льдом. Далее охлаждение снимают и, не допуская бурного выделения пузырьков в азотометре, в течение 10—12 мин передвигают печь, пока дно контейнера не окажется в ее центре. Если в этом положении в течение 1—2 мин пузырьки не выделяются, сожжение окончено. Быстро продвигают печь 13 в обратном направлении до смыкания с печью 14, закрывают кран 9, снимают все печи с трубки, устанавливают вентилем точной регулировки нужную скорость  $\text{CO}_2$  по поступлению пузырьков в воду, пускают ток  $\text{CO}_2$  в трубку и полностью открывают кран 9. Вытеснение продолжается 3—5 мин. Уменьшая с помощью крана 9 ток газа, поступающего в азотометр, определяют момент появления микропузырьков и заканчивают вытеснение.

Краны 9 и 3 закрывают, отсоединяют азотометр, разбивают пену постукиванием по резиновой трубке, соединяющей грушу с азотометром, и поднимают грушу выше уровня щелочи в нем. Через 10 мин отсчитывают объем азота с точностью до  $0,001 \text{ см}^3$  (лупа!) при равных уровнях щелочи в груше и азотометре, измеряют температуру и атмосферное давление и рассчитывают содержание азота.

Расчет. Содержание азота  $x$  (в %) вычисляют по формуле

$$x = F \cdot V \cdot 1,2507 \cdot 100/a,$$

где  $F$ —фактор приведения отсчитанного объема азота к нормальным условиям\*;  $V$  — объем газа в азотометре, мл; 1,2507 — масса  $1 \text{ см}^3$  азота при нормальных условиях;  $a$  — навеска, мг. (Таблицу факторов приведения объема газа к нормальным условиям. Приложение 0).



В значение  $V$  вносят следующие поправки: поправка на погрешность шкалы, установленная при калибровке азотомера; эмпирическая поправка на уменьшение объема вследствие прилипания раствора щелочи к стенкам градуированной части азотомера, равная 2% от измеренного объема; поправка, определенная сожжением чистого вещества (результат холостого опыта). Продолжительность одного определения 20—30 мин.

### **Определение азота с помощью прибора «Колеман», модель 29**

В приборе «Колеман», модель 29 осуществляется автоматическое сожжение навески по принципу микро-Дюма при сохранении ручных операций наполнения трубки для сожжения, введения навески и отсчета полученного объема азота с помощью микрометрического винта поршневой бюретки, связанного с цифровым показателем объема.

Следующие условия выполнения анализа можно рекомендовать как оптимальные. Из имеющихся в комплекте трубок для сожжения разных диаметров используют только широкие трубки. Время вытеснения газов сожжения в измерительную систему увеличивают до 4 мин при оптимальной скорости  $\text{CO}_2$  15—18 мл/мин. При анализе мономерных элементоорганических соединений реагентом в зоне сожжения служит  $\text{SiO}$  при 850—900 °С. Фторорганические соединения, нитрилы, азотистые гетероциклы и нитросоединения сжигают при 1000—1100 °С в присутствии оксида никеля, содержащего 20% оксида магния.

Полимеры, содержащие азотсодержащие гетероциклы или карборановые звенья, а также термообработанные полимеры сжигают также с оксидом никеля, засыпая навеску оксидами никеля и свинца(II). Необходимо учитывать, что эти реагенты разрушают кварцевую трубку для сожжения, сокращая срок ее службы с нескольких месяцев до 2—4 недель. Защита внутренней поверхности трубки вкладышем из платиновой фольги эффективна лишь при единичных анализах. При серийных анализах избежать коррозии

трубки не удастся даже при наличии платинового вкладыша. Стандартное отклонение  $S$  составляет 0,10—0,14% при  $\langle \rangle 10$ .

### **Тема 3. Элементный автоматический анализ органических соединений**

#### **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 C, H, N из одной навески пробы органического соединения, допускающий осуществление полной автоматизации.

В ходе развития органического элементного анализа можно отметить три наиболее важных этапа: создание методов микроанализа, переход к быстрым способам разложения, инструментализация и автоматизация аналитических процессов. Особенно наглядно эти этапы прослеживаются на примере совершенствования методов определения углерода, водорода и азота — основных элементов-органогенов. Принципиальную основу этих методов составляет сочетание окислительного разложения вещества и количественного измерения образующихся аналитических форм — диоксида углерода, воды и элементного азота. Этот принцип был предложен более 150 лет тому назад, но условия выполнения анализа претерпели за это время существенные изменения.

Переход от макроанализа Либиха — Дюма к микроанализу, осуществленный Преглем в 1910—1911 гг., можно охарактеризовать двумя показателями, а именно: масса анализируемого вещества была уменьшена в 50—100 раз, а количество окисляющих реагентов и соответственно размеры аппаратуры — всего в 10 раз. Таким образом была существенно повышена эффективность условий окисления навески, что позволило заметно ускорить этот процесс.

Для увеличения точности взвешивания при переходе к миллиграммовому диапазону по инициативе Прегля были сконструированы специальные микроаналитические весы. Они обладали по сравнению с обычными аналитическими большими на два порядка чувствительностью и воспроизводимостью, но при этом всего лишь в 10 раз меньшей предельной нагрузкой. Это дало возможность точно взвешивать не только микронавески, но и столь же точно определять относительно небольшие привесы достаточно тяжелых поглотительных аппаратов. Созданные - микроаналитические весы были по тем временам весьма совершенным инструментом. Они явились той основой, на которой стало возможным все последующее успешное развитие микроэлементного анализа.

Микроанализ по методу Прегля более четверти века оставался единственным методом в органическом элементном анализе. В ходе совершенствования этого метода гравиметрическое определение конечных продуктов окисления —  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , а также волуметрическое измерение азота достигли высокой точности. В то же время необходимость анализировать органические вещества все более сложной природы довольно скоро выявила недостаточное совершенство первого этапа анализа, а именно окислительного разложения пробы.

По мере распространения методов микроэлементного анализа на новые классы соединений стали проявляться определенные ограничения метода, и далеко не каждое соединение могло быть проанализировано правильно. При определении С и Н критическими оказались такие факторы, как скорость газа, температура и давление в системе, а также непостоянство свойств наполнения в трубке для сжигания. При определении азота часто стало наблюдаться неполное превращение его в элементный, а также наличие в газах, выходящих из трубки для сжигания, таких продуктов, как оксид углерода, метан и др.

В 20—30-е годы параллельно с широким внедрением в практику классических микроаналитических методов появилось множество их модификаций, не вносивших, однако, существенных изменений в основу метода. Принципиальным шагом вперед было создание в 40-е годы метода «пустой трубки», предложенного для СН-анализа, разработка способа прямого определения кислорода, а в 50-е годы — введение кислорода в реакционную зону при определении азота по Дюма —Преглю. Последний прием впоследствии сыграл большую роль при создании автоматических элементных анализаторов. Благодаря ему удалось в одном процессе совместить определение С и Н с определением азота по Дюма. Такое слияние двух методов в один открыло новые возможности более эффективного количественного окисления не только органических, но и элементоорганических соединений одновременно за счет совместного действия

газообразного кислорода и связанного кислорода твердых окислителей. Работы в этом направлении удачно совпали по времени с интенсивным развитием газовой хроматографии как способа разделения газообразных веществ и термокондуктометрии как средства их детектирования. Именно такое совпадение позволило впервые в элементном анализе создать способ одновременного определения из одной навески трех главных элементов — углерода, водорода и азота. Заложенный в этом методе принцип уже допускал осуществление полной автоматизации.

Первым из появившихся инструментальных методов, использованных в элементном анализе, была кондуктометрия. Она была применена для определения углерода, водорода и кислорода в органических веществах после превращения каждого из этих элементов в  $\text{CO}_2$ . Диоксид углерода поглощали разбавленным раствором  $\text{NaOH}$ .

При этом происходившее снижение концентрации гидроксильных ионов вызывало пропорциональное изменение проводимости поглотительного раствора.

Другой инструментальный метод — кулонометрия нашла применение прежде всего при определении водорода, а также при одновременном определении водорода и углерода после конверсии  $\text{CO}_2$  в воду в результате реакции с гидроксидом лития при повышенной температуре. Для совместного определения углерода и водорода в качестве способа окончания использовалась также комбинация кондуктометрического и кулонометрического методов. В последнем случае практически всегда применяли ячейки Кейделя.

Из электрохимических способов окончания заслуживает внимания и потенциометрическое титрование для определения  $\text{CO}_2$  нередко в сочетании с кулонометрией. Основанные на этом принципе титраторы сначала были созданы для определения углерода в неорганических материалах — сталях и сплавах, а затем уже для определения углерода и кислорода в органических

соединениях. Стоит упомянуть и об определении углерода и водорода другими физическими и физико-химическими методами, например с помощью недисперсионной ИК-спектроскопии или титрованием  $\text{CO}_2$  в неводной среде с фотоэлектрической индикацией конечной точки. Были предложены также методы с манометрическим окончанием.

Наиболее широкое применение как способ измерения концентрации продуктов деструкции органических соединений получило детектирование по теплопроводности с помощью катарометра. Его использование в органическом элементном анализе базировалось на достижениях других физико-химических аналитических методов, в особенности газовой хроматографии. Последняя значительно стимулировала разработку и реализацию различных способов детектирования, в том числе и по теплопроводности. Достоинствами катарометра являются простота аппаратного оформления, достаточная чувствительность и довольно широкий диапазон линейности отклика. Кроме того, он чувствителен к абсолютному большинству газообразных продуктов окисления органических соединений, могущих образовываться при определении С и Н. Эти особенности катарометра создают ему большие преимущества по сравнению, например, с электрохимическими детекторами. Однако применение детектора по теплопроводности в большинстве случаев связано с необходимостью предварительного разделения продуктов реакции. Тем не менее значительная универсальность свойств катарометра позволяла надеяться на возможность создания с его помощью метода одновременного определения С, Н и N в ходе одного аналитического процесса. Реализация такой возможности потребовала в свою очередь создания условий проведения анализа, предусматривающих применение в качестве газа-носителя гелия.

Опубликованные в 60—70-е годы методы с применением катарометра отличались в основном способами разделения продуктов окисления, а также конструкцией реакционной части приборов. Из приемов разделения применяли селективную абсорбцию, аналогичную используемой в

классических методах, но с заменой заключительного взвешивания аналитических форм на измерение теплопроводности газа, использовали также селективную адсорбцию с последующей десорбцией и сочетание обоих методов. Однако наиболее широкое применение получила газовая хроматография, развитие которой в те годы достигло наибольшего расцвета.

Главным препятствием на пути внедрения этих методов в широкую практику стала необходимость гарантии точности определения отдельных элементов, равная точности классических методов. Выполнение этого требования необходимо для надежной идентификации новых органических веществ. Но в 60-е годы уровень совершенства коммерчески доступных электронных устройств для обработки сигнала детектора позволял лишь с трудом достигать требуемой точности  $\pm 0,2\text{—}0,3\%$  (абс.) для каждого из элементов С, Н и N. Наиболее остро эта проблема ощущалась в случае окисления навески в динамических условиях, когда необходимо интегрировать сигнал детектора во времени. Такой способ требуется при наиболее простом приеме измерения сигнала детектора по высоте хроматографических пиков. Эти затруднения удалось обойти, используя статическое окисление, для чего в системе необходима специальная камера для сбора, разбавления и гомогенизации продуктов реакции и гелия при постоянных условиях. Такие системы благодаря своей эффективности используют и в современных приборах. При наличии указанной камеры отпадает необходимость в интеграторе, становится возможным регулировать процесс окисления, а также устранять сорбцию продуктов окисления компонентами наполнения реактора. Более того, разбавление реакционных продуктов в камере устраняет проблему, связанную с возможной нелинейностью отклика детектора. Поэтому статические методы с разбавлением применяют чаще, чем динамические системы, основанные на элюентной газовой хроматографии. Тем не менее последняя имеет преимущество в скорости анализа.

Прогрессу в развитии автоматических методов элементного анализа в значительной мере способствовало создание общедоступных микро- и ультрамикровесов, работа которых основана на электромагнитном принципе. Это во много раз ускорило взвешивание, позволило работать с навесками менее 1 мг, а также максимально автоматизировать анализ.

Создание современных электронных устройств дало возможность значительно усовершенствовать обработку сигнала детектора. Это способствовало достижению больших успехов в развитии инструментальных и автоматических методов органического элементного анализа.

Описанный выше последний этап развития элементного анализа характеризовался тенденцией к созданию микро- и ультрамикрометодов. Однако в последнее время наблюдается повышенный интерес к анализу сравнительно больших проб органических материалов, в основном природного происхождения. Это связано с необходимостью анализа биологических объектов, продукции сельского хозяйства, с изучением биосферы, экологических условий. Целью таких анализов становится определение следовых концентраций большого числа элементов.

Сегодня ассортимент автоматических анализаторов для органического элементного анализа, выпускаемых промышленностью, широк и разнообразен.

## **Часть 2. Основные принципы автоматических методов «CHN» 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 реакторах с байпасом можно использовать реактивы, которые в противном случае были бы непригодны для анализа.~~

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.

## **Подготовка проб к анализу, взвешивание**

Как и в классическом элементном анализе органических соединений, в автоматическом анализе подготовка проб является весьма важной операцией, имеющей большое значение для получения правильных и точных результатов в особенности при работе в ультрамикромасштабе. Способ отбора навески зависит прежде всего от характера анализируемой пробы, ее гигроскопичности, гомогенности, летучести. Наиболее важным требованием, предъявляемым к пробе, является полное отсутствие в ней влаги и растворителя. Как правило, соответствующие операции по их удалению проводят химики, отдающие пробы на анализ. Кроме того, для обеспечения представительности пробы, в особенности в случае ультрамикроанализа, образец должен быть максимально гомогенен.

В зависимости от способа ввода проб в реактор анализатора (горизонтального или вертикального) образцы взвешивают в контейнерах в форме лодочек или капсул. Их изготавливают из алюминиевой, оловянной или серебряной фольги, в исключительных случаях применяют лодочки из платины. Размеры контейнеров выбирают в зависимости от массы навески. При этом следует учитывать, что сам материал контейнера участвует в процессе окисления пробы. Так, большую роль играет тепло, которое выделяется при горении оловянной капсулы; образующийся при этом диоксид олова дает сплавы с некоторыми мешающими элементами. За счет этого создаются благоприятные условия сжигания пробы. Лодочки или капсулы, как правило, входят в комплект с прибором, а иногда фирма поставляет материал для их изготовления. Существуют фирмы, которые занимаются производством лодочек и капсул различного размера из требуемого материала. Летучие и жидкие пробы герметически запечатывают в металлические или стеклянные капилляры с помощью специального устройства (например, фирмы «Перкин Элмер»).

Нередко бывает необходимо добавить к навеске пробы в контейнере специальный вспомогательный реагент. Такой реагент может выполнять

функцию донора кислорода, катализатора, плавня, образующего нелетучие соединения с мешающими элементами, или же совмещать все эти функции одновременно. Из подобных реагентов наибольшее применение находят продукт термического разложения  $\text{AgMnO}_4$  (катализатор Кербля - ПТРПС),  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Донорами кислорода служат в основном первые четыре реагента. При этом ПТРПС также выполняет роль катализатора и реагента, частично поглощающего галогены и серу. Функции  $\text{WO}_3$  основаны главным образом на связывании мешающих элементов в термостойкие соли, но для этого необходима достаточно высокая температура. Бывает удобно пользоваться смесью  $\text{WO}_3$  с  $\text{V}_2\text{O}_5$ , обеспечивающей образование расплава при более низкой температуре. Оксид хрома(III) действует как катализатор поверхностного горения. Удобны смешанные препараты, например, препарат фирмы «Хьюлетт — Паккард». Разумеется, эти препараты рассчитаны на одноразовое использование. Они позволяют провести не только быструю деструкцию децимиллиграммовой пробы до газообразных продуктов, но и полное их окисление в инертной атмосфере.

Однако добавление подобных реагентов к пробе часто приводит к увеличению ошибки определения за счет возрастания результата холостого опыта. Этот источник погрешности можно свести к минимуму за счет тщательной подготовки препаратов и применения ограниченного их количества.

Следует подчеркнуть, что положительное влияние добавляемых реагентов в случае анализа наиболее трудно сжигаемых веществ неоспоримо.

При взвешивании проб удобно и целесообразно пользоваться микроэксикатором, изготовленным из алюминия, его сплавов или латуни (никелированной); внутри такого микроэксикатора имеется углубление, заполняемое силикагелем; сверху помещают маленькую чашку Петри (рис. 15). Пробу помещают в микроэксикатор в лодочках или капсулах после взвешивания и при переносе их к анализатору.

Жидкие пробы удобнее всего вводить с помощью микрошприца (например, производства фирмы «Гамильтон», Швейцария).

В классическом микроанализе взвешивание является длительной и трудоемкой операцией. Появление в 1957 г. электронных весов привело к большой экономии труда и времени и вообще имело принципиальное значение для развития автоматических методов.

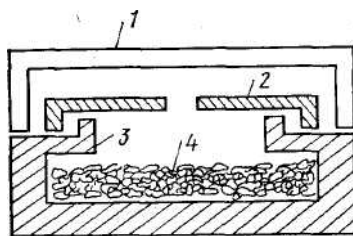


Рис. 15. Микроэксикатор.

1 — чашка Петри; 2 — металлическая крышка с отверстием; 3 — корпус микроэксикатора; 4 — силикагель

Электронные весы быстро совершенствовались: улучшилась их чувствительность, точность и воспроизводимость, отпала необходимость в ручных операциях и переводе данных о массе в форму, необходимую для ввода в ЭВМ. Это позволило осуществить прямую связь весов с печатающим устройством или ЭВМ, что значительно облегчило процесс накопления и обработки данных. Большим преимуществом электронных весов является то, что для их работы не требуется постоянных температуры и влажности, они могут быть установлены непосредственно в лабораторном помещении и не нуждаются в антивибрационных устройствах.

Электронные весы можно разделить на три категории: полностью электронные, электромеханические и гибридные. Для элементного ультрамикро- и микроанализа наибольший интерес представляют первая и вторая категории. Принцип работы электронных весов состоит в том, что измеряется изменение силы тока, необходимое для поддержания равновесия. Ток протекает через компенсирующую индукционную катушку, помещенную в магнитное поле. Примером таких весов являются весы фирм «Кан», «Перкин Элмер» (США) и Дзержинского филиала ОКБА «Химавтоматика». Эти весы можно размещать непосредственно на рабочем столе, так как они не подвержены действию паров химических веществ, их можно переносить, не опасаясь повреждения или потери точности.

Электромеханические весы («Сарториус», «Меттлер») более чувствительны к действию окружающей среды, но в надлежащих условиях не уступают по

точности электронным. Для целей микроанализа в настоящее время могут быть рекомендованы следующие марки весов: «Кан 23», «Каи 23 BCD», «Перкин Элмер» модель АД-2, «Сарториус 4431» (Германия), «Меттлер ME 22» (Швейцария).

Электронные автоматические микровесы МВА-03 (Дзержинский филиал ОКБА) предназначены для измерения массы проб. Диапазон величин масс, измеряемых микровесами от 0,1 до 10 мг, разбит на два поддиапазона: 0—1 мг и 0—10 мг, время выхода на режим 1,5 ч; время установления показаний 40 с. Среднее квадратичное отклонение микровесов для поддиапазона 0—1 мг  $S = 0,5$  мкг, а для поддиапазона 0—10 мг  $S = 5$  мкг.

Торсионные весы, например весы марки WH (ПНР) имеют ограниченное применение — в основном для взвешивания биологических материалов и образцов почв (навески 10 мг). Весами торсионного типа с успехом можно пользоваться в ультрамикрообласти.

### **Дозировка и ввод проб в реактор**

В первых вариантах автоматических анализаторов использовали горизонтально расположенные реакторы и пробы вводили вручную с помощью толкателя или магнита в контейнерах в виде лодочки, подобно классическим методам. В качестве материала использовали алюминиевую, серебряную и оловянную фольгу. Со временем чаще стали применять вертикально расположенные реакторы, позволяющие легче осуществлять автоматический ввод проб. В связи с этим возникло новое требование к контейнеру для ввода проб, а именно цилиндрическая форма, материалы использовали те же. При вводе проб в цилиндрических капсулах в пиролизной зоне реактора накапливаются оксиды остатков проб и контейнеров, что усиливает коррозию кварцевой трубки. С целью предотвраще

ния этих явлений пользуются защитной гильзой из никелевой фольги или кварцевой трубки, вставляемой в реакционную зону.

Ввод проб вручную как при горизонтальном, так и при вертикальном расположении реактора является трудоемкой операцией и допустим лишь при малосерийных анализах.

Основу конструкции всех современных автоматических дозаторов вертикального типа составляет поворотный диск-магазин с отверстиями для капсул с пробами. В начале анализа очередной навески при соответствующем повороте диска проба в контейнере падает либо сразу в реактор, либо сначала в шлюзовую камеру, продуваемую газом-носителем, а затем после удаления воздуха — в реакционную зону. Последний вариант позволяет добавлять новые пробы в дозатор по ходу анализа серии навесок, находящихся в соприкосновении с окружающей средой. Емкость одного магазина — до 50 проб; в случаях непрерывной эксплуатации полностью автоматизированного прибора используют ярусные системы магазинов большей емкости. Поворот магазина осуществляется с помощью небольшого электромотора или пневматически. Чтобы дозатор работал бесперебойно и точно без преждевременного падения капсул, необходимо строго соблюдать определенные правила запечатывания контейнеров и их укладки в магазин.

### **Реакционный блок**

Реакционный блок прибора обычно представляет собой кварцевую трубку (иногда — металлическую из специального никелевого сплава) с внутренним диаметром 9—14 мм, ее помещают в вертикальную печь. Определение отдельных элементов или совместное определение нескольких из них в органических соединениях основано на полном окислении пробы (при определении C, H, N и S) или же на восстановительной конверсии продуктов термического разложения пробы на угольном контакте в инертном газе (определение O). Соответствующий процесс проводят в статическом, а в большинстве случаев в динамическом режимах. Для

ускорения реакции, как уже упоминалось выше, применяют различные дополнительные реагенты. Поскольку эти реагенты, находясь в реакционной зоне при высокой температуре ( $\gg 1000^\circ\text{C}$ ), они должны иметь следующие свойства: 1) не корродировать кварцевую трубку; 2) не спекаться, быть стойкими к истиранию и сохранять форму гранул; 3) не сорбировать целевые продукты реакции; 4) селективно сорбировать мешающие элементы, проявляя высокую сорбционную емкость при серийных анализах; 5) основной окислительный компонент наполнения должен выполнять роль донора кислорода, способного к поддержанию обратимого процесса окисления — восстановления; 6) окислительное наполнение должно иметь низкое давление кислорода при рабочей температуре; 7) реагент должен быть недорогим и легко приготавливаемым в лабораторных условиях.

Этим строгим критериям отвечает лишь небольшая часть упоминавшихся выше реагентов. На практике можно пользоваться универсальными наполнителями реактора, позволяющими проводить анализы всех типов веществ. Однако чаще применяют более простые по составу и экономичные реагенты целевого назначения, пригодные для анализа достаточно узкого круга однотипных веществ.

### **Окислительная минерализация пробы**

Окислительная минерализация пробы, на которой основано определение C, H, N и S, постоянно совершенствовалась. Метод сжигания в «пустой» кварцевой трубке, не нашел широкого применения в автоматических приборах, несмотря на видимую его перспективность во многих отношениях. Причина заключается в том, что сжигание в ненаполненной трубке не обеспечивает выполнения основного требования — мгновенного и полного сжигания пробы. Для обеспечения этого требования кроме газообразного кислорода в зоне окисления блока разложения и в виде добавки к навеске были использованы катализаторы и окислители, традиционно используемые в классическом органическом элементном анализе  $\text{SiO}$ ,  $\text{CO}_3\text{O}_4$  и ПТРПС, нашли применение при анализе в байпасной системе в атмосфере чистого



кислорода или гелия при наличии достаточного количества донора кислорода и катализатора.

Методы, в которых сожжение пробы происходит в динамическом режиме в токе гелия, обогащенного лишь на короткое время (в момент ввода пробы) кислородом, требуют мгновенного разложения пробы. Это достижимо лишь при высоких температурах порядка  $1000+50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , когда давление кислорода над упомянутыми первоначальными реагентами слишком высоко, но малоэффективно. Это заставило искать реагенты по свойствам катализатора поверхностного горения, или  $\text{NiO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ . Разумеется, их можно комбинировать с платиной, действующей в присутствии кислорода чисто каталитически.

Минерализация пробы при одновременном определении С, Н, N при селективном определении отдельных элементов проходит в трех зонах: зоне пиролиза, зоне доокисления и восстановительной зоне.

В зоне пиролиза при высокой температуре наступает деструкция пробы, проходящая более эффективно в среде кислорода или его смеси с гелием. При этом окисляется и материал лодочки, если она изготовлена из алюминиевой или оловянной фольги. В последнем случае происходит энергичная экзотермическая реакция, способствующая превращению пробы в газообразные продукты. Металлическая фольга должна быть очень тонкой (не толще 0,01 мм), в противном случае олово частично возгоняется и проходит через зону доокисления, что искажает результаты анализа. Для трудносжигаемых веществ, содержащих, например, В, Р, Si, щелочные металлы, целесообразно применять плавни, которые с названными элементами образуют нелетучие соединения. В качестве таких добавок чаще всего используют  $\text{WO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ . Иногда следует рассредоточить пробу в небольшом количестве ПТРПС,  $\text{SiO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Этот прием способствует быстрому превращению пробы в газообразные продукты. Качество реагентов должно обеспечивать низкий результат холостого опыта. Такой способ рекомендуется главным образом при работе на приборах с

горизонтальным расположением реактора, когда остатки проб и лодочек после сжигания легко удаляются из зоны пиролиза.

В анализаторах с вертикально расположенным реактором полнота окисления обеспечивается, как правило, газообразным кислородом, высокой температурой пиролиза, усиливающиеся экзотермической реакцией окисления оловянного контейнера, в отдельных случаях используют в качестве добавки к навеске  $\text{WO}_3$  или  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

Как правило, в пределах зоны пиролиза не происходит полного сжигания пробы. Поэтому далее в приборе по ходу газа помещают реагенты, обеспечивающие окончательное доокисление продуктов пиролиза.

Зона доокисления представляет собой часть реакционной трубки, заполненной достаточно длинным слоем реагента, выполняющего роль катализатора, а при необходимости и донора кислорода. Этот слой может состоять из  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (анализатор фирмы «Карло Эрба»),  $\text{SiO}$  и  $\text{CeO}_2$  (анализатор фирмы «Хереус»),  $\text{SnO}_2$  (CHN-1 фирмы «Ково») или комбинации  $\text{Pt} + \text{Ag}_2\text{WO}_4$  на оксиде магния,  $\text{Ag}_2\text{O} + \text{Ag}_2\text{WO}_4$  на хромосорбе Р и  $\text{AgVO}_3$  (анализатор фирмы «Перкин Элмер»). При анализе трудносжигаемых веществ рекомендуется применять  $\text{AgVO}_3$ , соединений бора —  $\text{WO}_3$ , полимеров, содержащих бор и кремний —  $\text{MnO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{WO}_3$ , а также смесь  $\text{WO}_3 + \text{Ag}_2\text{WO}_4 + \text{AgMnO}_4$ . Было предложено и универсальное наполнение, состоящее из золотой и серебряной ваты, платинированного асбеста и слоя из 9 частей  $\text{MgO}$  и 1 части смеси (1:4)  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$ :  $\text{ZrO}_2$  и платинированного асбеста. При анализе соединений фтора и фосфора хорошие результаты были получены с  $\text{Co}_3\text{O}_4$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с  $\text{Ag}$  на пемзе и  $\text{CeO}_2$ .

Газовая смесь, образовавшаяся после сжигания пробы, поступает в восстановительную зону, название которой полностью не отражает всех происходящих в ней реакций, служит для количественного восстановления оксидов азота в элементный азот, поглощения непрореагировавшего избыточного кислорода, хемосорбции галогенов, а в случае необходимости —

для осуществления конверсии  $\text{SO}_3$  в  $\text{SO}_2$  при определении серы и при совместном определении C, H, N, S или C, N, S. Эту зону обычно наполняют металлической проволокообразной медью с относительно большой площадью активной поверхности. В каждом случае следует выбирать оптимальные температуру и длину слоя. Обычно при определении C, H, N поддерживают температуру 650 °С, при определении S — 820 °С. Недостатком меди является ее склонность к спеканию при указанной температуре. Во избежание этого было предложено применение посеребренной меди, однако этот препарат оказался малоэффективным. Использование для указанных целей  $\text{Cu}_2\text{O}$  тоже не обеспечивает полноты протекания реакций. Кроме окислительно-восстановительных реакций, протекающих в реакционном блоке, здесь также осуществляется поглощение мешающих элементов с помощью селективно-адсорбирующих реагентов, таких, как Ag,  $\text{AgWO}_4$ ,  $\text{AgVO}_3$ , MgO,  $\text{CeO}_2$  и др. Это необходимо, если соответствующие реагенты не предусмотрены в составе наполнения зоны доокисления или если эту роль не выполняют плавни и окислители, добавленные непосредственно к пробе в зоне окисления.

При анализе веществ, содержащих галогены и серу, самой важной стадией является абсорбция галогенов и оксидов серы. Чаще всего для этой цели применяют различные препараты металлического серебра, обладающие большой поверхностью. Весьма эффективными являются комбинированные препараты  $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Ag}$  и  $\text{SnO}_2 + \text{Ag}$ .  $\text{AgVO}_3$  и Ag с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  адсорбируют  $\text{SO}_2$  активнее, чем чистое металлическое серебро; смешанный препарат  $3\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  намного интенсивнее поглощает фтороводород, чем чистый MgO. То же можно отметить относительно  $\text{AgWO}_4$  на MgO и Ag с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , на которых абсорбция хлороводорода происходит активнее, чем на  $\text{AgWO}_4$  или  $\text{AgVO}_3$ . В качестве поглотителя фтора чаще всего применяют MgO, эффективен при этом и Ni. Эти реагенты помещают либо в зону доокисления, либо в восстано-вительную зону в соответствии с оптимальной температурой их действия.

### **Восстановительная конверсия продуктов пиролиза пробы на угольном контакте и каталитическое гидрирование.**

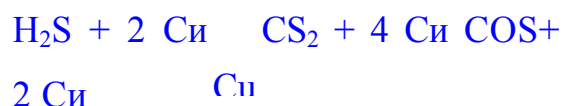
Большинство автоматических методов определения С, Н, N можно использовать для определения О в органических соединениях, внося небольшие изменения в реакционную часть прибора. Практически во всех случаях для прямого определения кислорода используют пиролиз пробы в инертном газе (чаще всего гелии) и восстановительную конверсию продуктов пиролиза на угольном контакте с никелем или платиной аналогично классическому элементному анализу. Очень редко применяют пиролиз пробы в водороде и гидрирование по хорошо известным причинам небезопасности работы с водородом.

Пиролиз пробы при восстановительной конверсии на угольном контакте проводят в серебряных (платиновых) лодочках или капсулах. Алюминиевая фольга ограниченно применима вследствие возможных вторичных реакций с пленкой оксида, которая всегда имеется на поверхности металлического алюминия.

При пиролизе органического соединения, состоящего только из С, Н и О, образуется газообразная смесь, которая содержит СО, СО<sub>2</sub> и Н<sub>2</sub>О. Током инертного газа она переносится к угольному контакту, где происходят В результате пиролиза проб обычно выделяются и другие продукты, такие, как СН<sub>4</sub>, HCN, NH<sub>3</sub>, галогеноводороды, которые при соприкосновении с угольным контактом могут вызывать нежелательные побочные процессы. В слое угля за счет реакций СО<sub>2</sub> и других оксидов, видимо, возможно образование комплексов углерода и кислорода типа С<sub>ж</sub>О<sub>у</sub>, где  $x \sim y$ . Эти комплексы при температуре контакта довольно медленно разлагаются в среде инертного газа с выделением СО, что значительно увеличивает результаты холостого опыта. Однако соблюдение постоянных условий анализа и однотипность анализируемых проб позволяют обеспечить точность анализа в допустимых пределах. Заметное изменение результата холостого опыта

наблюдается при анализе веществ, образующих вследствие деструкции, например, галогеноводороды, оксиды азота, циановодород, аммиак и др. Разумеется, для получения правильных результатов количество продуктов пиролиза должно быть примерно постоянным. Для этого необходимо, чтобы содержание кислорода в навесках укладывалось в довольно узкий диапазон. Показано, что образование комплексов  $C_xO_y$  может быть подавлено с помощью непрерывного добавления к газу-носителю галогеноводородов или других полярных веществ. Однако при этом наблюдается быстрое снижение активности катализатора (никеля, платины), входящего в состав угольного контакта. Поэтому более целесообразна добавка азотсодержащих веществ, хотя они менее активны, чем галогенпроизводные.

Наличие в угольном контакте платины (50%) или никеля (20—50%) значительно снижает оптимальную температуру конверсии. Так, если для чистого угля она составляет  $1120^\circ\text{C}$ , то для платинированного и никелированного угля она составляет  $900^\circ\text{C}$ . Применение таких контактов подавляет нежелательные реакции кварца трубки с углем и его сорбционную активность по отношению к целевым продуктам. Особенно эти положительные качества ощутимы при динамических методах анализа с газохроматографическим разделением продуктов реакции. Как оптимальную можно рекомендовать температуру  $1050^\circ\text{C}$  и для чистого угля, и для катализированных контактов. При этой температуре наступает полная диссоциация метана, могущего образовываться в ходе разложения. Метан, как известно, осложняет разделение конечной газообразной смеси и снижает точность определения, если по ходу анализа осуществляется дополнительное окисление оксида в диоксид углерода. При анализе серусодержащих соединений образуются  $CS_2$ ,  $COS$  и  $H_2S$ , которые необходимо удалять из реакционной смеси. Для этого после контакта по ходу газа-носителя располагают слой меди, на котором при  $900^\circ\text{C}$  проходят реакции:



## СО.

Во многих автоматических методах применяют доокисление продуктов реакции после восстановительной конверсии на угольном контакте. Чаще всего это осуществляется с помощью слоя оксида меди при 650—750 °С; галогены при этом задерживаются серебром. В конечном итоге образуется смесь  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  в гелии, как при определении С, Н, N. Это дает возможность использовать прибор не только для определения С, Н, N, но и О.

Каталитическое гидрирование пробы может быть использовано при анализе достаточно летучих веществ простого химического состава, предпочтительно состоящих только из С, Н и О. Гидрирование целесообразно при безнавесочном определении эмпирической или молекулярной формулы неизвестных соединений по соотношению высот хроматографических пиков, когда вещество количественно переводят в метан и воду (определение С и О) с помощью катализатора.

### **Разделительная часть**

Компоненты смеси продуктов минерализации пробы следует перед детектированием разделить. Это осуществляется несколькими способами: избирательной абсорбцией избирательной абсорбцией с последующей десорбцией; газовой хроматографией; с помощью селективных детекторов; комбинированными способами — сочетанием некоторых из вышеперечисленных.

### **Избирательная абсорбция**

Типичным примером разделения с помощью избирательной абсорбции служит селективная хемосорбция диоксида углерода и воды в методе классического определения С и Н, когда вода абсорбируется ангидроном, а диоксид углерода — аскаритом. На аналогичном принципе основаны автоматические методы (анализатор фирмы «Перкин Элмер» модель 240 и прибор фирмы «Янако» «CHN» Кордер МТ-2»). Здесь классическое

взвешивание до и после абсорбции заменено последовательным измерением теплопроводности газообразной смеси до и после избирательной абсорбции каждого из компонентов. Однако при этом следует учитывать, что в гомогенизированной смеси газов при селективной абсорбции одного из компонентов наступают изменения концентрации и других компонентов. При большом разбавлении целевых компонентов такими изменениями иногда можно пренебречь, но в некоторых случаях с ними следует считаться и вносить соответствующие поправки. Определенным недостатком системы, использующей селективную абсорбцию, является необходимость наличия нескольких детекторов, например, при определении C, H, и N — трех пар катарометров.

Разделение методом избирательной абсорбции можно проводить в основном двумя способами: либо в динамических условиях реакции разделения и детектирования, либо с включением камеры разбавления между реактором и разделительно-детекционной частью. К первому способу, по существу, можно отнести метод Валиша, принцип которого положен в основу анализатора фирмы «Техникой». Навеску сжигают в токе гелия с добавкой 3% кислорода. Избыток кислорода задерживается медью, которая, кроме того, восстанавливает и оксиды азота. Образовавшаяся вода абсорбируется слоем си-ликагеля. Оставшиеся компоненты газовой смеси — сумма  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$  регистрируется катарометром. После этого  $\text{CO}_2$  абсорбируется, а  $\text{N}_2$  регистрируется сравнительной ячейкой катарометра. Недостатком такого способа анализа является то, что абсорбция из газового потока  $\text{CO}_2$  при работе в микромасштабе приводит к значительным изменениям концентрации азота в гелии и нарушению скорости газов. В связи с этим метод может давать надежные результаты только с ультрамикронавесками и при использовании эталонного вещества, близкого по составу к анализируемому.

Второй способ разделения положенный в основу работы анализаторов фирм «Перкин Элмер» и «Янако», основан на применении камеры, в которой происходит разбавление продуктов разложения пробы и их

гомогенизация перед разделением. Как уже упоминалось, такая камера выполняет функцию интегратора, а также гарантирует линейность отклика детектора. Кроме того, она обеспечивает полное окисление трудногорящих веществ. Наличие камеры разбавления устраняет осложнения, вызываемые изменениями концентраций компонентов по ходу их последовательной адсорбции.

**Избирательная адсорбция с последующей десорбцией** положена в основу работы анализатора «CHN Рапид» фирмы «Хереус». В нем реализована динамическая система сожжения с использованием селективной адсорбции  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  на силикагеле при соответствующих температурах, сопровождаемой последующей десорбцией и интеграцией сигнала детектора. По существу, этот анализатор является модификацией ранее описанного прибора. Сожжение ведут в токе кислорода, дозируемого в момент ввода пробы. При сожжении сравнительно больших навесок порядка 0,5—25 мг концентрации десорбированных компонентов достаточно высоки. Поэтому отклик детектора оказывается нелинейным и для расчетов результатов требуется регрессионный анализ сигнала детектора. Селективную адсорбцию и десорбцию воды с использованием силикагеля применяют и в других методах и приборах.

**Газовая хроматография (ГХ)** (дает возможность быстрого разделения продуктов реакции на колонке, имеющей практически не ограниченную во времени сорбционную емкость и работоспособность. Колонка не требует ни регенерации, ни замены насадки в условиях работы при постоянной температуре. ГХ легко поддается автоматизации. Но требования к точности определения отдельных элементов в элементном анализе гораздо выше, чем в обычной ГХ. Это обстоятельство вызывает необходимость жесткой стабилизации всех параметров, влияющих как на хроматографический процесс, проходящий в колонке, так и на работу детектора. Это прежде всего касается точного термостатирования колонки, стабилизации скорости потока газа-носителя и четкости электронной обработки сигнала детектора.



Продукты минерализации пробы могут быть хроматографически разделены с помощью проявительной, вытеснительной и фронтальной техники

При использовании проявительной (элюентной) хроматографии требуется мгновенный ввод определенного объема анализируемой смеси в колонку, заполненную соответствующим сорбентом. Разделяемая смесь движется по колонке с помощью газа-носителя (чаще всего инертного газа). При этом компоненты смеси разделяются между неподвижной и подвижной фазами за счет разности во времени удерживания компонентов различной природы. В результате они движутся с различной скоростью и выходят из колонки поочередно в виде разделенных зон. Эти зоны пропорциональны количеству соответствующих компонентов, а время их выхода из колонки характеризует природу компонентов.

В вытеснительной хроматографии реакционную смесь вводят в колонку тоже мгновенно, и движется она под действием специального агента — вытеснителя. Он непрерывно подается в колонку в виде чистого пара или инертного газа, насыщаемого этим паром. Вытеснитель должен обладать наибольшим сродством к неподвижной фазе, а газ-носитель, наоборот, не должен сорбироваться. Вытесняемые компоненты конкурируют друг с другом и выходят из колонки последовательно, в порядке возрастания их адсорбционной способности. Хроматограмма при этом состоит из ступеней, каждая из которых соответствует чистому компоненту. Время выхода компонента из колонки пропорционально его количеству.

Во фронтальной хроматографии анализируемую смесь исходного состава или разбавленную газом-носителем непрерывно вводят в хроматографическую колонку. Отдельные компоненты распределяются между подвижной и неподвижной фазами; время их удерживания пропорционально их сорбционным свойствам. Элюируемые компоненты на дифференциальной хроматограмме соответствуют отдельным ступеням. Первая ступень отвечает чистому первому компоненту, вторая — смеси первого и второго

компонентов, третья — смеси первого, второго и третьего компонентов и т. д. в порядке возрастания их сорбционной способности. Этот процесс длится до тех пор, пока из колонки не выйдет смесь исходного состава. Высота ступени чистого компонента пропорциональна его количеству.

В настоящее время подавляющее большинство хроматографических исследований проводят по принципу проявительной хроматографии. Для получения правильных результатов требуется мгновенный ввод разделяемой смеси одной порцией и всегда в одинаковых условиях. Это требование трудно выполнимо при проведении предварительной минерализации органических веществ обычными способами и при работе с навесками, принятыми в классическом элементном анализе. Вытеснительная техника хроматографирования неудобна в связи с применением специального вытеснительного агента, поэтому ее в автоматическом анализе не используют. Фронтальный анализ тоже редко применяют в практике элементного анализа, так как он осложнен конкурентной сорбцией и взаимодействием отдельных компонентов по ходу хроматографического процесса. Но в некоторых случаях фронтальная техника может иметь ряд преимуществ перед вытеснительной хроматографией.

Выбор газа-носителя зависит от характера применяемого детектора. Поскольку в большинстве случаев применяют катарометр, используют обычно гелий и только в исключительных случаях водород. Иногда используют аргон, кислород и азот, если они обеспечивают более чувствительный отклик на определяемое вещество и при условии линейного отклика в широком интервале концентраций, например, при определении СО в азоте. Во всяком случае следует учитывать, что применение кислорода, азота, аргона усложняет отклик катарометра, так как кроме теплопроводности начинает сказываться и тепловая конвекция, что повышает инерционность детектора, особенно диффузного типа.

Выбор подходящего сорбента диктуется характером продуктов реакции, подлежащих разделению. Часто приходится отделять мешающие

реакционные продукты. В таком случае более уместно хроматографическое разделение, чем применение избирательного абсорбирующего наполнения, которое необходимо часто менять или регенерировать. Для разделения простых низкокипящих компонентов, наиболее часто встречающихся в элементном анализе, применяют хроматографию «газ — твердое вещество», тогда как хроматографию «газ — жидкость» применяют в исключительных случаях. В отличие от классических методов и от некоторых автоматических методов, основанных на селективной абсорбции, хроматографирование позволяет вести контроль за реакционным процессом. Например, возможно обнаруживать в газах сжигания метан, что указывает на неполноту процесса окисления. Для определения кислорода пригодны молекулярные сита 5А, на которых происходит разделение  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ .

Хроматографическое разделение  $N_2$ ,  $CO_2$  и  $H_2O$  при определении С, Н, N вначале представляло трудную задачу. Вода, т. е. сильнополярное вещество с относительно высокой температурой кипения, по своим свойствам значительно отличается от остальных указанных компонентов. Поэтому быстрое изотермическое отделение ее в данном случае невозможно. В одних методах эта проблема решалась путем избирательной адсорбции воды с ее последующей десорбцией, в других — за счет ее конверсии в продукты иной природы. Применялось и разделение на двух колонках. В первой из них вода отделялась от суммы азота и диоксида углерода, а во второй — азот от диоксида углерода. Но окончательное решение этой проблемы было достигнуто за счет внедрения новых сорбентов на основе сополимеров винилэтилбензола и дивинилбензола, выпускаемых под коммерческими названиями порапак, хромосорб и т. п. Эти сорбенты пригодны также для разделения диоксида серы, сероводорода и метана. В некоторых случаях для тех же целей хорошо зарекомендовал себя силикагель.

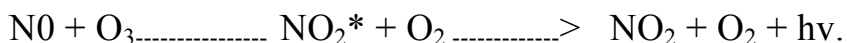
Газожидкостная хроматография была использована лишь при определении галогенов, галогеноводородов и диоксида серы. В качестве неподвижных фаз также были рекомендованы силиконовое масло кель Ф или смазка апиэзон, иногда галогенированные углеводороды и динонилфталат.

**Применение селективных детекторов.** Для определения C, H, N, O, S практически во всех коммерческих анализаторах в качестве детектора применяют катарометр. Он дает отклик на все могущие образовываться продукты реакции. Для тех же целей широко применяют так называемые весы Мартина — детектор, измеряющий плотность газа. Он может заменить катарометр при анализе коррозионно-активных веществ, таких, как галогены и галогеноводороды, так как в данном случае анализируемые газы не приходят в соприкосновение с датчиками.

Применение селективных детекторов в отличие от вышеприведенных позволило бы изолировать разделительную часть анализатора, что во многих случаях значительно ускорило бы процесс анализа. Из широко распространенных детекторов такого типа можно воспользоваться детектором по электронному захвату, щелочным пламенно-ионизационным детектором, пламенно-фотометрическим или основанным на использовании недисперсионной инфракрасной спектроскопии. Детектор последнего типа применяют, например, при экспрессном определении углерода и серы в сталях (анализатор фирмы «Леко»).

Представляет интерес хемилюминесцентный принцип определения общего химически связанного азота, использованный в анализаторе фирмы «Антекс». Он применим для анализа образцов различной природы и отличается быстродействием и точностью. Метод заключается в том, что пробу сжигают при высокой температуре, при которой весь связанный азот превращается в легко детектируемый оксид. Продукты превращения других элементов

При этом анализируемые соединения могут содержать С, Н, О, галогены и металлы, не мешающие анализу. Образовавшийся оксид азота в реакторе смешивается с озоном, который переводит оксид азота в возбужденное состояние. При распаде возбужденной молекулы возникает излучение, которое детектируется и усиливается фотоумножителем:



Возникающее излучение специфично для молекул оксида азота. Интенсивность его измеряют в области длин волн 650—900 нм, где не наблюдается помех со стороны остальных продуктов сжигания пробы.

Из других высокочувствительных и достаточно селективных детекторов следует упомянуть фотоионизационный детектор. Он является неdestructивным и дает сигнал, пропорциональный концентрации соответствующего компонента.

В целях замены разделительной части несколькими детекторами особенно перспективно сочетание некоторых неdestructивных детекторов с destructивными, подсоединенных в динамической системе к одному реактору. Такая система дает возможность значительно ускорить анализ.

Как особый случай в этом разделе может быть рассмотрен органический элементный анализ методом масс-спектрометрии. Этот метод, если использовать приборы с высокой разрешающей способностью, можно применять при определении элементного состава органических соединений при условии их достаточной летучести. Данные анализа обычно требуют обработки на ЭВМ. Для применения в повседневной практике метод слишком дорог.

Комбинированные способы разделения. Типичным примером применения этого способа разделения является сочетание избирательной абсорбции с последующей десорбцией, сопровождаемой заключительной абсорбцией. Перспективной могла бы быть комбинация одного из приведенных выше методов с селективным детектированием.

В заключение рассмотрения различных методов разделения можно сделать вывод, что газовая хроматография — наиболее универсальный способ по сравнению с остальными методами разделения, которые применяют в основном для решения лишь частных задач. Газовая хроматография также перспективна с точки зрения разработки, внедрения и промышленного выпуска многоцелевого реакционного газового хроматографа, состоящего из отдельных готовых узлов. Прибор такого типа мог бы значительно расширить доступный ассортимент хроматографических приборов.

### Детектирование

Катарометр является детектором, чувствительным к изменению концентрации проходящих через него газов. Механизм теплопереноса в ячейке этого детектора довольно сложен и складывается из переноса тепла нити катарометра газовым потоком к стенке ячейки, а также из естественной и принудительной конвекции, излучения и теплопередачи через металлические контакты. При использовании гелия или водорода в качестве газа-носителя можно пренебречь всеми из перечисленных путей отвода тепла, кроме переноса его газом к стенке ячейки. Сделав это допущение, можно считать, что сигнал детектора пропорционален концентрации определяемого компонента в газе-носителе. При этом сигнал детектора лишь незначительно зависит от скорости потока, по крайней мере в области реально применяемых скоростей. Инерционность катарометра, т. е. временная константа его отклика, тоже относительно низка. Чувствительность его к большинству возможных компонентов реакционных газов весьма велика. Все эти свойства детектора в значительной мере зависят от его конструкции. Созданы различные типы детекторов: проточный, диффузионный и полудиффузионный. Они различаются коэффициентом чувствительности и степенью зависимости от скорости потока.

Обычно нити сопротивления в ячейках катарометров изготавливают из чистого или золоченого вольфрама, сплава его с рением, а также из никеля, сплава платины и иридия или конара. Иногда предпочитают использовать вместо металлических нитей термисторы. Последние применимы при низкой и комнатной температурах или при повышении ее максимума до 100 °С. Они могут работать в инертной или окислительной атмосфере, например кислородной.

В новых вариантах катарометров, действующих при постоянной температуре нитей, значительно улучшены рабочие параметры прибора, в частности расширен диапазон линейности его отклика.

При детальном анализе ошибок, связанных с применением катарометра, в основном выявляются следующие причины нелинейности сигнала:

1) зависимость между концентрацией компонента и изменением теплопроводности линейна только при низких концентрациях или в узком их интервале, влиянием нелинейности можно пренебрегать лишь при условии, что молярная доля компонента меньше 0,01, что подтверждает целесообразность разбавления газообразной смеси перед ее разделением;

2) источник ошибок, обусловленный исходным предположением, что зависимость между измеряемой теплопроводностью и сигналом, возникающим при разбалансе моста, линейна.

В отличие от аналогичной зависимости для динамической системы элюентной газовой хроматографии, эта зависимость сводится к минимуму при использовании разбавления, когда ошибки, как правило, не превышают 0,05%, если  $x < 0,01$ .

Строго говоря, линейной зависимости между суммарной теплопроводностью всех компонентов смеси газов и их общей концентрацией не существует. Диапазон линейности каждого из компонентов следует устанавливать экспериментально. Если определяют довольно высокие концентрации искомых компонентов и калибровочный график нелинеен, для

расчетов концентраций пользуются регрессионным анализом, например, при работе на анализаторе «CHN» «Рapid» фирмы «Хереус».

### **Электронное оборудование**

Большинство автоматических приборов для определения C, H, N первоначально оснащалось самописцами, регистрирующими процесс анализа во времени. Эти записи служат для визуальной оценки результатов, их регистрации и документации. Обычно полагают, что максимальная скорость движения пера самописца намного выше, чем скорость изменения сигнала. Кроме того, считается, что время отклика детектора и самописца значительно меньше, чем время прохождения хроматографического или концентрационного пика через измерительную ячейку детектора. В таких условиях отклик не искажается самописцем, а зависимость между сигналом и откликом линейна и может быть выражена константой прибора. Но эти условия не всегда соблюдаются, особенно при экспрессных определениях.

Отклик детектора регистрируется самописцем так, что самописец компенсирует входной сигнал детектора равным встречным сигналом. Для элементного анализа необходимы самописцы с хорошими рабочими параметрами; при этом наиболее важны высокая чувствительность, быстрое прохождение пера вдоль всей шкалы (не более 1 с), высокая точность (0,2%-ширины шкалы). Кроме того, от самописца требуются малая инерционность, автоматическое восстановление чувствительности или расширение диапазона, если перо выходит за пределы шкалы, а также линейная запись по всему диапазону.

В свое время нашли применение относительно дешевые электромеханические дисковые интеграторы, комбинированные с самописцами. Однако малая прецизионность механической системы самого самописца не позволяла достигать точности, необходимой для элементного анализа.



Электронные интеграторы построены на принципе частотного преобразования, в них отсутствует механическая часть. Определение площади пиков с их помощью происходит быстро без проявления инерционности прибора. Такие интеграторы можно легко модифицировать с целью получения информации в цифровом виде. Цифровые электронные интеграторы широко распространены благодаря своим хорошим рабочим параметрам: высоким точности и скорости, а также отсутствием зависимости от работы самописца. Большинство высококачественных интеграторов имеет широкий динамический линейный диапазон, охватывающий область от  $10^3$  до  $10^6$  импульсов в 1 с, и оснащены автоматическим корректором дрейфа нуля. Интегратор обычно подсоединен к печатающему устройству. Воспроизводимость-определения площади пика составляет в среднем  $\pm 0,2—0,4\%$ , но на практике результаты бывают еще более воспроизводимыми.

Цифровые вольтметры могут применяться в случае использования фронтальной хроматографии — параллельно с самописцем или без него, а также и в других методах. Данные вольтметров регистрируются печатающим устройством.

## 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. Приведем лишь краткий обзор анализаторов, выпускаемых промышленностью и широко применяемых на практике.

Данные о наиболее распространенных анализаторах сведены в приложение.

В основу работы прибора (рис. 16) заложен наиболее эффективный способ окислительного разложения сожжение в атмосфере газообразного кислорода в статическом режиме .

Прибор предназначен для микроопределения С, Н, N; О или S в органических соединениях. Последние модели прибора позволяют определять углерод в железе и сталях.

К основному узлу элементного анализатора поставляются электронные микровесы, приспособление для запечатывания летучих проб, самописец, микро-ЭВМ и автоматический дозатор, рассчитанный на 60 проб.

### **Реагенты и материалы**

*Гелий, в ч.*

*Кислород, в ч.*

*Вольфрамат серебра на оксиде магния и хромосорбе Р (0,4—0,6 мм).*

*Оксид серебра.*

*Ванадат серебра.*

*Платиновая сетка.*

*Кварцевая вата.*

*Медь, проволока.*

*Colorcarb (Na, Ca — гидрат4-аскарит).*

*Перхлорат магния.*

*Оксид меди.*

*Платинированный уголь (0,2—0,6 мм).*

*Оксид вольфрама, гранулированный.*

*8-Гидроксихинолин.*

*Хлорид кальция, гранулированный.*

Подготовка прибора к анализу. Прибор следует кондиционировать сожжением нескольких проб стандарта (без взвешивания последних). После заполнения окислительного и восстановительного узлов прибора, а также селективных абсорберов, (в зависимости от вида анализа) включают термостат, устанавливают соответствующие температуры печей и давление гелия и кислорода. Желательно прибор не выключать в течение всей рабочей недели, а на ночь снижать температуру печей и поток газа-носителя. После достижения параметров термостата и печей всю систему несколько раз продувают гелием и включают накал нитей детекторов. Кондиционирование прибора ускоряют анализом примерно 2 мг стандартного вещества (оптимальный диапазон массы навески 1—3 мг, но лучше более узкий). Прибор готов к анализу, если результаты холостого опыта стабильны. После холостого опыта с лодочкой и толкателем можно начать собственно анализ согласно инструкции.

Определение С, Н, N. Пробу сжигают в чистом кислороде в статическом режиме по методу Дюма — Прегля. Мешающие элементы (галогены и серу) улавливают в трубке для сожжения соответствующими реагентами. Образующаяся смесь  $\text{CO}_2$ ,

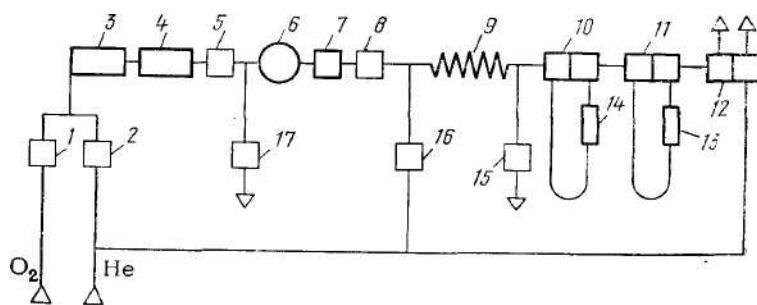


Рис. 16. Схема анализатора «Перкин Элмер», модель 240С:

1, 2, 5, 8, 15—17 — соленоидные клапаны; 3, 4 — реакторы; 6 — разбавительная камера /—пневматический выключатель; 9 — дозирующая трубка; 10—12 — детекторы по те] та проводности; 13, 14 — поглотители для  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$

$\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  и оксидов азота переносится потоком гелия в восстановительную трубку, где поглощается избыток кислорода и восстанавливаются оксиды азота до молекулярного азота. Смесь, состоящая из  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{He}$ , собирается в стеклянном смесителе вместимостью 300 мл, который наполняется до определенного давления и выдерживается при постоянной температуре. После установления равновесия смесь переходит за счет расширения в змеевик для отбора проб, потом поступает в блок измерения, состоящий из трех пар детекторов по теплопроводности, соединенных между собой ловушками с соответствующими сорбентами (ангидрон, аскарит). Разница в значениях теплопроводности до и после ловушки, зарегистрированная потенциометром, соответствует содержанию соответственно водорода и углерода. Оставшийся газ, состоящий из гелия и азота, проходит через детектор по теплопроводности, электрический сигнал на выходе сравнивается с сигналом детектора сравнения, через который всегда идет поток чистого гелия. Прибор калибруют по навескам стандартных веществ известного состава.

Определение C, H, N — наиболее частый случай анализа. Обычно навеску пробы массой 1—3 мг помещают в лодочку, в специальных случаях к навеске в платиновой лодочке добавляют  $\text{WO}_3$  или ее смесь с  $\text{V}_2\text{O}_5$  (связывание щелочных металлов, P, Si и некоторых других элементов) или же добавляют порошок олова. (для создания восстановительной среды - при анализе нитро- и галогенонитросоединений). В последнем случае применяют фарфоровые лодочки. Сожжение ведут при 950 или 1000 °C, в восстановительной зоне рекомендуется 650—700 °C. Продолжительность определения — 13 мин.

Определение O проводится с иными наполнениями реакционных зон, но их температуры остаются такими же, как в предыдущем случае. Продолжительность определения — 20 мин.

Органическое вещество подвергается пиролизу в гелии, продукты разложения проходят через слой платинированного угля при 950 °C.

Образовавшийся CO окисляется на SiO (670 °C) до CO<sub>2</sub> и определяется так же, как в случае CHN-анализа.

Определение S. Пиролиз проводят в атмосфере кислорода, продукты пиролиза доокисляются на WO<sub>3</sub>, а затем проходят над медным наполнителем в атмосфере гелия. Здесь поглощается избыток O<sub>2</sub>, происходит восстановление оксидов азота и полная конверсия SO<sub>3</sub> в SO<sub>2</sub>. Вода абсорбируется безводным CaCl<sub>2</sub>, а большая часть галогенов — слоем 8-гидроксихинолина. Разница концентраций SO<sub>2</sub> фиксируется первой парой детекторов по теплопроводности, между которой помещена ловушка с Ag<sub>2</sub>O, при 220 °C.

В делении S температура в зоне окисления составляет 950—1000 °C, в восстановительной зоне 820—880 °C. Абсорбер SO<sub>2</sub> нагревается до 200—240 °C. Ангидрон за зоной окисления можно заменить CaCl<sub>2</sub>.

Расчет. Расчет проводят, как описано в разд. 1.1.8. К указанному следует добавить, что фактор отклика  $k_x$  обычно берут как среднее арифметическое результатов двух определений стандартного вещества, которым может служить, например, ацетанилид, 2,4-динитрофенилгидразон циклогексанон. Для получения точных результатов анализа содержание определяемых элементов в анализируемой пробе и стандартном образце должны быть близки по значению.

*Определение массовой доли углерода, водорода, азота в органических соединениях на автоматическом анализаторе «CHN» PE 2400, серия II («Perkin Elmer», США)*

Принцип действия прибора аналогичен предыдущему автоматическому анализатору «CHN». Отличие имеется только на стадии подготовки смеси CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> 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 (рис.17) предназначена для микроопределения C,H,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 C, H, 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.

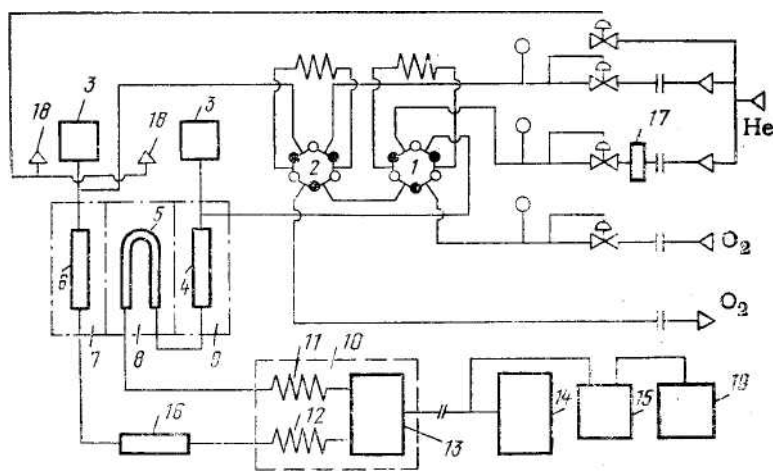


Рис. 17. Схема анализатора «Карло Эрба», модель 1106:

1, 2 — устройство для ввода кислорода; 3 — дозаторы проб; 4, 5 — реакторы сожжения и восстановления; 6 — реактор для определения O или S; 7 — печь реактора для определения O или S; 8 — восстановительная печь (CHN); 9 — печь для сожжения (CHN); 10 — термостат; 11 — хроматографическая колонка (CHN); 12 — хроматографическая колонка (O или S); 13 — детектор; 14 — самописец; 15 — интегратор; 16 — ловушка; 17 — дозирующее устройство; 18 — ввод He для промывки системы; 19 — ЭВМ

При определении C, H, N мгновенному сожжению пробы способствуют малая масса навески и экзотермический эффект, сопровождающий окисление оловянной капсулы. Доокисление продуктов реакции протекает на активном катализаторе ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). 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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , Si, Ag- $\text{Co}_3\text{O}_4$  — для C, H, N-анализа;  $\text{WO}_3$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — для определения S, никелированная сажа — для определения O, а также стандарты, капсулы и др.

**Подготовка прибора к анализу.** При выполнении любого анализа прибор следует кондиционировать, поэтому желательно не отключать термостат в течение рабочей недели. После наполнения трубок реакторов,

наладки потоков гелия и кислорода, достижения оптимальных температур в реакторах и достижения постоянных результатов холостых опытов анализируют стандартные вещества до получения постоянных результатов для калибровочных факторов. При наличии автоматического дозатора AS 23 навески проб в капсулах помещают в ячейки диска и после продувки гелием системы приступают к анализам. Рекомендуется включить в серию проб 2—3 стандарта, среднее арифметическое полученных результатов берут для расчета. Время определения C, H, N составляет 8 мин, определения O и S — соответственно 8 и 5 мин.

**Определение C, H, N.** Пробы взвешивают в капсулах из оловянной фольги, и с заранее заданными интервалами они падают из дискового дозатора в вертикальную трубку, нагретую до  $1010\text{ }^{\circ}\text{C}$ , при постоянном потоке гелия. В момент ввода пробы ток гелия обогащается чистым кислородом. Происходит мгновенное сжигание пробы, которому способствует сгорание капсул с выделением большого количества тепла. Продукты окисления поступают в зону доокисления, где находится слой гранулированного  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Смесь газов проходит через восстановительный реактор при  $650^{\circ}\text{C}$ , наполненный медью. Разделение происходит в хроматографической колонке, заполненной порпаком QS при  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Отдельные компоненты элюируются в последовательности:  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Определение O.** Навеску пробы в капсуле из серебряной фольги вводят в реактор и пиролизуют в токе гелия. Газы, содержащие кислород, количественно переводятся в CO над угольным контактом, катализированном никелем или платиной при  $1060\text{ }^{\circ}\text{C}$ . CO отделяют от остальных газов хроматографически на молекулярном сите 5A.

**Определение S.** Пробы, взвешенные в капсулах из оловянной фольги, вводят в предварительно заданных интервалах времени в вертикальный реактор из кварцевой трубки, нагретой до  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , в постоянный поток гелия, кратковременно обогащенный чистым кислородом. Количественное окисление газов происходит в слое  $\text{WO}_3$ . После улавливания избытка

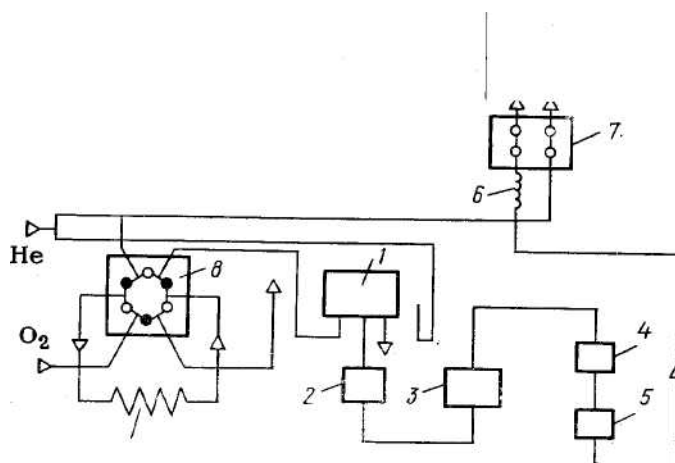


кислорода на меди смесь газов поступает в хроматографическую колонку, где при 100 °С  $\text{SO}_2$  отделяется от остальных газов. Во всех вариантах определений (CHN, O или S) отдельные компоненты детектируются катарометром, сигнал детектора регистрируется самописцем, обрабатывается интегратором или вычислительной машиной и результаты записываются печатающим устройством.

Прибор модели NA-1500 предназначен для экспресс-анализа азота, углерода и серы в органических и неорганических веществах в жидком и твердом состоянии. Продукты пиролиза отделяются газохроматографическим путем и детектируются катарометром. Прибор имеет широкую область применения благодаря большому диапазону измеряемых концентраций (от 0,01 до 100%) и возможности использования больших навесок (до 100 мг). Схема прибора изображена на рис. 18.

Рис.18. Схема анализатора «Карло Эрба», модель NA-I500:

1 — дозатор; 2 — реактор, наполненный гранулированной  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $t = 1000^\circ\text{C}$ ); 3 — восста-



новительный реактор, наполненный медью ( $t = 750^\circ\text{C}$ ); 4, 5 — ловушки для поглощения  $\text{HgO}$  и  $\text{CO}_2$ ; 6 — хроматографическая колонка; 7 — детектор по теплопроводности; 8 — инжекционный кислородный клапан; 9 — байпасная петля (доза кислорода)

**Определение N, C, S.** До 50 навесок проб в капсулах из оловянной фольги помещают в дозатор 1 и поочередно вводят в реактор 2, наполненный гранулированной  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и нагреваемый до  $1000^\circ\text{C}$ .

С целью достижения полного сжигания добавляют кислород через мембранный вентиль 8 с байпасной петлей 9. Из зоны окисления реакционные газы выносятся потоком гелия в восстановительный реактор 3, наполненный медью и нагретый до  $750^{\circ}\text{C}$ ; здесь происходит абсорбция непрореагировавшего кислорода и восстановление оксидов азота до элементного азота. Вода, диоксид углерода и неорганические кислоты улавливаются в ловушках 4, 5, азот отделяется от возможных следовых примесей газов в хроматографической колонке 6. Сигнал детектора по теплопроводности 7 подается на электронный интегратор или устройство обработки (процессор). Для калибровки прибора используют стандартные вещества.

Навески колеблются в интервале от 0,5 до 100 мг в зависимости от содержания определяемого элемента и характера пробы, диапазон измерений содержания азота от 0,01 до 100%. Одновременно с азотом возможно определение углерода при замене поглощающих фильтров и программы компьютера. Все остальные условия такие же, как в модели 1106.

*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  $\text{O}_2$  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  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  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 объектам института 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 разрабатываемые в институте объекты; определены критерии выбора стандартных образцов для анализируемых соединений.

## **Тема 4. Определение галогенов и серы в органических соединениях методом визуальной титриметрии и спектрофотометрии**

### **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 Cl, Br, I и S в любых сочетаниях. Вместе с галогенами иногда задерживаются и летучие оксиды металлов (Se, Te, 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 C и H 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  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{S}^{2-}$ ), а также кулонометрической (определение  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$ ) индикацией конечной точки. Для определения большой группы элементов, характерных для ряда обширных классов ЭОС, —  $\text{F}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{B}$  и др., применяют спектрофотометрические способы окончания. Определение многих металлов —  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Sn}$  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. Ниже будут изложены основные принципы перечисленных приемов разложения. Отдельные особенности техники минерализации будут 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. Оптимальную массу навески выбирают в зависимости от предполагаемого содержания элемента и чувствительности конечного способа измерения его аналитического сигнала. Для взвешивания можно пользоваться весами, не только указанными в разделе об экспресс-гравиметрии, но и с меньшей допустимой максимальной нагрузкой 3—0,2 г. К весам такого класса относятся отечественные весы марок ВМ-20 и ВЛР-20, СМД-1000 (на 1 г), АВГ (на 1,5 г), МВА-03 (на 200 мг), а также весы фирм «Сарториус», «Меттлер», имеющие соответствующие характеристики.

При работе с микронавесками все манипуляции со взвешиваемой тарой и контейнерами следует проводить с помощью пинцетов, снабженных

резиновыми наконечниками. Взвешиваемые предметы должны кондиционироваться у весов не менее 10 мин. Взвешиваемые предметы следует освобождать от заряда статического электричества (особенно в зимнее время). Маленькие контейнеры (капилляры, капсулы) помещают во вспомогательную тару (микробюксы, подставки из алюминиевой фольги). Тарировать контейнеры следует таким образом, чтобы отсчет весов соответствовал началу микрошкалы. Тогда при последующем взвешивании тары с веществом не потребуется пользоваться калиброванным разновесом. Навеску вычисляют по разности.

Техника отбора навесок зависит как от агрегатного состояния и физических свойств образца, так и от особенностей выбранного способа минерализации (в том числе и от формы сосуда для разложения). В отличие от методов определения С и Н для определения гетероэлементов применяют контейнеры из органических горючих материалов — беззольного фильтра и полиэтилена. Для взятия по разности навесок твердых веществ с целью разложения их в высоких узких сосудах (колбы Кьельдаля, микробомбы, тигли) целесообразно пользоваться специальными трубками для взвешивания с длинными ручками. При отборе навесок на беззольный фильтр или пленку можно пользоваться микробюксами. При анализе лабильных соединений трубки и бюксы должны иметь притертые колпачки. Удобно также отбирать навески в полиэтиленовые контейнеры. Масса таких контейнеров составляет 5—25 мг, и они легко разлагаются любым из способов минерализации, применяемых при определении гетероэлементов. Твердые и мазеобразные образцы вносят в контейнер микрошпателем, жидкие — с помощью самодельных капиллярных микропипеток одноразового пользования. После запечатывания контейнера его повторно взвешивают. Отбор навесок низкокипящих жидкостей проводят с помощью специального пинцета, снабженного охлаждающими камерами.

Контейнеры диаметром 4—5 мм служат для отбора твердых и мазеобразных веществ, контейнеры диаметром 2—3 мм — для отбора



жидкостей. Для изготовления контейнеров полиэтиленовую трубку диаметром 6 мм, длиной 10—15 см нагревают над электроплиткой до тех пор, пока трубка не станет прозрачной. Закрывают пальцем один конец трубки и растягивают ее, поддувая воздух в другой конец, чтобы получить трубку с тонкими стенками диаметром 2—5 мм, разрезают на куски длиной 10—15 мм. Один конец каждого куска размягчают, поднося к плитке, и запечатывают, сжимая холодным пинцетом. Можно запечатывать холодный капилляр нагретым пинцетом через кусочек целлофановой пленки.

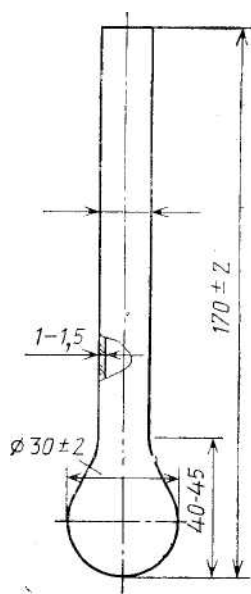
### **Методы разложения**

Методы деструкции органических веществ и материалов с целью их элементного анализа, а также способы предварительного разложения образцов органической и неорганической природы описаны в литературе. Указанные 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.

### **Разложение в микроколбе Кьельдаля**

Микроколба Кьельдаля (рис. 19) представляет собой колбу из термостойкого стекла вместимостью 25 мл. Она имеет грушевидную форму и длинное горло, служащее в процессе разложения воздушным холодильником. В отличие от классического метода определения азота по Кьельдалю при определении в ЭОС гетероэлементов в качестве разлагающего агента целесообразно применять не одну концентрированную серную кислоту, а ее смеси с азотной, хлорной кислотой или пероксидом водорода. Активными окислителями при нагревании служат в момент выделения оксиды серы и азота, а также хлор и кислород. Такой способ разложения получил название «кьельдализация». Применение смесей указанных реагентов разного состава позволяет осуществлять окисление органического вещества при более низкой

температуре и за более короткое время, чем в классическом методе Кьельдаля. Повышенная эффективность этих смесей объясняется действием «вторичных» окислителей, образующихся при взаимодействии исходных компонентов. Так, серная кислота с пероксидом водорода образует надсерную и мононадсерную, а с азотной — нитрозилсерную кислоты. Эти вторичные окислители обладают окислительными потенциалами более высокими, чем индивидуальные компоненты. Кроме того, при анализе ЭОС, содержащих металлы, вероятно, проявляется автокаталитическое действие временно возникающего в реакционном растворе промежуточного металлокомплекса, который способствует окислению органической части молекулы ЭОС. Образование подобного комплекса на примере окисления дициклопентадиенилжелеза (ферроцена) горячей серной кислотой было доказано экспериментально. Органическая часть молекулы в ходе оксидативногидролитического процесса способна превращаться не только в конечные продукты минерализации углерода и водорода —  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , но также и в полупродукты окисления — спирты, эфиры, альдегиды, карбоновые кислоты и др. Как правило, образуются низкомолекулярные продукты, обладающие низкими температурами кипения. Поэтому они могут улетучиваться из открытой колбы Кьельдаля и тем самым ускорять процесс разложения.



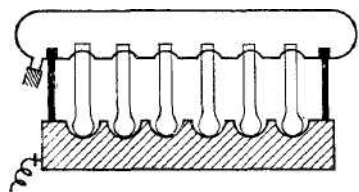


Рис. 19, 20. Печь Кьельдаля Микроколба Кьельдаля.

Остатки небольших количеств добавляемых к

серной кислоте азотной и хлорной кислот, а также пероксида водорода разлагаются на стадии заключительного кипячения минерализата. Критерием окончания разложения остатков азотной кислоты является обесцвечивание паров, выделяющихся при прибавлении очередной порции пероксида водорода. Полное разложение избытка хлорной кислоты происходит при заключительном вскипании раствора в результате выделения хлора и кислорода, сопровождающемся исчезновением желтого цвета. Избранные в данном случае способы конечного определения элементов — спектрофотометрия и полярография — хорошо сочетаются с данным способом минерализации — кьель-дализацией. Об этом будет подробнее сказано в соответствующих разделах, посвященных каждому из способов окончания анализа.

Техника разложения. Разложение микронавески окислительной смесью проводят при нагревании колбы. Для этого используют специальную электрическую шестигнездную печь Кьельдаля (рис. 50), снабженную устройством для отвода выделяющихся паров и газов. Предварительно с помощью ЛАТРа устанавливают температуру печи 150—300 °С (некоторые печи имеют индивидуальную регулировку для каждого гнезда). Температуру измеряют в середине рабочего дня, погружая шарик высокотемпературного термометра в концентрированную серную кислоту, налитую в колбу, нагреваемую в гнезде печи. Положения указателя ЛАТРа, соответствующие температурам 150, 200 и 300 °С, фиксируют соответствующими метками на его шкале.

Применяемые колбы должны быть чистыми и сухими. Желательно, чтобы они имели на горловине матовые пятна для маркировки номера анализируемого образца. В колбу с навеской из мерной пипетки с резиновым баллончиком вводят 1—2 мл концентрированной серной кислоты,

смывая на дно возможные следы вещества со стенок. Покачивая колбу, перемешивают кислоту с навеской, добавляют из другой пипетки 2—3 капли концентрированной азотной кислоты и помещают колбу в нагретое до 150—200 °С гнездо печи. По мере нагревания, снимая периодически колбу (с помощью резиновых напальчников) с печи, несколько раз в течение процесса разложения добавляют по стенке по 1—2 капли 30%-го раствора пероксида водорода

до получения прозрачного раствора и полного удаления оксидов азота. При анализе ЭОС, содержащих некоторые металлы (железо, кобальт, никель, медь) раствор имеет слабую окраску, но ггары над раствором должны быть бесцветными. Продолжительность разложения зависит от природы образца. Наибольшего времени требуют соединения внедрения графита, термообработанные полимеры. Для полного разрушения остатков пероксида водорода добавляют воду до половины объема колбы и кипятят около 1 мин.

При использовании в качестве второго компонента окислительной смеси хлорной кислоты поступают следующим образом. К навеске в колбе Кьельдаля приливают 1 мл концентрированной серной кислоты, 2 капли 57%-ной хлорной кислоты и нагревают в печи Кьельдаля при 250—300 °С до получения прозрачного раствора. Продолжительность минерализации зависит от размера навески и массы применяемого полиэтиленового контейнера. Оказывает влияние состав и строение вещества. Обычно разложение длится 30—60 мин. Вначале происходит обугливание вещества, а затем постепенное осветление раствора. После закипания азеотропной смеси (220 °С) раствор окрашивается в желтый цвет за счет выделения газообразного хлора, а затем становится бесцветным, что свидетельствует о полноте разложения избытка кислоты.

Аппаратура и реагенты

*Колбы Кьельдаля* вместимостью 25 мл (см. рис. 49).

*Печь Кьельдаля* (см. рис. 50).

*ЛАТР.*

*Термометр на 350 °С.*

*Трубки для взвешивания (см. рис. 47).*

*Микробюксы (см. рис. 48).*

*Микрокапельницы.*

*Склянки с капельницами.*

*Шпатель металлический.*

*Капиллярные пипетки.*

*Напальчники.*

*Пинцет с резиновыми наконечниками.*

*Пинцет обычный.*

*Серная кислота, хч, концентрированная.*

*Азотная кислота, хч, концентрированная.*

*Хлорная кислота, хч, 57%-ная.*

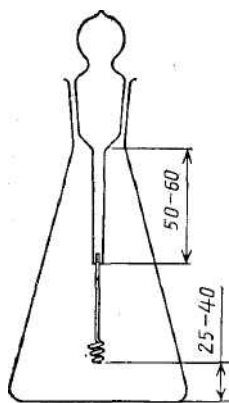
*Пероксид водорода, хч, 30%-ный раствор.*

*Вода, бидистиллат.*

### **Сожжение в колбе Шенигера**

Предложенное в 1955 г. Шёнигером сожжение в колбе с кислородом благодаря простоте и скорости выполнения анализа получило широкое распространение в элементном анализе различных органических соединений для определения многих элементов. Его применяют для определения в элементоорганических соединениях фтора, хлора, брома, иода, серы, германия, мышьяка, рения, фосфора и др. Все перечисленные элементы его использования, противоречивы. Причины образуют летучие и растворимые в поглотительном растворе продукты окисления.

Рис. 21. Колба Шёнигера с кварцевой спиралью



Применение сожжения в колбе с кислородом для анализа

элементоорганических соединений встречает ряд трудностей. Данные, приводимые в литературе относительно целесообразности неудовлетворительных результатов не всегда установлены. Вероятно, причины неудач следует искать в специфике разложения элементоорганических соединений. Реакционная смесь, образующаяся в момент разложения ЭОС, более сложна, чем в случае анализа соединений, не содержащих гетероэлемент. В зоне горения образуются не только газообразные, но и твердые продукты окисления. Может происходить взаимодействие как между элементами, составляющими молекулу анализируемого вещества, так и между гетероэлементом и материалом частей аппаратуры, в особенности находящихся в накаливаемой зоне (держатель навески и контейнер, в котором помещается навеска). В качестве материала для держателя навесок, завернутых в беззольный фильтр, применяют платину, а также кварц, стекло, различные металлы. Платина и кварц инертны по отношению к продуктам окисления элементов-органогенов, в случае анализа элементоорганических соединений могут выступать как активные компоненты реакционной смеси и давать с определяемыми гетероэлементами побочные продукты разложения сплавы, твердые растворы, силикаты и пр. Наличие подобных реакций с платиной, приводящих к искажению результатов анализа, установлено для органических соединений германия, мышьяка и фосфора.

Проведено сравнительное изучение условий сожжения ЭОС в колбе с кислородом. Испытаны различные материалы платина, кварц, нержавеющая сталь — для изготовления держателя навески; опробованы различные формы

держателей. Опыт показал, что лучше всего сожжение происходит в держателе в виде спирали так как в этом случае обеспечены свободный доступ кислорода к навеске и равномерное горение ее. Срок службы такого держателя в 4—5 раз больше, чем широко используемого держателя из платиновой -сетки. Успех сожжения зависит также от размера навески и состояния платиновой проволоки, выполняющей роль катализатора. Для анализа органических соединений, содержащих германий, мышьяк, рений или фосфор, предложена конструкция кварцевой спирали (рис. 51, 52), обеспечивающая количественное разложение ЭОС. Найдены также оптимальные условия сожжения навески в спирали из утолщенной кварцевой нити, которая более практична в работе. В этом случае к навеске в качестве горючего материала добавляется 20—40 мг хлопковой ваты.

Сожжение по Шёнигеру имеет ряд преимуществ. Так, в месте горения под каталитическим действием платины развивается температура 1200—1300°C, и процесс длится менее 1 мин. Благодаря сильному раскаливанию платинового держателя на заключительной стадии «беспламенного горения» многие могущие образоваться соли металлов разлагаются. Остающиеся термостойкие нелетучие оксиды металлов прочно оседают на держателе. Таким образом часто происходит «саморазделение» гетероэлементов, которые при разложении мокрым путем в растворе в дальнейшем ходе анализа могли бы мешать друг другу. При наличии в элементорганических соединениях некоторых комбинаций элементов на держателе могут задерживаться продукты, трудно растворимые на холоду,

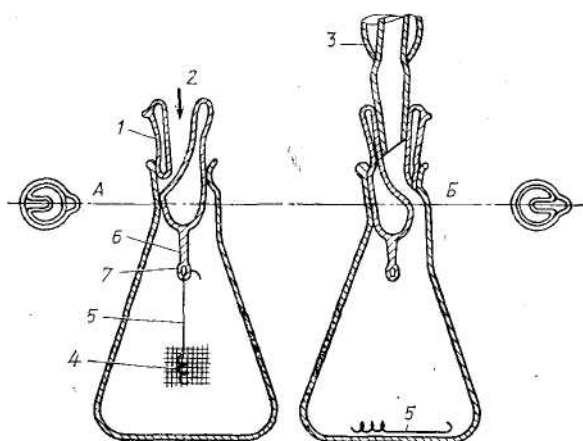


Рис. 2. Модернизированная колба с кислородом в закрытом (А), открытом (5) состоянии:

/ — пробка; 2 — шлиф; 3 — холодильник; 4 — держатель навески (спираль или сетка); 5 — платиновая проволока с крючком; 6 — стержень пробки; 7 — ушко

Рис. 23. Кварцевый держатель для навесок

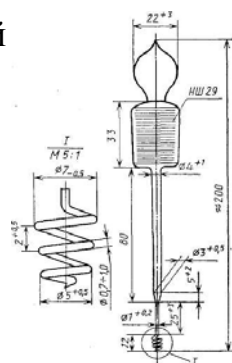
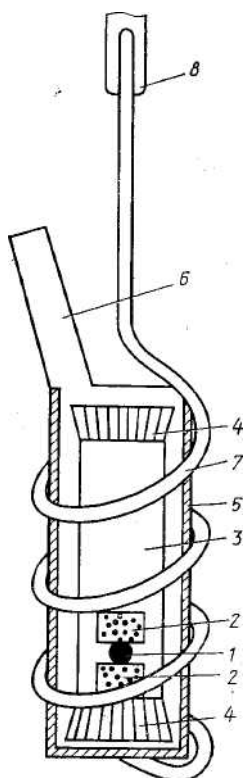


Рис. 24. Способ упаковки навески легколетучих соединений при сжигании в колбе Шёнигера: / — навеска; 2 — поролон; 3 — полиэтиленовый контейнер; 4 — место герметизации; 5 — фильтр; 6 — запал; 7 — спираль\* 8 — конец отростка пробки



например сульфат свинца. Подобные ситуации снижают «аналитический выход» элементов, т. е. минерализовавшиеся элементы в силу низкой диссоциации соответствующего неорганического продукта не переходят в раствор в ионной форме, доступной для определения. В таких случаях следует применять кипячение с реагентами, превращающими искомые элементы в растворимую форму. Однако обычная колба Шёнигера не всегда позволяет провести такое растворение без потерь; иногда это удается в модернизированной колбе.

Метод минерализации в колбе с кислородом распространен (помимо твердых и высококипящих соединений) на анализ лег-кокипящих жидкостей и трудногорящих веществ. Предложен ряд усовершенствований техники отбора и упаковки (рис.25) навески, а также более эффективные условия ее сжигания в колбе с кислородом. Так, уменьшение навески до 1—2 мг и введение в зону сжигания легкогорящих органических материалов, имеющих большую поверхность и расширяющих накалившую зону, позволяет количественно разлагать многие трудно-разлагаемые элементоорганические соединения. В качестве добавок использовали полиэтилен в сочетании с поролоном и хлопковой ватой.

Для облегчения минерализации трудногорящих образцов и фторидов вводят доноры кислорода ( $\text{KNO}_3$ ) как в наружный бумажный пакет, так и непосредственно к навеске вещества.

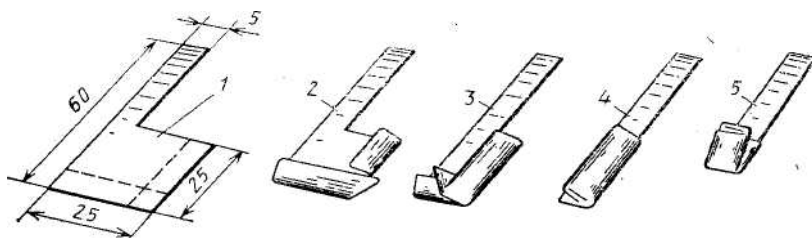


Рис. 25. Фильтровальная бумага для завертывания навески при сжигании в колбе Шёнигера:

/ — форма бумаги, приготовленной для навески; 2—5 — порядок завертывания навески

Нитрат калия способствует процессу горения, являясь так называемой «антисажевой» добавкой. В случае анализа фторидов этот реагент способствует превращению фтора в растворимый фторид калия.

**Техника сожжения.** Колба Шёнигера представляет собой коническую колбу из термостойкого бесцветного стекла вместимостью 500—1000 мл (выбирается в зависимости от содержания определяемого элемента). Колба имеет пришлифованную пробку со стеклянным отростком, в который впаяна платиновая проволока диаметром 1 мм. Она оканчивается сужающейся книзу спиралью или крючком для укрепления платиновой сетки. Держатель может быть изготовлен в виде кварцевой спирали, припаянной к отростку пробки колбы. Конструкцию и материал держателя выбирают в зависимости от характера горения вещества и природы определяемого элемента. Спираль применяют для трудносгорающих веществ, причем кварцевую спираль используют при определении элементов, образующих с платиной сплавы.

Навеску анализируемого вещества, завернутую в беззольный фильтр специальной формы (рис.25), помещают в держатель и сжигают в колбе, наполненной кислородом, над поглотительным раствором. Для безопасности при возможном бурном горении на колбу предварительно надевают предохранительный кожух из металлической сетки. В колбу, прикрытую защитным кожухом, наливают необходимый поглотительный раствор, опускают над ним шланг от баллона с кислородом и пропускают 2—3 мин газ со скоростью около 300 мл/мин. Шли фгорла колбы и пробки смачивают водой из промывалки. Зажигают запал с помощью газовой или спиртовой горёлки и, вынув шланг, плотно вставляют пробку до конца горения. Наливают в бортик колбы воду, встряхивают колбу 3—5 мин и оставляют стоять 20—30 мин. Пробку вынимают, ополаскивают ее, держатель и горло колбы водой. В практической работе целесообразно проводить серийное сожжение в 6—12 колбах. Исключение составляют

анализы летучих веществ, упакованные навески, которых рекомендуется сжигать сразу же после взвешивания.

### **Аппаратура и реагенты**

*Баллон с кислородом*, снабженный редуктором и резиновым шлангом.

*Колба Шёнигера* с платиновым или кварцевым держателем навески, металлическим кожухом по размеру применяемой колбы.

Колбы для сожжения и их пробки вымыть и высушить. Проверить герметичность закрытых колб: поместить в колбу кусочки твердой углекислоты, закрыть колбу пробкой и, плотно придерживая рукой, погрузить вместе с пробкой в воду. Из колбы не должно выделяться пузырьков газа. Поместить соответствующие комплекты колб и пробок одинаковой меткой.

Платиновая проволока должна быть чистой, светлой, ее необходимо прокалить перед сожжением навески. После сожжения ЭОС, содержащих золу-образующий элемент, проволоку очищают механически или кипячением в растворах минеральных кислот или сплавлением с щелочными агентами. Нельзя работать с корродированной, матовой проволокой, так как результаты анализа могут быть занижены из-за образования соединений платины с определяемыми элементами. Внешние признаки неполного разложения вещества при этом могут отсутствовать. Пригодность проволоки для анализа определяют, сжигая контрольное вещество аналогичного строения. При работе с кварцевым держателем следует избегать частых прокаливаний спирали в пламени газовой горелки, так как это делает спираль хрупкой и уменьшает срок ее службы. Прокаливание необходимо лишь при наличии углистых остатков. Во всех остальных случаях достаточно промыть проволоку водой и высушить. При работе со спиралью толщиной «1,5 мм к навеске вещества добавляют 20—30 мг хлопковой ваты.

## Разложение сплавлением

Минерализацию сплавлением проводят при 450—800°C. Этот температурный интервал ниже создающихся в колбе Шёнигера, но в последнем случае время горения ограничивается несколькими десятками секунд. Продолжительность же сплавления можно регулировать произвольно. Кроме того интенсификация происходящих при плавлении процессов осуществляется за счет гомогенизации смеси. В образовавшемся плаве облегчаются контактные взаимодействия разлагаемого вещества и реагента— передача кислорода от окислителя к ЭОС, расщепляющее действие агента на внутримолекулярные связи вещества. Процессы минерализации гетероэлементов при этом происходят, по существу, в горячем расплаве. Выбор способа плавления и компонентов плавня диктуется природой анализируемых ЭОС, продуктов их разложения и определяемых элементов.

Сплавление проводят в открытых (тигли) или закрытых (микробомбы) термостойких сосудах. Сплавление в тиглях имеет то преимущество, что на стадии разложения из реакционной массы можно удалить мешающие элементы в виде газообразных продуктов. Но при этом в составе плавня следует предусмотреть компоненты, обеспечивающие количественное удержание определяемых элементов. При разложении в открытых сосудах активную роль играет кислород воздуха.

Преимущества разложения в герметично закрытой бомбе заключаются в том, что при термической деструкции самой навески органического вещества, а также применяемых плавней происходит выделение газообразных продуктов, благодаря чему внутри бомбы развивается высокое давление. Применение закрытого сосуда при условии его полной герметичности гарантирует от потерь продуктов разложения при высокой температуре. При выборе способа сплавления следует учитывать совместимость материала сосуда для разложения с природой применяемых агентов и определяемых элементов. Так, в платине можно проводить сплавление только с кислыми и

нейтральными плавнями. Для щелочного же плавления необходимы сосуды из никеля или серебра. Однако в сосудах из этих материалов нельзя проводить разложение ЭОС при определении металлов. Кроме того, следует помнить об ограничениях в отношении допустимой температуры процесса разложения навески, что связано с возможностью размягчения и деформации сосуда, а также с увеличением его газопроницаемости. Учитывая все эти факторы, при сплавлении с целью определения металлов используют платиновые тигли, а для разложения ЭОС при определении бора, германия, кремния, мышьяка и фосфора микробомбы из никеля.

В качестве плавня при разложении в платиновых тиглях ЭОС, содержащих Si, P и Ti, с целью полярографического определения последнего используют смесь пиросульфата калия и фторида натрия. (Нагревание тиглей осуществляют пламенем высокотемпературной газовой горелки.) Этот смешанный агент способствует одновременно окислению органической части молекул ЭОС, удалению Si в виде летучего  $\text{SiF}_4$  и превращению Ti в растворимый сульфат. При определении Al в кремнийорганических соединениях навеску предварительно обрабатывают в платиновом тигле мокрым путем смесью HF и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . На этом этапе также происходит удаление кремния. Затем проводят упаривание досуха и далее сплавление остатка с безводным  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , что обеспечивает перевод Al в растворимый карбонат.

Разложение ЭОС сплавлением с KOH в герметически закрытой никелевой бомбе. Минерализация сплавлением с щелочными агентами в герметически закрытом реакторе является эффективным способом разложения ЭОС. Гидроксиды K и Na применяют как активные разрушающие агенты в элементном анализе. Благодаря низким температурам плавления ( $321^\circ\text{C}$  для NaOH и  $404^\circ\text{C}$  для KOH) разложение можно вести при умеренно высоких температурах ( $600\text{—}800^\circ\text{C}$ ). Окисляющее действие этих реагентов основано на образовании в расплаве в присутствии кислорода воздуха пероксидов Na и K, которое начинается при  $410^\circ\text{C}$  и достигает максимума при  $600\text{—}700^\circ\text{C}$ . Применение KOH более целесообразно, т. к. для него выход пероксидов в 7—

8 раз выше, чем для NaOH. При использовании КОН добавление других окислителей и вспомогательных веществ становится излишним.

В качестве герметичного реактора для разложения использована микробомба (рис. 25) с полусферическим стальным клапаном и никелевым реактором. Достаточный контакт реагента с навеской достигается при введении пробы на дно стакана бомбы и последующей загрузке щелочи, перемешивания реакционной смеси или переворачивания бомбы не требуется. Такая техника работы существенно удлиняет срок службы бомбы за счет сохранения ее герметичности. Бомбу помещают в печь,

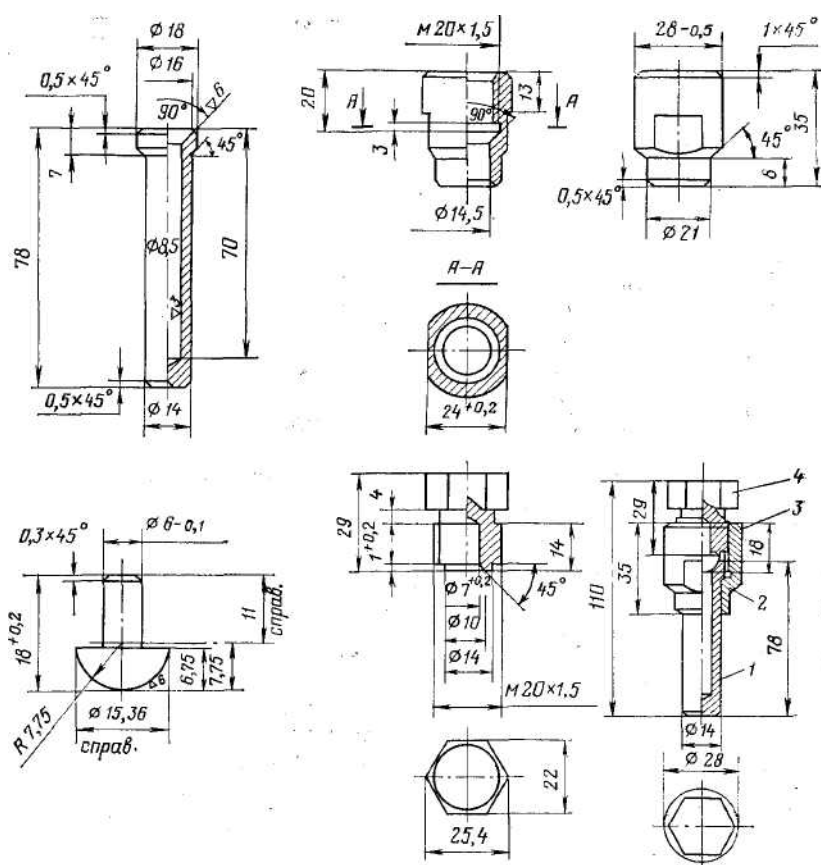


Рис. 25. Бомба

1 — никелевый стакан; 2 — накидная гайка стальная; 3 — головка никелевая или стальная; 4 — упорная гайка из нержавеющей стали

заранее нагретую до 800—850 °С, на 30—40 мин. Только при анализе веществ, содержащих фтор, или летучих соединений используют более мягкий режим разложения, при котором бомбу помещают в печь, нагретую до 450 °С, а затем поднимают температуру печи до 700—800 °С и выдерживают еще 10 мин.

Этот способ разложения успешно используют для определения В, Ge, Si, As и Р, а также при одновременном определении В, Si и Р (или Ge) или В, Ge, Р (или As) из одной навески. Анализировали мономерные и полимерные производные германийорганических соединений, силанов, силоксанов, силазанов, металлоксилоксанов; боразолы, фосфиноборины, карбораны и их элементоорганические производные, карборансодержащие полимеры (полифосфазены, полисилоксаны, полифенилены, полиамиды и др.), гетероцепные полимеры и сополимеры и многие другие ЭОС.

Взятие навесок. Навески твердых веществ берут по разности при помощи трубок для взятия навесок и помещают на дно бомбы, стараясь высыпать навеску так, чтобы вещество не попало на стенки бомбы. Навески жидких, вязких и твердых гигроскопических или окисляющихся веществ помещают в желатиновые капсулы (№ 0; 1) или полиэтиленовые контейнеры массой 5—7 мг, при необходимости запечатанные. Для этого помещают контейнер в микробюкс и взвешивают, затем вводят вещество пипеткой или микрошпателем и вновь взвешивают. Опускают контейнер на дно бомбы.

Сплавление. Навеску 3—8 мг помещают на дно бомбы, добавляя 6—8 гранул КОН (~0,5 г) при анализе твердых веществ или 12—18 гранул при анализе веществ, взятых в желатиновые капсулы или полиэтиленовые контейнеры, или веществ с большим количеством арильных радикалов, закрывают бомбу герметично и помещают ее на 30 мин в печь, нагретую до 800—850 °С. Исключение составляют летучие вещества, а также органические соединения, содержащие фтор, бомбы с навесками которых помещают в печь, предварительно нагретую до 450 °С, затем поднимают

температуру печи до 800 °С и сплавляют 10 мин. Бомбу охлаждают, открывают и приступают к вымыванию плава.

Обмывают водой из промывалки головку бомбы в платиновую чашку, предварительно взвешенные кварцевую колбу или полиэтиленовый флакон или непосредственно в мерную колбу, а затем вымывают содержимое стакана. Стакан с плавом наполняют на  $\frac{3}{4}$  водой, берут пинцетом и нагревают на слабом огне газовой горелки или спиртовки, не доводя плав до кипения. Наполнение водой и нагревание повторяют несколько раз, контролируя полноту вымывания по фенолфталеину. Плав растворяется быстрее, если его заливают водой и оставляют на ночь. В зависимости от содержания определяемого элемента плавы доводят водой до объема 50—250 мл (на весах, с точностью до 0,01 г).

Определение проводят из аликвотных частей прозрачного раствора. Если раствор содержит осадок или взвесь (гидроксиды металлов из вещества или используемых реагентов, уголь), их необходимо отфильтровать после разбавления раствора до нужного объема и перемешивания. Фильтрацию проводят не количественно. Количественное фильтрование необходимо только при определении малых концентраций из целой навески.

### **Аппаратура и реактивы**

*Электропечь* с шестью гнездами МА-6К на 1000 °С.

*Микробомба* (см. рис. 25), состоящая из никелевого стакана, никелевого или стального грибка, стальной гайки, накидной и упорной гайки из нержавеющей стали. Перед началом работы необходимо проверить бомбы на герметичность. Для этого заполняют бомбы кусочками сухого льда, закрывают бомбу с помощью ключа, зажав в тиски, и опускают в стакан с водой. Наблюдают, выделяются ли пузырьки газа. Должно выделиться лишь несколько пузырьков газа, которые образуются в результате расширения воздуха, находящегося в муфте бомбы. Длительное выделение пузырьков свидетельствует о том, что бомба негерметична.



*Гидроксид калия, гранулированный, хч.*

*Пиросульфат калия, хч.*

*Фторид натрия, хч.*

*Карбонат натрия безводный, хч.*

## **Методы окончания анализа**

В ходе разработки и эксплуатации различных способов окончания анализа в нашей практике проводили их сравнительную оценку с точки зрения универсальности, точности и скорости. В результате, например, несмотря на большую скорость и простоту выполнения визуального титрования хлор- и бром-ионов, в ряде случаев оказалось необходимым располагать также и инструментальным способом — кулонометрическим. При определении фтора трудно контролируемое визуальное титрование I было целиком заменено спектрофотометрическим окончанием. Попытка применения в повседневной практике фторселективных электродов не оправдала себя ни в отношении скорости и воспроизводимости анализа, ни фактической селективности, которая в случае многоэлементных ЭОС оказалась весьма ограниченной. Амперометрическое титрование сульфата в массовых анализах не выдержало конкуренции с быстрым классическим визуальным титрованием с использованием высокоселективного цветного индикатора. Для определения характерных для ЭОС неметаллов и некоторых металлов широко используют спектрофотометрию. Однако металлы в основном определяют полярографически, постепенно заменяя этот метод методом ААС. Широко внедрен в практику определения элементов в микронавесках ЭОС метод РФА в неразрушающем и разрушающем вариантах.

На основании изложенного, целесообразным предложить оправдавшие себя методы окончания анализа — не только инструментальные, но и модернизированные классические, выдержавшие испытание временем. Располагая широким набором способов окончания анализа, а также методом РФА при научно обоснованном сочетании их с описанными выше приемами

предварительной минерализации, можно иметь для специфического определения гетероэлементов гибкую систему методов, пригодную для решения достаточно широкого круга аналитических задач.

В данном курсе не описывается подробно техника работы на применяемых приборах, так как возможно пользование различными их моделями, снабженными соответствующими инструкциями.

### **Спектрофотометрическое определение гетероэлементов**

Интенсивное развитие химии элементоорганических соединений, синтез обширных классов органических соединений бора, кремния, фосфора, фтора и других неметаллов и металлов, а также многоэлементных соединений с несколькими гетероэлементами в молекуле потребовали разработки быстрых, достаточно универсальных, а главное, точных и надежных методов определения элементов. Одним из таких методов является абсорбционная спектрофотометрия. Спектрофотометрические методы получили широкое распространение в неорганическом анализе. Однако работ, посвященных применению этих методов для микроанализа органических соединений, мало. Литература по анализу многих элементоорганических соединений вообще отсутствует. Между тем спектрофотометрические методы отвечают жестким требованиям элементного анализа органических соединений благодаря таким особенностям, как 1) высокая чувствительность, позволяющая работать с миллиграммовыми навесками вещества в широком диапазоне концентраций определяемого элемента; 2) большая избирательность, позволяющая проводить определение одного или нескольких элементов в присутствии большого числа других элементов; 3) возможность получения результатов, характеризующихся высокой воспроизводимостью и правильностью. Наконец, если учесть большую производительность при выполнении серийных анализов, доступность и дешевизну реактивов и приборов, то

целесообразность применения спектрофотометрии для анализа элементоорганических соединений делается очевидной.

Необходимо подчеркнуть, что при применении спектрофотометрических методов для элементного микроанализа к последним предъявляются несколько иные требования, чем при определении следовых количеств тех же элементов. Основным требованием при этом становится уже не чувствительность метода, а его точность. Если при анализе следов считается приемлемой погрешность 5—10% (отн.), то в органическом микроанализе она должна быть <1% (отн.).

Систематическое исследование возможностей использования спектрофотометрии в элементном микроанализе проводилось независимо друг от друга в лабораториях микроанализа ИНЭОС РАН и Национального центра научных исследований во Франции .

## Лекция 9

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

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 арсеназо 1 под действием фторид-иона. Минерализацию проводят методом сожжения в токе кислорода в слое оксида магния (при одновременном определении С и Н) с последующим пирогидроллизом образующегося фторида магния до HF или методом сожжения в колбе, наполненной кислородом с поглощением образующегося фторида водой. При анализе элементоорганических соединений разнообразного элементного состава может проявляться мешающее влияние различных элементов. Так, при сожжении 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.

Сожжение 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 Jena» (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.

### **Спектрофотометрическое определение фтора**

Спектрофотометрическое определение фтора в ЭОС основано на измерении степени ослабления окраски комплекса тория с арсеназо 1 под действием фторид-иона. Минерализацию проводят методом сожжения в токе кислорода в слое оксида магния (при одновременном определении с С и Н) с последующим пирогидроллизом образующегося фторида магния до HF или методом сожжения в колбе, наполненной кислородом с поглощением образующегося фторида водой. При анализе ЭОС разнообразного элементного состава может проявляться мешающее влияние различных элементов. Так, при сожжении ЭОС в слое оксида магния фтор может задерживаться не только в форме  $MgF_2$ , но и в виде фторидов других металлов, содержащихся в ЭОС. При последующем пирогидроллизе из фторидов некоторых из этих металлов HF выделяется лишь частично, что ведет к занижению результатов.

Сожжение 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 в ЭОС металлы выделяются на держателе в виде термостойких нелетучих оксидов. Учитывая эти особенности, для ЭОС 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 ЭОС намного превосходят

число атомов фтора, что обычно не характерно для фторорганических соединений.

Выше были описаны приемы отбора и сожжения навесок в токе кислорода при одновременном определении фтора с углеродом и водородом, а также техника пирогида гидролиза фторида магния. Поэтому в данном разделе будет приведена методика сожжения фторидов только в колбе с кислородом и общий для обоих способов разложения спектрофотометрический; метод определения фторид-иона в пирогида гидролизате или поглотительном растворе.

### Реагенты

Нитрат аммония, осч или хч.

Азотная кислота, хч, чда, концентрированная.

Типовой раствор нитрата тория концентрации 750 мкг/мл. Растворяют в небольшом количестве воды 1,7845 г.  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , добавляют 95 мл азотной кислоты и доводят до метки водой. Из этого раствора готовят более разбавленные рабочие растворы, содержащие 75 мкг Th в 1 мл. Для этого в мерную колбу вместимостью 2 л отбирают пипеткой 200 мл раствора, добавляют 500 г нитрата аммония, предварительно растворенного в воде, и доводят водой до метки (если раствор нитрата аммония загрязнен, его фильтруют).

Арсеназо I, 0,25%-ный раствор. Рабочий раствор готовят разбавлением основного в 10 раз.

Стандартный раствор фторида натрия, содержащий 5 мкг фтора в 1 мл. Растворяют 22,1 мг  $\text{NaF}_{\text{осч}}$  в воде в мерной колбе вместимостью 2 л.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы вместимостью 100 мл отбирают аликвотные части стандартного раствора фторида натрия, содержащие 60, 70, 75, 80, 90, 95, 100 мкг фтора. Для каждой точки калибровочного графика необходимо брать несколько аликвотных частей и после измерения оптической плотности находить средние значения. После отбора аликвотных частей края всех колб ополаскивают дистиллированной водой, затем в каждую колбу приливают пипеткой по 10 мл рабочего раствора нит-

рата тория, содержащего 75 мкг Th в 1 мл, ополаскивая края колб дистиллированной водой, добавляют 10 мл 0,025%-ного раствора арсеназо I, доводят объем до метки водой и тщательно перемешивают. Через 30 мин измеряют оптическую плотность растворов, используя в качестве раствора сравнения раствор, содержащий 100 мкг фтора.

**Сожжение в колбе Шёнигера.** При взятии навесок необходимо учитывать физические свойства вещества (температуру кипения, летучесть, давление пара, агрегатное состояние и т. д.), состав и строение вещества, а также содержание фтора. Навеска обычно составляет 1—5 мг, при малых содержаниях фтора (до 10%) —3—10 мг. При анализе высокофторированных органических соединений, летучих, низкокипящих или возгоняющихся веществ, а также производных карборанов, кремний-, фосфорорганических соединений и полимерных веществ навеску уменьшают до 1—2 мг.

Навески помещают в полиэтиленовые контейнеры с упругими стенками диаметром 2—5 мм, высотой 10—15 мм, массой 15—25 мг, заворачивают в фильтровальную бумагу, импрегнированную KNO<sub>3</sub>. Твердые образцы вводят в контейнер микрошпателем, жидкие — микропипеткой. Для твердых веществ отбирают более широкие контейнеры, до 4—6 мм в диаметре, чтобы было удобно внести микрошпателем навеску в глубь контейнера. При отборе жидких веществ на дно контейнера предварительно перед взвешиванием помещают микротампон (4—6 мг) из бесцветного поролон, на который и наносят пробу. С помощью пинцета контейнер несколько раз слегка сжимают в том месте, где находится поролон, следя за тем, чтобы жидкость полностью впиталась. Подносят контейнер к нагретой электропечи или газовой горелке (спиртовке) и, как только его края начинают оплавляться, зажимают их холодным пинцетом. При анализе низкокипящих и возгоняющихся веществ все операции проводят при охлаждении контейнера сухим льдом с помощью специального пинцета с камерами. Навеску покрывают вторым микротампоном (взвешенным предварительно с контейнером) и герметизируют, не прекращая охлаждения.



После взвешивания через 1—2 мин герметичность запечатывания проверяют повторным арретированием весов. Сожжение таких веществ проводят непосредственно после взвешивания каждой навески, так как герметичность полиэтиленового контейнера при хранении может быть нарушена. К навескам трудносгорающих веществ перед запечатыванием добавляют тонкие полоски фильтра, импрегнированного  $\text{KNO}_3$ . Контейнер с навеской заворачивают в импрегнированный фильтр (сапожок) содержит 25—30 мг  $\text{KNO}_3$ ) и укрепляют в держателе колбы Шёнигера в виде платиновой спирали. Сожжение проводят в колбах вместимостью 0,5—0,7 л, продукты сожжения поглощают водой. Во время горения вещества пробку прижимают к шлифу, а после сожжения колбу энергично встряхивают несколько минут до исчезновения тумана и оставляют до полного поглощения продуктов сожжения (обычно 20—40 мин). Содержимое колбы количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100—250 мл в зависимости от содержания фтора.

**Определение фтора.** Анализ проводят с помощью калибровочного графика или методом стандартных растворов. В последнем случае отбирают аликвотные части стандартного и исследуемых растворов, содержащие около 0,08 мг фтора, в мерные колбы вместимостью 100 мл. В каждую колбу добавляют по 10 мл раствора, содержащего 75 мкг тория в 1 мл, и 10 мл 0,025%-ного раствора арсеназо I, доводят до метки водой, выдерживают рядом со спектрофотометром 30 мин. Измеряют оптическую плотность растворов при 580 нм в кюветах с толщиной слоя 5 см относительно раствора сравнения, содержащего 0,1 мг фтора в 1 мл приготовленного аналогичным образом.

**Расчет.** Содержание фтора  $x$  (в %) вычисляют по формуле:

$$x = C - [(C - C_1)D_2 \cdot V \cdot 100 / (D_1 \cdot a \cdot a_1)]$$

где  $C$ —содержание фтора в растворе сравнения, мг;  $C_1$  — содержание фтора в стандартном растворе, мг;  $D_2$  — оптическая плотность исследуемого раствора;  $D_1$ — оптическая плотность стандартного раствора;  $V$  — объем, исследуемого раствора, мл;  $a$ —навеска, мг;  $a_1$  — аликвотная часть исследуемого раствора, мл.

## 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 с помощью микробюретки (рис. 26).

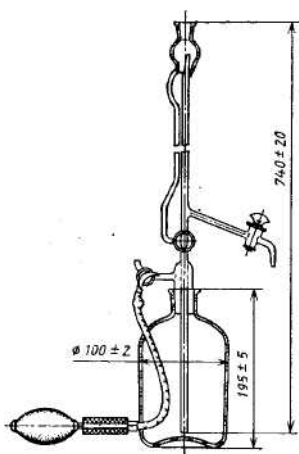


Рис. 26. Микробюретка

Метод применим для определения  $Cl$  или  $Br$  и неприменим для определения  $I$ . Дифенилкарбазон не обеспечивает нужной воспроизводимости результатов при

содержании  $\text{Hal} > 50\%$ . В этом случае ( $\text{pH } 3$ ) рекомендуется пользование смешанным индикатором дифенилкарбазоном с бромфеноловым синим. При содержании  $\text{Hal} < 1\%$  рекомендуется пользоваться кулонометрическим титрованием. Наблюдаемые помехи со стороны металлов платиновой группы можно избежать сожжением навески с добавкой  $\text{NH}_4\text{F}$ . В присутствии больших содержаний  $\text{Si}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Cr}$ , а также  $\text{Hg}$  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.

### **Хлор и бром (визуальное титрование)**

Визуальное титрование хлорид- и бромид-ионов хорошо сочетается с предварительным сожжением вещества в колбе Шёнигера при применении в качестве поглотителя щелочного раствора пероксида водорода. В этих условиях все галогенсодержащие продукты горения ( $\text{Hal}_2$ ,  $\text{HHal}$ ,  $\text{HHalO}$ ) переходят в галогенид-ионы. Их определяют меркуриметрически, что не требует дефицитного серебра, применяемого в аргентометрии. Титрование основано на связывании галогенида в недиссоциированную соль  $\text{HgHal}_2$  в сильноокислой среде. Наличие избытка ионов  $\text{Hg}^{2+}$  в КТТ регистрируют визуально по цветной реакции с индикатором дифенилкарбазоном. Он обладает желтой 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  $\text{Cl}$  или  $\text{Br}$  и неприменим для определения  $\text{I}$ . Дифенилкарбазон не обеспечивает нужной воспроизводимости результатов при содержании галогенов  $>50\%$ . В этом случае рекомендуется пользование смешанным индикатором дифенилкарбазоном с бромфеноловым синим ( $\text{pH } 3$ ). При содержании  $\text{Hal} < 1\%$  рекомендуется пользоваться кулонометрическим титрованием.

Наблюдаемые помехи со стороны металлов платиновой группы можно избежать сожжением навески с добавкой  $\text{NH}_4\text{F}$ . В присутствии больших содержаний Si, Mn, Fe, Sn, Cr, а также Hg воспроизводимость результатов визуального меркуриметрического титрования по дифенилкарбазону снижена.

### Реагенты и аппаратура

*Нитрат ртути(II)*  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  0,01 М раствор.

Растворяют 1,65 г нитрата ртути в небольшой фарфоровой чашке в 0,2 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$  и 1—2 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 мл и доводят объем до метки водой. Раствор оставляют на сутки, затем устанавливают концентрацию по NaCl. Для этого его точную навеску (3—5 мг) растворяют в конической колбе вместимостью 100 мл в 25 мл воды, добавляют 1 мл 0,5 азотной кислоты и 7 капель раствора дифенилкарбазона; титруют до появления розовой устойчивой окраски. Содержание  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  в растворе  $c$  (в мг/мл) рассчитывают по формуле:

$$c = a/58,44 V$$

где  $a$ — навеска NaCl, мг; 58,44 — фактор пересчета;  $V$ —объем раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , израсходованного на титрование, мл.

*Гидроксид калия, 2 М раствор.*

*Пероксид водорода, 30%-ный раствор.*

*Фенолфталеин, 1%-ный спиртовой раствор.*

*Хлорид натрия, хч.*

*Азотная кислота, 0,5 М раствор, готовится из фиксанала.*

*Дифенилкарбазон, 1%-ный спиртовой раствор.*

*Колбы Шенигера из бесцветного стекла вместимостью 500 мл.*

*Микробюретка автоматическая вместимостью 10 мл с ценой деления 0,02 мл (см. рис.2 6).*

Выполнение анализа. Навеску 3—10 мг отбирают по разности или непосредственно на беззольный фильтр (твердые и высококипящие жидкие вещества) или в полиэтиленовый контейнер, или в полиэтиленовый капилляр (легкокипящие жидкости). Навеску или контейнер с навеской заворачивают в этот фильтр. Сожжение проводят в колбе, как описано выше. Поглотительный раствор готовят, наливая предварительно в колбу 10 мл бидистиллированной воды, 1 мл (2 M) раствора КОН и 0,5 мл пероксида водорода. После сожжения и отстаивания (30 мин) пробку вынимают, обмывая ее и стенки водой в колбу. Ставят колбу на электроплитку и кипятят 3—5 мин для разложения остатков пероксида и упаривания. Охлаждают и подкисляют 0,5 M раствором азотной кислоты до pH 2,3—2,5. Для этого объем кислоты берется из расчета полной нейтрализации КОН и необходимого избытка : 1,0 мл — при определении С1 и 1,1 мл — при определении Вг. Количество кислоты, необходимое для нейтрализации КОН, устанавливают каждый раз при приготовлении новых растворов щелочи и кислоты путем титрования 1 мл раствора КОН раствором кислоты по фенолфталеину. Общий объем жидкости перед титрованием должен составлять 20—25 мл.

Титрование проводят во избежание потерь непосредственно в колбе Шенигера. Титруют раствором  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  в присутствии 7 капель раствора дифенилкарбазона, как указано при определении титра раствора.

Проводят холостой опыт точно в условиях анализа, сжигая пустой контейнер и упаковку, идентичные применяемым при сожжении анализируемого вещества данного типа, и титруя получаемый поглотительный раствор. Расход титранта при этом обычно не превышает нескольких сотых долей мл.

Расчет. Содержание галогена  $x$  (в %) рассчитывают по формуле

$$x = K(V - V_l)c \cdot 100/a,$$

где  $K$ —фактор пересчета;  $V$ — объем титранта, израсходованного на навеску, мл;  $V_i$ —объем титранта, израсходованного в холостом опыте, мл;  $a$  — навеска, мг.

## Лекция 11

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

Визуальное титрование сульфатов 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 аствора 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 чёткому 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 хлорфосфоназо III. При образовании хелатного комплекса с избытком ионов бария этот реагент резко меняет окраску от розово-сиреневой до ярко-голубой. При этом хлорфосфоназо 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 хлорфосфоназо III позволяет вести титрование также в присутствии многих анионов. Это обеспечивается тем, что образование комплекса хлорфосфоназо III с барием может проходить при столь малом  $\text{pH} \approx 1.9$ , 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 хлорфосфоназо III.

### **Сера (визуальное титрование)**

Для определения серы использовано предварительное сожжение в колбе с кислородом (см. табл. 10). В зависимости от состояния окисления, в котором сера присутствует в анализируемом веществе, продукты горения содержат  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$  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 солью 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. Растворители применяют в виде 80%-ного водного раствора. Такая концентрация еще сохраняет возможность быстрого протекания ионной реакции осаждения и в то же время способствует наиболее четкому цветовому переходу применяемого индикатора в КТТ.

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

Этому способствует также упоминавшееся выше саморазделение элементов на стадии сожжения. Природа ХФА III позволяет вести титрование также в присутствии многих анионов. Это обеспечивается тем, что образование комплекса ХФА 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.

Метод применим для анализа веществ, содержащих все га-, логены, включая фтор, а также Р, Si, As и все металлы, кроме, щелочноземельных и РЗЭ.

#### Реагенты

*Пероксид водорода, 30%-ный раствор.*

*Хлороводородная кислота, 2 М раствор из фиксаля.*

*Сульфат натрия, хч.*

*Ацетон или этиловый спирт.*

*(Хлорфосфоназо III, 0,2%-ный водный раствор (60 мг препарата на 30 мл воды) .*



*Ацетат бария*, 0,04 М раствор (2,554 г на 1000 мл воды). Концентрацию устанавливают по точной навеске  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Титр раствора рассчитывают по формуле:

$$T = a / 142,046 V, \text{ где } a \text{ — навеска } \text{Na}_2\text{SO}_4, \text{ мг;}$$

израсходованного на 142.046 -фактор пересчета: V —объем титрант-титрование.

**Выполнение анализа.** Навески отбирают и упаковывают так же, как при определении галогенов. Навеска при содержании серы менее 20% должна составлять 5—10 мг, при больших содержаниях — 3—4 мг. Сожжение проводят в колбах вместимостью 500 мл, как описано выше. Перед сожжением в колбу вводят 5 мл воды и 10 капель 30%-ного раствора пероксида водорода. После сожжения и отстаивания пробку вынимают, обмывая ее и стенки водой из промывалки на дно. Ставят колбу на плитку, упаривают содержимое до объема 5—7 мл и охлаждают. Добавляют 0,4 мл (в присутствии фосфора 0,5 мл) 2М раствора  $\text{HCl}$ , 25—30 мл ацетона и 2 капли 0,2%-ного водного раствора хлорфосфоназо III. Титруют 0.04М раствором  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  до устойчивого перехода окраски от розово-сире-и невой до ярко-голубой. Проводят холостой опыт в условиях анализа ЭОС.

**Расчет.** Содержание серы  $x$  (в %) вычисляют по формуле:

$$x = (V - V_t) K * 32,064 * 100 / a,$$

где-32,064 — эквивалент серы;  $V$  — объем титранта, израсходованного на титрование навески ЭОС, мл;  $V_t$  — объем титранта, израсходованного в холостом опыте, мл;  $a$  — навеска ЭОС, мг.

## **Тема 5. Метрологическое обеспечение 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 независимое 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, устанавливаются случайная и систематическая составляющие погрешности аналитических измерений в разных точках рабочего интервала концентраций. 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 и полевыми 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

#### Область применения

Настоящий материал распространяется на стандартные образцы (СО) состава веществ и устанавливает классификацию, терминологию и общие положения создания и применения СО, предназначенных для использования в области количественного элементного анализа органических соединений.

В лекции применены следующие термины с соответствующими определениями:

**физическая величина** (величина): Одно из свойств физического объекта (физической системы, явления или процесса) общее в качественном отношении для многих физических объектов, но в количественном отношении индивидуальное для каждого из них.

**размер величины:** Количественная определенность физической величины, присущая конкретному материальному объекту, системе, явлению или процессу.

**единица измерения физической величины** (единица величины): Физическая величина фиксированного размера, которой условно присвоено числовое значение, равное 1, и применяемая для количественного выражения однородных с ней физических величин.

**образцовое вещество**, (reference materials): Вещество или материал, одно или несколько значений свойств которого достаточно однородны и установлены достаточно хорошо для того, чтобы использовать их для градуировки прибора, оценки метода измерения или для приписывания значений материалам. ОВ является исходным материалом для стандартного образца.

**стандартный образец вещества** (certified reference materials): Средство измерений в виде вещества хранящее, воспроизводящее единицы величин, характерных для данного вещества с целью передачи их размера другим средствам измерений, и аттестованное в установленном порядке.

**аттестуемая характеристика СО:** физическая величина, или зависимость двух величин, характеризующие материал СО, значения которых подлежат установлению при аттестации СО. Один тип СО может иметь несколько аттестуемых характеристик, выражающих состав, физические, химические, биологические, технологические, эксплуатационные и др. свойства материала СО, измеряемых как в основных и производных единицах СИ, так и в условных единицах (октановое число, температура вспышки нефтепродуктов в закрытом тигле и т.п).

**аттестация СО:** Исследование свойств вещества (материала) СО с целью установления значений метрологических характеристик и оформления соответствующего документа.

**метрологические характеристики СО:** Характеристики СО, оказывающие влияние на результаты и погрешности измерений, при его использовании.

**аттестованное значение величины:** Значение физической величины, которое установлено с определенной доверительной вероятностью с помощью процедуры, связывающей его с точной реализацией единицы величины, и приведено в сопроводительном документе на СО. Аттестованное значение величины устанавливаются в аккредитованных лабораториях

**согласованное значение величины:** Значение величины, получаемое в результате межлабораторного исследования или по соглашению между соответствующими организациями или экспертами, ГОСТ Р ИСО 5725-1.

Согласованное значение в результате соответствующего решения со стороны органа, проводящего экспертизу, может стать аттестованным значением.

**первичный СО:** СО, значения метрологических характеристик, которого установлены способами, не связывающими его с другими полностью аналогичными (по составу и аттестуемой характеристике) СО.

**вторичный СО:** СО, аттестованные значения величин которого установлены путем передачи размеров этих величин от первичного СО.

**категория СО:** Признак, определяющий уровень его признания (утверждения).

**государственный СО:** СО, утвержденный федеральным органом исполнительной власти, в ведении которого находятся вопросы метрологии.

**межгосударственный СО:** СО, признанный в установленном порядке Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации.

**СО региональных международных организаций по метрологии:** СО, созданный в порядке сотрудничества в рамках международных региональных организаций по метрологии. Примером РСО могут служить СО КООМЕТ.

**СО предприятия:** СО предприятия (фирмы, организации, лаборатории или других юридических лиц), утвержденный руководителем соответствующей структуры.

**комплект СО:** Совокупность СО (не менее 3-х), имеющих специально подобранные аттестованные значения величин в определенном диапазоне.

Комплект СО предназначен (и, как правило, используется) для градуировки средств измерений и утверждается в качестве типа.

**тип СО:** Совокупность партий, экземпляров или комплектов СО, выпускаемых по одной или той же технической документации, устанавливающей технические требования к СО, технологию их изготовления и методику аттестации, имеющих значения метрологических характеристик, соответствующие нормированным в этой документации. Все экземпляры партий и комплектов имеют один и тот же номер реестра утвержденных типов.

**партия СО:** Совокупность экземпляров или комплектов СО одного типа, изготовленных и аттестованных одновременно, и имеющих одинаковые значения метрологических характеристик.

**экземпляр СО:** Материал (вещество) или изделие в индивидуальной упаковке с этикеткой или маркировкой, поставляемые потребителю вместе с паспортом на данный тип СО.

**программа метрологической аттестации СО:** Документ, устанавливающий объем, виды и последовательность (при необходимости) выполнения работ по аттестации СО, место и сроки их проведения, форму представления отчетных данных.

**методика метрологической аттестации СО:** Документ, устанавливающий перечень определяемых метрологических характеристик СО, способы аттестации, методы, средства и алгоритмы измерений, способы обработки результатов измерений и форму их представления. Программа и методика метрологической аттестации могут быть объединены в один документ.

**способ аттестации:** Способ установления аттестованного значения величины.

**погрешность аттестованного значения величины:** Отклонение аттестованного значения величины от истинного значения аттестуемой характеристики экземпляра СО, а также любой его части, используемой для измерений.

**однородность СО:** Свойство СО, выражающееся в постоянстве аттестованного значения величины, присущего любой его части, используемой для измерений.

**погрешность от неоднородности СО:** Разность между истинными значениями аттестуемой характеристики во всем материале СО и в наименьшей представительной пробе СО.

**срок годности экземпляра СО:** Интервал времени, исчисляемый с даты выпуска экземпляра СО, в течение которого гарантируется соответствие метрологических характеристик СО значениям, указанным в его паспорте.

**наименьшая представительная проба СО:** Наименьшая часть (навеска, доля) СО, используемая для измерений, сохраняющая все метрологические характеристики, приписанные стандартному образцу. Наименьшая представительная проба СО может быть ограничена по массе, объему, длине, площади поверхности.

**метрологическая экспертиза материалов разработки СО:** Анализ и оценивание оптимальности технических решений в части реализации метрологических требований, правил и норм, в первую очередь, связанных с единством и точностью измерений и изложенных в технических заданиях; научно-технических отчетах, программах и методиках аттестации, технологических документах и др.

### **Классификация стандартных образцов**

По уровню признания (утверждения) стандартные образцы подразделяются на категории: государственные СО– ГСО; межгосударственные СО - МСО; СО региональных международных организаций - РСО; стандартные образцы предприятия - СОП.

По точности установления аттестованных значений величин СО подразделяют на первичные и вторичные СО ( в качестве ГСО может быть утвержден как первичный, так и вторичный СО. Стандартные образцы, входящие в состав поверочных схем, классифицируют как рабочие эталоны, установленные этими поверочными схемами).



## **Назначение и применение стандартных образцов**

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

### **Порядок разработки стандартных образцов**

Порядок разработки государственных стандартных образцов в общем случае включает в себя следующие этапы: разработка технического задания (ТЗ);

разработка программы и (или) методики аттестации проведение исследований и экспериментальных работ по изготовлению СО;

установление метрологических характеристик СО; разработка технической документации на СО, оформление отчета о разработке СО; метрологическая экспертиза документации на СО и отчета о разработке СО; утверждение СО, его регистрация.

Техническое задание на разработку СО составляет и утверждает организация – разработчик с учетом требований раздела 2 ГОСТ 15.001 и настоящего стандарта.

Проекты программы и методик аттестации СО подлежат согласованию .

Для СО устанавливают метрологические характеристики из числа следующих: аттестованное значение величины; погрешность аттестованного значения величины с учетом погрешности от неоднородности вещества (материала); другие при необходимости.

Для установления аттестованного значения величины используют следующие способы: с применением эталонов или СО, по аттестованным в соответствии с ГОСТ Р 8. 563-96 МВИ; по расчетно-экспериментальным процедурам в

соответствии с рекомендациями ; межлабораторная аттестация в соответствии с ГОСТ 8.532.

Классификация способов аттестации достаточно условна. На практике часто используют сочетание нескольких способов аттестации.

Метрологическую экспертизу материалов разработки ГСО осуществляет Головной орган государственной службы стандартных образцов (ГО ГССО), а также государственные научные метрологические центры, наделенные правом проведения этих работ в установленном порядке.

На метрологическую экспертизу организация — разработчик СО представляет следующие документы и материалы: ТЗ на разработку СО; программу и (или) методику аттестации; научно-технический отчет, содержащий сведения о результатах работ; проект документа, обеспечивающего выпуск следующих партий или экземпляров СО, предусмотренного ТЗ; копии документов, подтверждающих поверку средств измерений и/или аттестацию МВИ, использованных для определения аттестованных значений; не менее двух экземпляров проектов описания типа ГСО и паспорта, этикетку; один экземпляр СО и (или) его фотографию.

Объем и содержание технической документации на ГСО, включаемые в поверочные схемы, могут отличаться с учетом требований технической документации на соответствующий СО. Если предполагается постановка СО на серийное (мелкосерийное) производство, разрабатывают технические условия; при единичном повторяющемся производстве разрабатывают документацию в соответствии с рекомендациями.

По результатам метрологической экспертизы оформляют экспертное заключение. Положительное экспертное заключение является основанием для принятия решения об утверждении СО.

Порядок разработки МСО установлен Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации .

Порядок разработки СОП устанавливают соответствующие компетентные организации.

### **Утверждение, регистрация и выпуск стандартных образцов**

Утверждение государственных СО осуществляет федеральный орган исполнительной власти, в ведении которого находятся вопросы метрологии на основании материалов, представляемых ГО ГССО. (Право представления материалов для утверждения ГСО, включаемых в состав государственных поверочных схем в качестве эталонов, по решению федерального органа исполнительной власти, в ведении которого находятся вопросы метрологии, может быть также предоставлено государственным научным метрологическим центрам, являющимися хранителями государственных эталонов, возглавляющих соответствующие поверочные схемы).

Утверждение типа ГСО удостоверяется оформлением сертификата по, срок действия которого, как правило, составляет 5 лет и устанавливается при утверждении типа ГСО. (Для ГСО, являющихся продукцией единичного производства, срок годности которых превышает 5 лет, срок действия сертификата устанавливается на период срока годности).

Утверждение типа ГСО сопровождается внесением в Государственный реестр утвержденных типов ГСО, (Госреестр ГСО) который ведет ГО ГССО, с присвоением регистрационного номера.

СО выпускают как продукцию единичного, единичного повторяющегося, серийного (мелкосерийного) производства.

Созданные в процессе разработки партии СО, комплекты или единичные экземпляры СО после их утверждения поставляют заказчикам без оформления дополнительных разрешений.

Повторный выпуск СО при единичном повторяющемся производстве осуществляет разработчик на основании сертификата об утверждении СО в течение срока действия сертификата.

Выпуск ГСО, являющегося продукцией серийного (мелкосерийного) производства осуществляется на основании лицензии. Порядок оформления лицензии регламентируется нормативным документом.

По истечении срока действия сертификата об утверждении СО, если сохраняется необходимость продолжения выпуска СО, организация — разработчик типа ГСО представляет в орган, ведущий реестр утвержденных типов СО, заявку на продление срока действия сертификата.

При утверждении типа ГСО или выдаче лицензии на выпуск ГСО устанавливают формы контроля за выпуском ГСО и назначают организации, осуществляющие такой контроль

Каждый экземпляр или комплект СО, поставляемый потребителю, снабжают этикеткой (или маркировкой) и паспортом.

Информацию об утвержденных типах ГСО и действующих сертификатах сосредотачивает, хранит и актуализирует ГО ГССО в банках данных по СО, информационных указателях и т.п. и предоставляет потребителям и заинтересованным организациям по их запросам. Предоставление информации из научно-технических отчетов или технологической документации в объеме, превышающем паспортные данные, без согласия организаций — разработчиков СО не допускается.

### **Метрологический контроль и надзор за выпуском и применением стандартных образцов**

Государственный метрологический контроль и надзор включает в себя: утверждение типа ГСО, признание СО в качестве МСО и РСО; аккредитацию метрологических служб организаций на право проведения проверки технической документации на тип СО и метрологической экспертизы документации на СО; лицензирование деятельности по выпуску или продаже ГСО утвержденных типов; инспекционный контроль за деятельностью аккредитованных и лицензированных организаций; контроль повторных выпусков ГСО на соответствие утвержденному типу; периодический контроль метрологических характеристик ГСО, если это предусмотрено технической документацией на них; надзор за выпуском, состоянием и применением ГСО.

Государственный метрологический контроль и надзор осуществляется в порядке, установленном Федеральным органом исполнительной власти, в ведении которого находятся вопросы метрологии.

Метрологический контроль и надзор за выпуском, состоянием и применением СОП осуществляют метрологические службы федеральных органов исполнительной власти и юридических лиц в порядке, установленном этими службами.

При нарушении метрологических норм и правил, выявленных при метрологическом контроле и надзоре, принимают меры, предусмотренные действующим законодательством.

### **Способы нормирования метрологических характеристик СО**

*Значения аттестуемой характеристики СО нормируют* путем установления интервала, в котором должно находиться аттестованное значение величины для любого экземпляра СО данного типа, либо путем указания номинального значения величины и допускаемых отклонений от него.

#### **Примеры**

Интервал допускаемых аттестованных значений массовой доли углерода - от 5,00 % до 53.00 % включительно.

Номинальное значение массовой концентрации гексахлорциклогексана 0,1 мг/см<sup>3</sup>; допускаемое отклонение аттестованных значений должно находиться в пределах  $\pm 5$  % от номинального. (Интервал допускаемых значений устанавливает ограничения на разброс аттестованных значений величины отдельных экземпляров СО, отнесенных к данному типу).

*Характеристику погрешности аттестованного значения величины нормируют* путем установления границ допускаемого значения погрешности аттестованного значения величины для СО данного типа с вероятностью  $P$ .

Характеристику погрешности аттестованного значения величины нормируют в форме абсолютных или относительных погрешностей. (Вероятность  $P$ , как правило, принимают равной 0,95).

*Характеристику погрешности от неоднородности СО* нормируют путем установления предела допускаемого значения среднего квадратического отклонения значения аттестуемой характеристики при заданной наименьшей представительной пробе.

*Срок годности экземпляра СО* нормируют в виде номинальной или наименьшей допускаемой длительности интервала времени, в течение которого должно быть гарантировано соответствие метрологических характеристик СО, значениям приводимым в его паспорте.

### **Формы представления метрологических характеристик СО**

*Действительное значение аттестуемой характеристики СО* (аттестованное значение величины) представляют именованным числом, выражающим значение воспроизводимой СО физической величины в единицах, допущенных к применению. Наименьший разряд числа аттестованного значения величины должен соответствовать наименьшему разряду числового значения абсолютной погрешности.

*Характеристику погрешности аттестованного значения величины* выражают в виде границ (нижней и верхней) доверительного интервала для вероятности  $P$ . При одинаковых абсолютных значениях нижней и верхней границ погрешности в качестве характеристики погрешности аттестованного значения величины указывают границу доверительного интервала. При различных числовых значениях нижней и верхней границ погрешности в качестве характеристики погрешности аттестованного значения величины указывают значения нижней и верхней границ. Характеристики погрешности указывают в единицах аттестованного значения величины (абсолютные) или в процентах по отношению к аттестованному значению величины (относительные).

Примеры: 1. Аттестуемая характеристика СО — молярная концентрация глюкозы; аттестованное значение величины:  $40,00 \text{ ммоль/дм}^3$ ; абсолютная погрешность аттестованного значения СО:  $0,12 \text{ ммоль/дм}^3$ ,  $P = 0,95$  2 .Аттестуемая характеристика СО — массовая доля калия хлористого; аттестованное значение величины:  $99,8 \%$ ; абсолютная погрешность аттестованного значения СО: от минус  $0,2$  до  $0,4 \%$ ,  $P = 0,95$ .

Характеристики погрешности выражают числом, содержащим не более двух значащих цифр.

Одной или двумя значащими цифрами характеристику погрешности выражают в том случае, когда цифра старшего разряда равна или меньше 3. В случае, когда эта цифра больше 3, характеристика погрешности выражается одной значащей цифрой. (При округлении результатов вычислений последнюю цифру в значении характеристики погрешности увеличивают на единицу, если следующая за ней цифра больше или равна 5. В противном случае последняя цифра в значении характеристики погрешности остается без изменения).

Допускается представление аттестованного значения величины доверительным интервалом, покрывающим с известной (указываемой) доверительной вероятностью истинное значение аттестуемой характеристики. При этом погрешность аттестованного значения величины отдельно не указывают.

Пример: Аттестуемая характеристика СО — массовая доля меди; аттестованное значение величины: от  $0,28$  до  $0,32\%$ ;  $P = 0,95$ .

*Характеристику погрешности от неоднородности СО* выражают средним квадратическим отклонением абсолютной или относительной погрешности от неоднородности с указанием наименьшей представительной пробы.

*Срок годности экземпляра СО* выражают количеством лет или месяцев.

## Отчет о разработке ГСО

Научно-технический отчет о разработке ГСО должен содержать полную информацию о способе изготовления СО и его аттестации, в соответствии с программой и методикой аттестации, в общем случае в следующих разделах:



введение; разработка технологии приготовления материала ГСО; метрологическая аттестация ГСО; выводы.

К отчету прилагают свидетельства или их копии о поверке СИ, об аттестации МВИ, испытательного оборудования, копии паспортов ГСО веществ и материалов, использованных для аттестации разрабатываемого ГСО.

В разделе «*Введение*» указывают цель разработки ГСО данного типа, обосновывая выбор аттестуемых характеристик и их нормированные значения, исходя из его назначения. Приводят сведения о нормативных документах на МВИ и СИ, для метрологического обеспечения которых он предназначен, а также метрологические характеристики МВИ и СИ, сведения о новизне или аналогичных типах СО (отечественных и зарубежных)

В разделе «*Технология приготовления материала ГСО*» приводят сведения об исходных материалах для изготовления СО (состав, структура, свойства, форма, агрегатное состояние и т.п.) и подробно описывают процедуру изготовления материала СО с указанием технологического оборудования. Полезно обосновать использование именно такой технологии. Если предусмотрен промежуточный контроль состава или свойств исходного материала СО, то описывают процедуру контроля с указанием используемых СИ. Для СО, выпускаемых партиями, технология приготовления может быть изложена в ТУ, методиках приготовления, лабораторных регламентах. В этом случае следует дать ссылку на НД, привести результаты контроля материалов для выпускаемой партии.

В разделе «*Метрологическая аттестация ГСО*» обосновывают выбор способа аттестации СО, физико-химических методов измерения, МВИ, средств аттестации. При использовании специально разработанных МВИ, приводят сведения об их разработке, методе аттестации, метрологических характеристиках. При межлабораторном способе аттестации ГСО приводят список лабораторий и сведения об их аккредитации в соответствующей области измерений. При аттестации ГСО, выпускаемого партиями или поэкземплярно, по расчетно-экспериментальной процедуре приготовления приводят сведения

(расчеты) об исследовании метрологических характеристик методики приготовления ГСО. Кроме этого раздел должен содержать пункты, соответствующие методике аттестации, в которых приводят экспериментальные данные (таблицы, спектры, хроматограммы и т. д.), полученные при аттестации представляемой на экспертизу партии (экземпляра), и результаты их обработки.

При наличии аналогичных типов ГСО в отчет входит раздел *«Сличение разрабатываемого ГСО с аналогичными типами»*, в котором приводят сведения о методе сличения, например в соответствии с, МВИ, экспериментальные данные, результаты их обработки и выводы.

В разделе *«Выводы»* приводят результаты разработки ГСО и аттестации партии (экземпляра), представляемого на экспертизу: аттестованное значение величины; погрешность аттестованного значения; срок годности экземпляра ГСО; величина наименьшей представительной пробы; технические данные ГСО (размеры, форма, дисперсность); сведения о маркировке, таре и упаковке; форма выпуска; объем выпуска, предполагаемая периодичность выпуска. При разработке комплектов СО прилагают образцы градуировочных графиков.

## ФОРМА СЕРТИФИКАТА

---

наименование федерального органа исполнительной власти

## СЕРТИФИКАТ

№ .....

об утверждении типа

государственного стандартного образца

Действителен до “...”.....г.

Настоящий сертификат удостоверяет, что на основании положительных результатов метрологической экспертизы документации по ГОСТ Р \_\_\_\_\_

---

наименование федерального органа исполнительной власти

утвержден тип ГСО \_\_\_\_\_

наименование ГСО

---

разработанный \_\_\_\_\_

наименование организации-разработчика

---

внесен в Государственный реестр с регистрационным номером: \_\_\_\_\_

и допущен к применению в Российской Федерации

Описание типа ГСО приведено в приложении к настоящему сертификату

---

подпись должностного лица

федерального органа исполнительной власти

М.П.

---

расшифровка подписи

“...”.....г.

Приложение к сертификату № \_\_\_\_\_

(обязательное)

## ОПИСАНИЕ ТИПА ГСО

СОГЛАСОВАНО

Зам.директора Головного  
органа ГССО

\_\_\_\_\_  
М.П.

«\_\_\_» \_\_\_\_\_ г.

ВНЕСЕН В ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
РЕЕСТР УТВЕРЖДЕННЫХ ТИПОВ ГСО

Регистрационный номер \_\_\_\_\_  
ВЗАМЕН НОМЕРА \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
наименование ГСО, обозначение

**ТД НА ВЫПУСК:** \_\_\_\_\_

указывают техническую документацию (ТЗ, методику приготовления  
технические, условия, дату их утверждения, шифр при наличии) по которой выпущен (будет  
выпускаться) ГСО

**ФОРМА ВЫПУСКА ГСО** \_\_\_\_\_

**НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ** \_\_\_\_\_

указывают: метрологическое  
назначение СО,

\_\_\_\_\_  
сферы применения, методы и средства измерений (анализа), для которых рекомендуется  
применение СО

**НОРМАТИВНЫЕ ДОКУМЕНТЫ, определяющие необходимость применения СО**  
**(основные НД, в т.ч. международные):**

**на методы измерений (анализа, испытаний):** \_\_\_\_\_

**на методы поверки (калибровки), градуировки СИ:** \_\_\_\_\_

**другие документы:** \_\_\_\_\_

**ОПИСАНИЕ:** \_\_\_\_\_

форма, конструкция, размеры СО, агрегатное состояние, материал (основа) СО с указанием группы или марки по НД, количество экз. СО в комплекте, расфасовка.

**НОРМИРОВАННЫЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ:** \_\_\_\_\_

наименование

аттестуемых

характеристик, интервал допускаемых аттестованных значений величин, границы допускаемых значений погрешности.

**Партия №** выпущена \_\_\_\_\_

указывают дату выпуска

**Срок годности экземпляра СО или периодичность контроля** \_\_\_\_\_

**РАЗРАБОТЧИК(И) СО** \_\_\_\_\_

наименование организаций и их адреса

**ИЗГОТОВИТЕЛЬ СО** \_\_\_\_\_

наименование организации и ее адрес

\_\_\_\_\_

должностное лицо

\_\_\_\_\_

подпись

расшифровка подписи

организации-разработчика

**М.П.**

## Паспорт ГСО

Основным документом, сопровождающим СО и поступающим с ним к потребителю является паспорт (свидетельство СО). В паспорте на СО приводят следующие основные сведения: номер СО по реестру и номер сертификата об утверждении типа; наименование СО; наименование организаций разработчиков и изготовителя, адрес изготовителя; технические данные (описание СО); назначение СО, метрологические характеристики партии или экземпляра; способ установления аттестованного значения величины и средства аттестации; дата выпуска и срок годности экземпляра СО. (Если СО внесен в несколько реестров, например Государственный и межгосударственный, то указывают все номера с соответствующими обозначениями).

В наименовании СО указывают аттестуемую характеристику (величину) и матрицу СО. В число аттестуемых величин СО входят следующие: показатели химического состава, физические, химические, биологические, технологические, эксплуатационные и другие свойства. В наименование ГСО допускается включать индекс, позволяющий идентифицировать разработчика.

(Если аттестуемых величин несколько, то в названии допускается их объединять. Например, СО состава и детонационных свойств нефтепродуктов, СО состава красноземной почвы).

В разделе «Технические данные» указывают состав материала СО и другие факторы, влияющие на процедуру применения СО (форма, конструкция, размеры, агрегатное состояние).

Назначение СО обязательно указывают, если его метрологические характеристики относятся к конкретной аналитической задаче или измерительной процедуре, регламентированной НД. В остальных случаях назначение СО не должно ограничивать его применение.

В разделе «Метрологические характеристики» указывают: наименования, аттестованные значения и единицы измерения величин; погрешность каждого значения с определенной доверительной вероятностью, при необходимости погрешность от неоднородности с указанием наименьшей представительной пробы, погрешность от нестабильности; способ установления аттестованного значения величины в соответствии с настоящим стандартом, а также НД на МВИ или процедуру приготовления и средства аттестации.

Обязательно указание номера партии, к которой относятся приведенные значения метрологических характеристик. При межлабораторной аттестации указывают также число лабораторий – участников эксперимента (в графе, предусмотренной для примечаний). Отсутствие НД на МВИ или процедуру приготовления допускается для СО, являющихся продукцией единичного производства. Если НД на МВИ является национальным стандартом или техническим регламентом, то достаточно указать номер, в противном случае приводят название МВИ, включая используемый физико-химический метод анализа. Средствами аттестации являются используемые средства измерения (меры, СО, измерительные приборы и т.д.).

При необходимости в паспорте ГСО приводят дополнительные сведения (значения величин, установленные без погрешностей или иные полезные для потребителей данные).

Если материал СО обладает какими-либо видами опасности для жизни и здоровья граждан, животных, растений, окружающей среды, то правила обращения с ним регламентируют в инструкции, прилагаемой к паспорту

**ПАСПОРТ**

ГСО \_\_\_\_\_

наименование \_\_\_\_\_

**1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ**

ГСО \_\_\_\_\_ выпущен в соответствии с сертификатом № \_\_\_\_ об утверждении типа ГСО, действительным до \_\_\_\_\_.

Разработчик(и): \_\_\_\_\_

Изготовитель: \_\_\_\_\_

**2. ТЕХНИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ**

Стандартный образец представляет собой \_\_\_\_\_

**3 НАЗНАЧЕНИЕ И ПОРЯДОК ПРИМЕНЕНИЯ**

Стандартный образец предназначен для \_\_\_\_\_

метрологическое назначение, методы измерений, НД

**4. МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПАРТИИ № \_\_\_\_\_**

Наименование и единица измерения величины	Аттестованное значение величины	Погрешность аттестованного значения величины) и ее составляющие (при необходимости) при $P = 0,95$ .			Примечан ие

Аттестованное значение \_\_\_\_\_ установлено \_\_\_\_\_

наименование величины

**5 ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ \_\_\_\_\_****6 КОМПЛЕКТ ПОСТАВКИ**

В комплект поставки входят: \_\_\_\_\_

**7 СВИДЕТЕЛЬСТВО О ПРИЕМКЕ**

Дата выпуска партии (экземпляра) ГСО: \_\_\_\_ 200\_\_ г.

Срок годности экземпляра ГСО: \_\_\_\_\_.

Контролер \_\_\_\_\_

**8 УСЛОВИЯ ТРАНСПОРТИРОВАНИЯ И ХРАНЕНИЯ****9 ГАРАНТИЙНЫЕ ОБЯЗАТЕЛЬСТВА**

Изготовитель гарантирует соответствие метрологических характеристик стандартного образца значениям, указанным в паспорте, в течение \_\_\_\_\_ лет с момента изготовления при соблюдении потребителем требуемых условий транспортирования и хранения и применения.

Должность ответственного лица  
организации – изготовителя

подпись

расшифровка подписи

М.П.



## Этикетка

- 1 Знак утверждения типа СО
- 2 Наименование организации –изготовителя
- 3 Наименование СО, индекс (в скобках)
- 4 Категория СО
  - 4.1 Для ГСО - номер по Госреестру
  - 4.2 Для СОП – регистрационный номер
- 5 Срок годности экземпляра
- 6 Номер и дата выпуска партии (экземпляра) ГСО

Не рекомендуется указывать на этикетке нормированные значения аттестуемых характеристик во избежание использования материала СО без информации, приведенной в паспорте.

Пример:

ИОС УрО РАН, знак утверждения типа  
 Стандартный образец состава пентафторбензойной кислоты  
 ГСО  
 Срок годности экземпляра 5 лет  
 Партия №1 выпущена в мае 1999г.

## Срок действия сертификата об утверждении типа ГСО

По истечении срока действия сертификата об утверждении типа ГСО организация–разработчик типа ГСО, заинтересованная в продолжении его выпуска, представляет в ГО ГССО заявку-обоснование на продление срока действия сертификата и комплект материалов по изготовлению и аттестации последней выпущенной партии ГСО, подлежащий контрольной МЭ.

В заявке-обосновании приводят следующие сведения: соответствие выпускаемого ГСО современным требованиям и отсутствие в действующих НД изменений и требований, препятствующих дальнейшему применению ГСО;

объемы реализации ГСО за время действия сертификата; основных потребителей ГСО; обеспеченность организации-изготовителя средствами измерений, технологическим оборудованием и квалифицированным персоналом, позволяющим продолжить выпуск ГСО; изменения (при необходимости), которые целесообразно внести в документацию на тип в целях повышения качества продукции и совершенствования технологии.

На контрольную метрологическую экспертизу представляют следующие материалы: научно-технический отчет с результатами аттестации последней выпущенной партии ГСО, подтверждающими ее соответствие утвержденному типу; описание типа ГСО; паспорт ГСО; этикетка.

При положительном заключении по результатам контрольной метрологической экспертизы представленных материалов ГО ГССО представляет в национальный орган по метрологии проект решения о продлении срока действия сертификата на утвержденный тип ГСО.

При отрицательном заключении ГО ГССО направляет заявителю извещение об отказе в продлении срока действия сертификата.

На основании решения федеральной службы по техническому регулированию и метрологии ГО ГССО оформляет продление срока действия сертификата.

### **Применение стандартных образцов зарубежного выпуска**

К стандартным образцам зарубежного выпуска (далее – зарубежные СО) относятся СО, созданные и выпущенные за пределами России, ввозимые партиями или единичными экземплярами (в том числе в составе комплектного оборудования), в том числе СО, разработанные в рамках международных и региональных организаций, в признании которых Россия не участвовала.

Зарубежные СО, ввозимые партиями, применяют на территории Российской Федерации в качестве ГСО после их утверждения в порядке, установленном в п. 7 настоящего стандарта. Контроль за продажей и применением таких СО – в соответствии с п. 8 настоящего стандарта. Единичные экземпляры или

комплекты зарубежных СО, закупаемые предприятиями, применяют в качестве ГСО на этих предприятиях на основании разрешения, выдаваемого ГО ГССО при положительных результатах метрологической экспертизы, без внесения в Госреестр ГСО. Выполнение работ по допуску к применению зарубежных СО в категории ГСО осуществляет ГО ГССО на основании заявки заинтересованной организации (организации – импортера СО или потребителя СО). Вместе с заявкой заинтересованная организация представляет: комплект документов фирмы - изготовителя, прилагаемый к поставляемым СО, соответствующий Рекомендациям ИСО 31-2001, с приложением аутентичного перевода на русский язык; сведения об организации — изготовителе СО (страна, наименование фирмы) и поставщике СО (страна, наименование фирмы).; перечень НД на методы измерений, испытаний, поверки средств измерений, в соответствии с которыми предполагается использовать СО предлагаемого типа; сведения об объеме и периодичности поставок СО ; другие сведения, если они не изложены в сертификате (информация о способе и методике аттестации СО, сведения о стабильности материала СО и т.п.); проекты описания типа и паспорта на СО в 3-х экз.; фотографию СО.

К рассмотрению принимаются материалы на стандартные образцы, имеющие уровень Certified Reference Material (CRM) или Standard Reference Material (SRM). В описании типа и паспорте вместо организации – разработчика указывают организацию – импортер, паспорт СО подписывает ответственное лицо организации – потребителя и согласовывает ответственное лицо ГО ГССО.

### **Стандартные образцы (СО) состава органических соединений, разработанные в группе элементного анализа ИОС УрО РАН**

Для установления аттестованного значения величины использовали аттестованные в соответствии с ГОСТ Р 8. 563-96 МВИ

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 составатрифторметилморфолинотиадиазола.пионовой кислоты.

**Таблица 5. СО состава разработанные в группе элементного анализа ИОС им. И.Я.Постовского УрО РАН**

Стандартный образец состава	Массовая доля, %						
	C	H	N	F	Cl	Br	S
ГСО 7752-2000 (МСО 1187 – 2005) пентафторбензойной кислоты	39.6	0.5	-	44.8	-	-	-
ГСО 8217-2002 (МСО 0617 - 2003) п-хлоранилида тетрафторпропионовой кислоты	42.5	2.4	5.5	29.5	13.9	-	-
ГСО 8673-2005 (МСО 1188 – 2005) п-броманилида тетрафторпропионовой кислоты	36.0	2.0	4.7	25.3	-	26.6	-
ГСО 8853-2007 (МСО в работе) трифторметилморфолинотиадиазола	35.2	3.4	17.6	23.8	-	-	- 13.4
СО состава трикозана	85.10	14.90	-	-	-	-	-

**Разработанные и аттестованные методики выполнения измерений (МВИ)  
для аттестации СО состава органических соединений**

МВИ № 253.09.11.018/2005 . Определение массовой доли пентафторбензола в СО состава пентафторбензойной кислоты методом газожидкостной хроматографии

МВИ № 253.09.11.106/2002 . Определение массовой доли п-хлоранилина в СО состава

*n*-хлоранилида тетрафторпропионовой кислоты методом газожидкостной хроматографии

МВИ № 253.09.11.237/2005. Определение массовой доли *n*-броманилина в СО состава

*n*-броманилида тетрафторпропионовой кислоты методом газожидкостной хроматографии

МВИ №253.09.11.349/2006. Определение массовой доли морфолида трифторуксусной в СО состава трифторметилморфолинодиазола методом газожидкостной хроматографии

### **Литература используемая при работе со стандартными образцами**

[1] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 29-99

Государственная система обеспечения единства измерений/ Метрология. Основные термины и определения

[2] Словарь по метрологии. Варшава, СЭВ, 1989 г

[3] Руководство ИСО 30:1992

Термины и определения, используемые в области стандартных образцов

[4] Юдин М.Ф.Ю Селиванов М.Н., Тищенко О.Ф., Скороходов А.И. «Основные термины в области метрологии». Словарь – справочник. М: Издательство стандартов, 1989

[5] МИ 2838 – 2003, Екатеринбург, 2004 г

ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Общие требования к программам и методикам аттестации

- [6] РМГ 53-2003  
ГСИ Стандартные образцы. Оценивание метрологических характеристик с использованием эталонов и образцовых средств измерений
- [7] МИ 1992-98,  
Екатеринбург, 1998 г  
ГСИ. Метрологическая аттестация СО состава веществ и материалов по процедуре приготовления
- [8] РМГ 55-2003  
ГСИ. Стандартные образцы состава чистых органических веществ. Методы аттестации. Основные положения
- [9] ПМГ 16-96  
ГСИ. Положение о межгосударственном стандартном образце
- [10] Рекомендация  
КОOMET R/RM-7-98  
Порядок совместной разработки, признания и регистрации стандартных образцов в рамках КОOMET
- [11] РМГ 54-2003 М: ИПК,  
Издательство стандартов,  
2003.  
ГСИ. Характеристики градуировочные средств измерений с использованием стандартных образцов
- [12] РМГ 56-2003 М: ИПК,  
Издательство стандартов,  
2003  
ГСИ. Комплекты СО состава веществ и материалов. Методика взаимного сличения

## **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 (МКХА, Далее по тексту под обозначением «МВИ» подразумевается «МВИ и МКХА», соответственно под термином «измерение» подразумевается «измерение и анализ».и устанавливают общие положения и требования к их разработке и аттестации. Приведены рекомендуемые алгоритмы оценивания характеристик погрешности МВИ

#### **Термины и сокращения**

Применяют термины и определения в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96, РМГ 29-99, МИ 1317-86, Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК [1,2,3, 4].

#### **Разработка и аттестация МВИ**

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 .

и не распространяются на МВИ, характеристики погрешности (неопределённости) измерений которых определяют в процессе или после их применения. Например, МВИ применяемые в НИР при проведении экспериментов в «разовых» процедурах измерений.

Документ на МВИ в зависимости от ее сложности и области применения может быть изложен в отдельном документе (стандарте, инструкции,

рекомендации и т.д.), либо в разделе или части документа (разделе стандарта, технических условий, конструкторского или технологического документа и т.п.).

### **Порядок разработки МВИ**

Разработка МВИ, включает следующие этапы:

- выбор метода и средств измерений, в том числе СО, АС, а также вспомогательных технических средств;
- установление последовательности и содержания операций: при подготовке и выполнении измерений, обработке промежуточных результатов и вычислений окончательных результатов измерений;
- установление приписанных характеристик погрешности измерений;
- разработка нормативов и процедур контроля качества получаемых результатов измерений;
- разработка документа (раздела, части документа) регламентирующего МВИ;
- метрологическая экспертиза проекта документа регламентирующего МВИ;
- аттестация МВИ;
- стандартизация МВИ\*.

\*Примечание: Аттестация и стандартизация МВИ могут выполняться как самостоятельные работы.

Например: Разработку МВИ проводят институты и подразделения УрО РАН совместно с Центром метрологического обеспечения и стандартизации Президиума Уральского Отделения Российской академии наук (далее Центр).

Для этого необходимо от института подать заявку на разработку МВИ, экспертизу документов МВИ и аттестацию МВИ для включения в годовой план работ Центра. Заявка должна быть оформлена на бланке института и подписана директором. При необходимости, по согласованию с Центром возможно проведение работ по разработке МВИ, экспертизе документов на МВИ и аттестации МВИ вне плана, на хоздоговорных условиях. Руководитель



института или подразделения РАН, назначает лицо ответственное за разработку МВИ, из числа специалистов непосредственно занятых этой работой или сотрудников метрологической службы института. Они подготавливают и представляют в Центр документы, в которых отражены:

- исходные данные на разработку МВИ (назначение МВИ, требования к погрешности измерений, требования к условиям измерения), эти данные могут быть изложены в ТЗ, ТУ, отчетах НИР и других документах;
- описание алгоритма МВИ;
- экспериментальные данные.

Центр проводит проверку соответствия представленных документов требованиям ГОСТ Р 8.563-96 [1] и данным методическим указаниям и затем планирование эксперимента по установлению метрологических характеристик МВИ (если это не сделано на уровне метрологических служб института).

При наличии в институте метрологической службы, либо наличии опыта метрологической работы у специалистов занятых этими исследованиями возможен вариант самостоятельной разработки МВИ в институте. В этом случае от института необходимо подать в Центр заявку только на метрологическую экспертизу и аттестацию МВИ по п. 3.2.6 (схема 2).

Исходные данные на разработку МВИ используют для оформления документа регламентирующего МВИ в котором приводят следующие разделы:

- назначение МВИ;
- условия измерений;
- требования к характеристикам погрешности измерений или (и) приписанные характеристики погрешности измерений;
- метод (методы) измерений;
- требования к средствам измерений (в т.ч. к стандартным образцам (СО), аттестованным смесям (АС)), вспомогательным устройствам, материалам, растворам или указывают типы средств измерений, их характеристики и обозначения документов, где приведены требования к средствам измерений (ГОСТ, ТУ и другие документы);

- операции при подготовке к выполнению измерений;
- операции при выполнении измерений;
- операции обработки и вычислений результатов измерений;
- нормативы, процедура и периодичность контроля качества результатов измерений;
- требования к оформлению результатов измерений;
- требования к квалификации операторов;
- требования к безопасности, охраны окружающей среды, обеспечению экологической безопасности;
- другие требования и операции (при необходимости).

В разделе «Назначение МВИ» указывают:

- область применения (объект измерений, в том числе наименования продукции и контролируемых параметров, а также область использования);
- наименование измеряемой величины;
- характеристики измеряемой величины (диапазон и т.п.);
- характеристики объекта измерений, если они могут влиять на погрешность измерений.

Раздел «Условия измерений» должен содержать перечень влияющих величин, их номинальных значений и (или) границ диапазонов возможных значений влияющих величин и требования к объекту измерений.

Раздел «Характеристики погрешности измерений» должен содержать числовые значения требуемых или приписанных характеристик погрешности измерений или ссылку на документ, в котором они приводятся.

Требования к погрешности измерений приводят в соответствии с МИ 1317-86 [3] с учетом случайной и систематической составляющих погрешности. Раздел «Методы измерений» должен содержать описание физического принципа, положенного в основу метода.

Если для измерений одной величины применяют несколько методов или документ устанавливает МВИ двух и более величин, то описание каждого метода выделяют в отдельный подраздел.

Раздел «Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы» должен содержать перечень средств измерений и других технических средств, применяемых при выполнении измерений с указанием ГОСТов или ТУ.

Средства измерений выбирают в соответствии с действующими документами по выбору методов и средств измерений данного вида, а при отсутствии таких документов – в соответствии с общими рекомендациями МИ 1967-89 [5].

Если МВИ предназначена для использования в сфере распространения государственного метрологического контроля и надзора, а также для контроля сложных технических систем, то должны применяться средства измерений, типы которых утверждены в соответствии с Правилами по метрологии ПР 50.2.009-94 [6].

СО, применяемые при разработке МВИ и рекомендуемые НД на методику для контроля ее погрешности должны соответствовать требованиям ГОСТ 8.315-97 [7], а АС – требованиям МИ 2334-2002 [8].

Раздел «Подготовка к выполнению измерений» должен содержать перечень и описание подготовительных работ, которые должны быть проведены перед выполнением измерений.

Раздел «Выполнение измерений» должен содержать перечень, объем, последовательность операций, периодичность и число измерений, описание операций, требования к представлению промежуточных и конечных результатов (число значащих цифр и др.).

Если порядок выполнения операций установлен в документах на применяемые средства измерений и другие технические средства, то в разделе приводят ссылки на эти документы.

Раздел «Обработка и вычисление результатов измерений» должен содержать описание способов обработки и получения результатов измерений.

Раздел «Контроль показателей качества результатов измерений» должен содержать указания о нормативах, методах, средствах и плане проведения

контроля показателей качества результатов измерений, выполняемых по данной МВИ.

Раздел «Оформление результатов измерений» должен содержать требования к форме, в которой приводят, полученные результаты измерений.

Раздел «Требования к квалификации операторов» должен содержать сведения об уровне квалификации (профессии, образовании, практическом опыте и др.) лиц, допускаемых к выполнению измерений.

Раздел «Требования безопасности, охраны окружающей среды» должен содержать требования, выполнение которых обеспечивает при проведении измерений безопасность труда, нормы производственной санитарии и охрану окружающей среды. При наличии нормативных документов, регламентирующих требования безопасности, производственной санитарии и охраны окружающей среды, в разделе приводят ссылку на эти документы.

По результатам разработки МВИ оформляют следующие документы:

- проект документа на МВИ;
- отчет о НИР по установлению приписанных характеристик погрешности МВИ;
- экспериментальные данные (в приложении к отчету о НИР).

Отчет о НИР по установлению приписанных характеристик погрешности МВИ оформляют в соответствии с ГОСТ 7.32-2001 [9].

Отчет, в общем случае, должен содержать вводную часть и следующие разделы [9]:

- введение (назначение, общие данные, сущность аттестуемой МВИ);
- метрологические характеристики;
- методы исследований;
- операции исследований;
- оценивание метрологических характеристик МВИ;
- выводы;
- список использованных источников;
- Приложение А. Экспериментальные данные;

-Приложение Б. Проверка экспериментальных данных на “грубые” промахи. Определение вида распределения результатов измерений по ГОСТ 8.207-76 [10].

При этом разделы отчета о НИР по установлению приписанных характеристик погрешности МВИ должны содержать следующие сведения:

-заключение о наличии условий, необходимых для проведения экспериментального определения характеристик погрешности;

-информацию о примененном алгоритме оценивания характеристик погрешности методики;

-сведения о пробах, использованных для оценивания случайной составляющей погрешности, об образцах для аттестации (СО и АС), при этом для АС должны быть приведены сведения о методике их приготовления с указанием установленных значений содержания компонентов смеси и характеристик их погрешностей;

-результаты оценивания характеристик погрешности и ее составляющих, предусмотренные выбранным алгоритмом оценивания и соответствующие им нормативы контроля качества результатов измерений;

-выводы о соответствии характеристик погрешности МВИ нормам погрешности результатов измерений (при их наличии).

Возможен индивидуальный подход к оформлению отчета в зависимости от специфики МВИ.

Отчет подписывают все разработчики МВИ института и Центра. Отчет утверждает Главный метролог.

Материалы разработки МВИ институт передает в Центр для метрологической экспертизы и аттестации.

Порядок проведения разработки МВИ приведен на схеме 1, экспертизы документа на МВИ - на схеме 2.

По результатам метрологической экспертизы документов составляют экспертное заключение в соответствии с требованиями методических указаний МУ 88-16374-11-99 [11].

Один экземпляр заключения, подписанный экспертом, направляется заказчику, второй – остается в Центре и регистрируется в журнале «Экспертиза НД».

### **Аттестация МВИ**

Аттестации подлежат МВИ, используемые в сфере распространения государственного метрологического контроля и надзора в соответствии с Законом РФ «Об обеспечении единства измерений» [12], а также для контроля состояния сложных технических систем в соответствии с ГОСТ Р 22.2.04–94 [13].

3.3.2 В Законе РФ “Об обеспечении единства измерений” [12] указаны следующие сферы распространения государственного метрологического контроля и надзора:

- здравоохранение, ветеринарию, охрану окружающей среды, обеспечение безопасности труда;
- государственные учетные операции;
- обеспечение обороны государства;
- геодезические и гидрометеорологические работы;
- испытания и контроль качества продукции в целях определения соответствия обязательным требованиям государственных стандартов РФ;
- обязательную сертификацию продукции и услуг;
- измерения, проводимые по поручению органов суда, прокуратуры, арбитражного суда, государственных органов управления РФ;
- производство продукции, поставляемой по контрактам для государственных нужд и необходимых для решения общенациональных проблем, реализации социально-экономических, научно-технических, природоохранных и других целевых программ, а также иных задач в соответствии с законодательством РФ (продукция, поставляемая по государственным контрактам, должна соответствовать обязательным требованиям государственных стандартов).

Государственные нужды обеспечиваются за счет целевых бюджетных средств и внебюджетных источников, привлекаемых для решения этих задач.

Основная цель аттестации МВИ - подтверждение возможности выполнения измерений в соответствии с процедурой, регламентированной в документе на МВИ, с характеристиками погрешности (неопределенностью) измерений, не превышающими указанных в документе на МВИ. Метрологическая служба, осуществляющая аттестацию МВИ, применяемую в сфере распространения государственного метрологического контроля и надзора должна быть аккредитована на право выполнения аттестации МВИ в соответствии с правилами ПР 50.2.013-94 [14].

МВИ, используемые вне сферы распространения государственного метрологического контроля и надзора, могут быть аттестованы метрологической службой института (при ее наличии), с последующей экспертизой в Центре по схеме 2.

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.

Аттестацию МВИ осуществляют на основе результатов метрологической экспертизы, которой подвергают материалы разработки МВИ и документа, регламентирующего МВИ, и (или) результаты теоретического и (или) экспериментального исследований МВИ.

На аттестацию МВИ представляют документы прошедшие стадию «Разработка МВИ» (п.3.2):

- документ (проект документа) на МВИ;
- отчет НИР по установлению приписанных характеристик погрешности МВИ;
- экспериментальные данные (в приложении к отчету о НИР).

### 3.3.9 При положительных результатах аттестации:

-документ, регламентирующий МВИ, утверждают в установленном порядке;

-в документе, регламентирующем МВИ, указывают «МВИ аттестована» с обозначением организации, метрологическая служба которой осуществляла аттестацию;

-аттестованной МВИ присваивается регистрационный номер (88-XXXXX-XX-XXXX) в котором первые две цифры обозначают индекс, например, РАН, следующие пять цифр обозначают индекс научного учреждения (разработчика МВИ), последующие две - номер по порядку регистрации в Реестре аттестованных методик, последние четыре – год аттестации МВИ;

-МВИ согласовывает Главный метролог (руководитель Центра) и утверждает директор организации разработавшего МВИ;

-Свидетельство об аттестации МВИ оформляют в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96 [1].

-все разработанные и аттестованные в МВИ вносят в единый Реестр Центра.

## **Стандартизация МВИ**

Для утверждения МВИ в ранге государственного стандарта необходимо пройти этап стандартизации в соответствии с п.7 ГОСТ Р 8.563-96 [1].

## **Схема2**



<p>Формирование исходных материалов для разработки МВИ (институт)</p>	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Исходные данные на разработку МВИ: <ul style="list-style-type: none"> <li>-назначение МВИ;</li> <li>-требования к погрешности измерений;</li> <li>-требования к условиям измерения.</li> </ul> </li> <li>Описание алгоритма МВИ.</li> <li>Экспериментальные данные.</li> </ul>
<p>Проверка соответствия документов требованиям НД (метролог Центра)</p>	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>ГОСТ Р 8.563-96;</li> <li>МИ 1317-86;</li> <li>РМГ 29-99;</li> <li>ГОСТ 8.315-97;</li> <li>и др. НД</li> </ul>
<p>Планирование дополнительного эксперимента по установлению приписанных характеристик МВИ (метролог Центра)</p>	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Выбор способа оценивания приписанных характеристик.</li> <li>Выявление дополнительных источников</li> </ul>

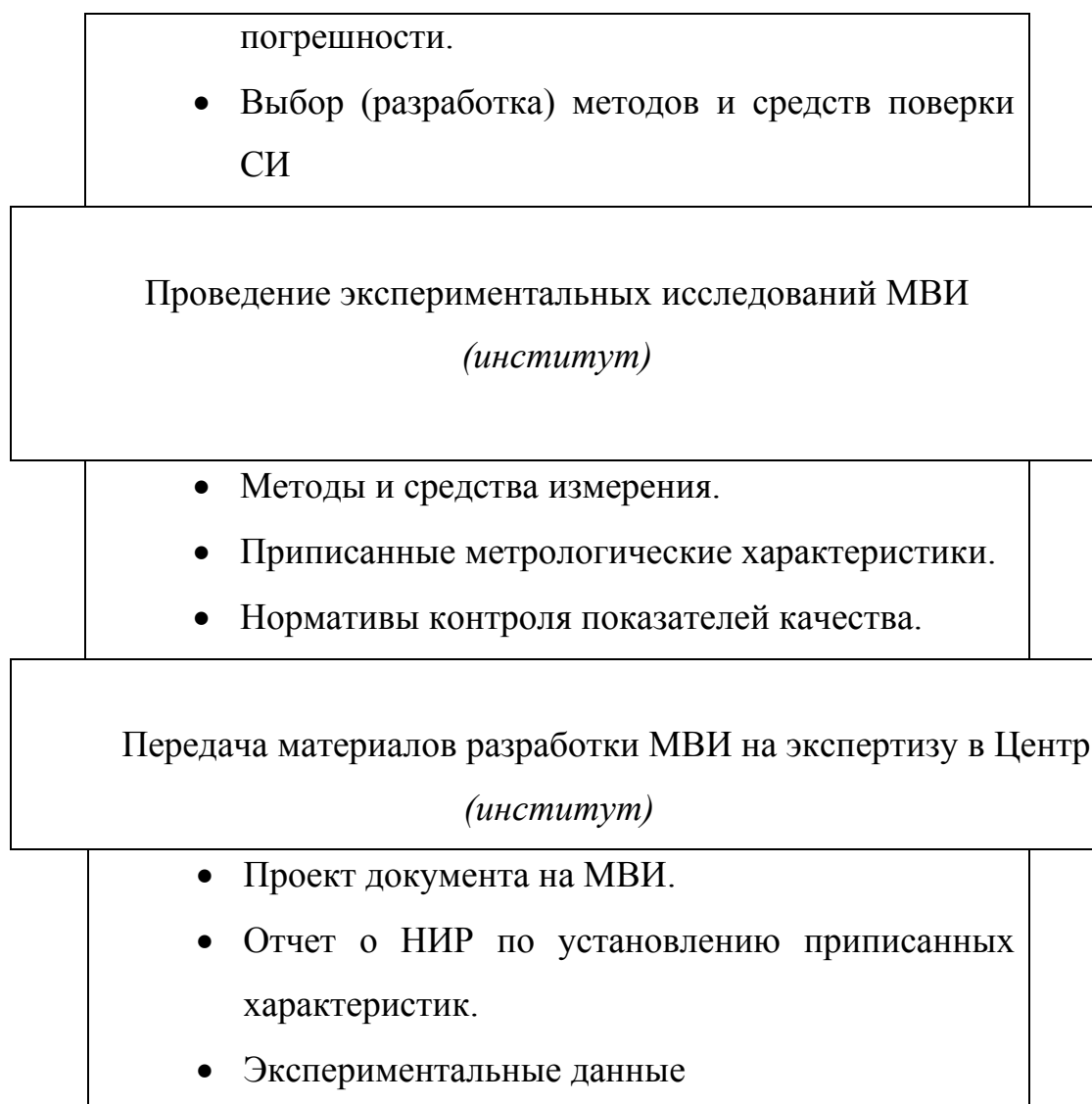


Схема 2. Разработка МВИ

<p>Материалы разработки МВИ (институт)</p>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Проект документа на МВИ</li> <li>• Отчет о НИР по установлению приписанных характеристик погрешности МВИ</li> </ul>	
<p>Предварительная (формально-логическая) экспертиза (метролог Центра)</p>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Назначение и область применения МВИ;</li> <li>• Условия измерений;</li> <li>• Величины и единицы измерений;</li> <li>• Расчетные формулы;</li> <li>• Соответствие СИ, эталонов, СО, АС;</li> <li>• Расчет погрешности измерений</li> </ul>	
<p>Основная (содержательная) экспертиза</p>	
<p>(эксперт Центра )</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Объект анализа</li> <li>• Влияющие факторы</li> <li>• Пробоотбор</li> <li>• Представление результатов</li> </ul>	<p>(химик-аналитик)</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Аппаратура, реактивы</li> <li>• Режимы анализа</li> <li>• Избирательность</li> <li>• Источники погрешности</li> </ul>
<p>(метролог Центра)</p>	<p>(стандартизатор)</p>

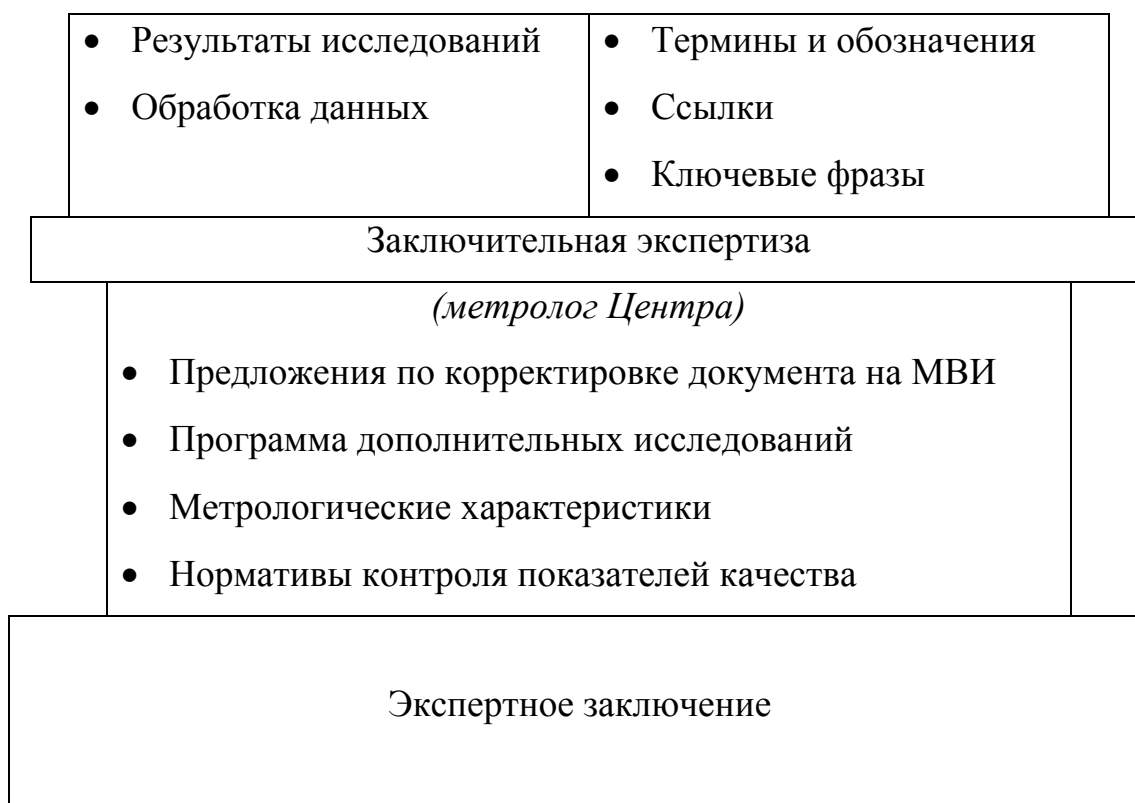


Схема 3. Метрологическая экспертиза документов на МВИ

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

### **Алгоритмы оценивания**

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.

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 внутрилабораторного плана эксперимента;
- с использованием межлабораторного плана эксперимента.

Алгоритм оценивания характеристики случайной составляющей погрешности (в том числе СКО повторяемости и СКО воспроизводимости) в условиях получения экспериментальных данных в одной лаборатории приведен в п. 6 МИ 2336-2002 [15].

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.

Далее приведены типичные источники погрешности результатов измерений[1]:

- методические:

- неадекватность контролируемому объекту модели, параметры которой принимаются в качестве измеряемой величин;

- погрешности, возникающие при отборе и приготовлении проб;

- погрешности, вызываемые мешающим влиянием факторов пробы (мешающие компоненты пробы, дисперсность, пористость и т. д.);

- инструментальные:

- основные погрешности и дополнительные статические погрешности средств измерений, вызываемые медленно меняющимися внешними влияющими величинами;

- погрешности, вызываемые ограниченной разрешающей способностью средств измерений;

- динамические погрешности средств измерений (погрешности, вызываемые инерционными свойствами средств измерений);

- погрешности, вызываемые взаимодействием средства измерений с объектом измерений и подключенными на его вход и выход средствами измерений;

- погрешности, вносимые оператором:

- погрешности считывания значений измеряемой величины со шкал и диаграмм;

- погрешности обработки диаграмм без применения технических средств (при усреднении, суммировании измеренных значений и т.п.);

- погрешности, вызываемые воздействием оператора на объект и средства измерений (искажения температурного поля, механические воздействия и т.п.).

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.

Оценивание характеристики систематической составляющей погрешности состоит из оценивания математического ожидания результата измерения и неисключенной систематической погрешности (НСП).

Математическое ожидание погрешности результатов измерений, это характеристика качества измерений, отражающая близость к нулю значений систематической составляющей погрешности.

Оценивание характеристики математического ожидания погрешности результата измерений может быть проведено разными способами, например, с применением:

- набора СО или АС с известными характеристиками и их погрешностями, составляемого с учетом указанных в МВИ предельных значений содержаний определяемого компонента и влияющих факторов пробы (п.6 МИ 2336-2002 [15]);

- другой МВИ с установленными характеристиками погрешности измерений (п.8 МИ 2336-2002 [15]);

- метода добавок (п. 9 МИ 2336-2002 [15]);

- метода разбавления в сочетании с методом добавок (п. 10 МИ 2336-2002 [15]) и его вариации;

- расчетного способа в соответствии с МИ 2083-90 [16].

При отсутствии СО или АС используют метод сравнения с ранее аттестованной МВИ (МВИ сравнения). Применение метода допустимо когда:

- область применения МВИ сравнения совпадает или перекрывает область применения аттестуемой МВИ;

- погрешность измерений по МВИ сравнения не превышает погрешности, указанной в требованиях к исследуемой МВИ;

- систематическая составляющая погрешности измерений незначительна по сравнению со случайной составляющей;

-случайная составляющая погрешности МВИ сравнения не превышает аналогичной характеристики аттестуемой МВИ.

Рекомендуемый алгоритм оценивания характеристик погрешности с применением другой МВИ сравнения с установленными характеристиками погрешности приведен в (п.8 МИ 2336-2002 [15]) .

При отсутствии СО и АС и при линейной зависимости между результатом анализа и действительным значением определяемой концентрации оценка математического ожидания погрешности результата измерений может быть проведена методом добавок или методом разбавлений и добавок.

Этот способ, также как и способ с применением набора СО и АС, может быть применен, если в процессе разработки МВИ или по априорным данным установлено, что влияющие факторы пробы не оказывают значимого вклада в погрешность.

Расчетные методы оценивания математического ожидания погрешности измерений используют в тех случаях, когда нет условий для применения экспериментальных методов.

Метод оценивания характеристики погрешности результатов измерений с использованием расчетного способа заключается в суммировании всех составляющих погрешности МВИ. Чем полнее и конкретнее исходные данные, тем точнее результаты расчета погрешности измерений, тем ближе расчетные характеристики погрешности измерений к действительным характеристикам.

Расчетный способ может быть применен при наличии информации о составляющих погрешности на каждой стадии процедуры выполнения измерения. При расчетном способе к факторам, вызывающим систематическую погрешность, относят и влияющие факторы методики, за исключением варьируемых при параллельных определениях.



Математическое ожидание погрешности результата измерения может быть учтено введением в результат измерений поправки, если эта поправка является постоянной величиной.

НСП - это систематическая погрешность, оставшаяся после введения поправки на постоянную часть систематической составляющей погрешности.

Оценивание характеристики НСП проводится по алгоритму приведенному в [16].

Границы НСП результата измерений вычисляют путем построения композиции НСП средств измерений, метода и погрешностей, вызванных другими источниками. Затем проводят оценку НСП на значимость на фоне математического ожидания 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 [10].

Характеристики погрешности и ее составляющие следует указывать в единицах определяемой величины (абсолютные) или в процентах (относительные). Допускается представление характеристики погрешности и ее составляющих в виде формул, таблиц, графиков.

Характеристики погрешности и ее составляющие следует выражать числом, содержащим не более двух значащих цифр, при этом округление проводят в большую сторону, если цифра последующего порядка равна или больше пяти.

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 [17], ГОСТ Р 50779.42-2002 [18].

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».

## Библиография

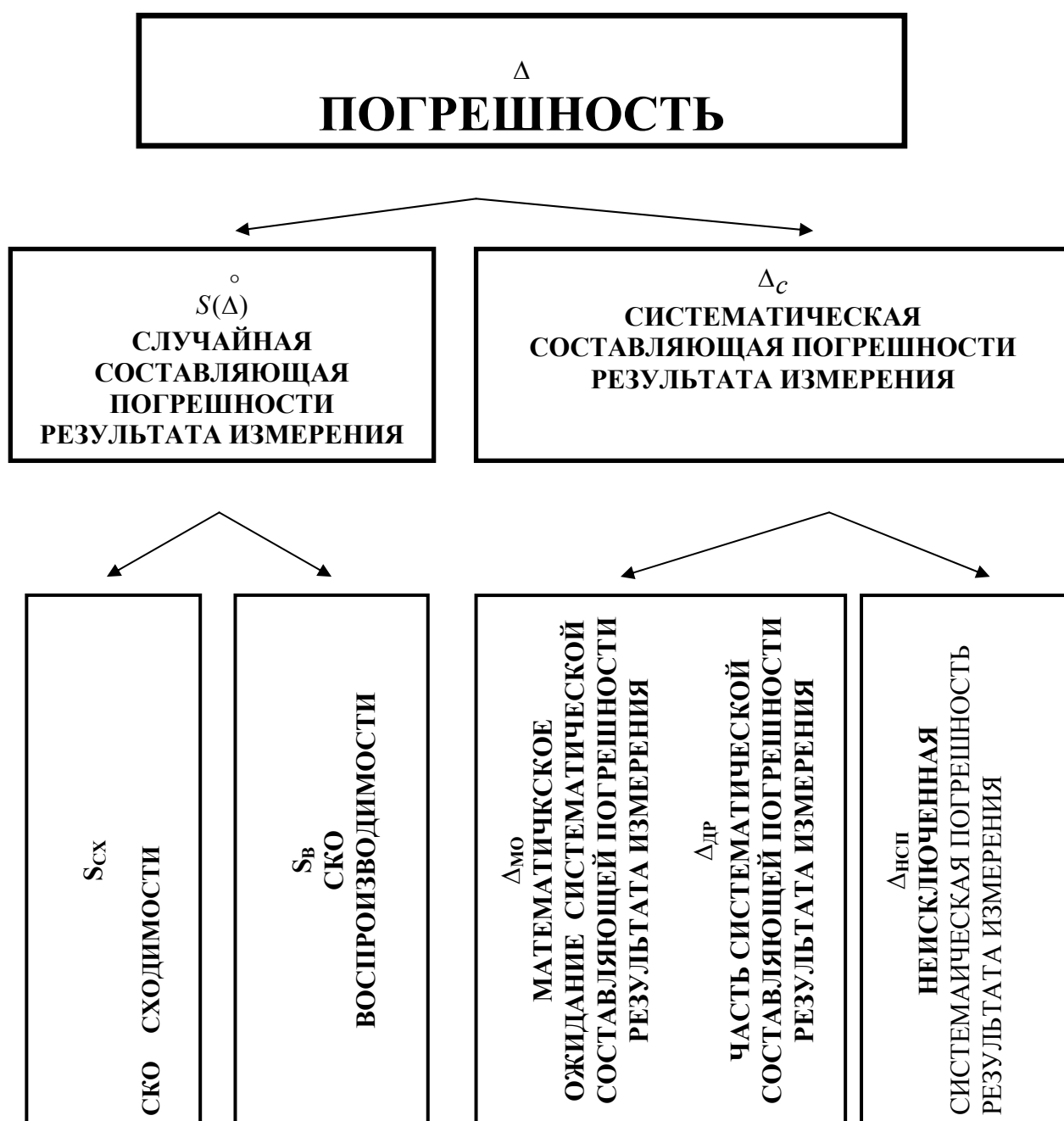
1. ГОСТ Р 8.563–96. ГСИ. Методики выполнения измерений.
2. РМГ 29-99 Рекомендация. ГСИ. Метрология. Основные термины и определения.
3. МИ 1317-86 ГСИ. Результаты измерений и характеристики погрешности измерений. Формы представления. Способы использования при испытаниях образцов продукции и контроле их параметров.
4. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК «Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях» (2-е издание, 2000),- пер. с англ.- С.-Петербург: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002 г.
5. МИ 1967-89 ГСИ. Выбор методов и средств измерений при разработке методик выполнения измерений. Общие положения.
6. ПР 50.2.009-94 ГСИ. Порядок проведения испытаний и утверждения типа средств измерений. ВНИИМС.
7. ГОСТ 8.315-97 ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения.
8. МИ 2334-2002 ГСИ. Аттестованные смеси. Порядок разработки, аттестации и применения.
9. ГОСТ 7.32-2001 Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления.
10. ГОСТ 8.207–76 ГСИ. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения.
11. МУ 88-16374-11-99. Методические указания. Метрологическая экспертиза научной, технической, нормативной документации.
12. Закон РФ «Об обеспечении единства измерений».
13. ГОСТ 22.2.04-94 Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Техногенные аварии и катастрофы. Метрологическое обеспечение контроля состояния сложных технических систем. Основные положения и правила.

- 14.ПР 50.2.013-97 ГСИ. Порядок аккредитации метрологических служб юридических лиц на право аттестации методик выполнения измерений и проведения метрологической экспертизы документов. ВНИИМС.
- 15.МИ 2336-2002 ГСИ. Характеристики погрешности результатов количественного химического анализа.
- 16.МИ 2083-90. ГСИ. Измерения косвенные. Определение результатов измерений и оценивание их погрешностей.
- 17.МИ 2335-2003 ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа.
- 18.ГОСТ Р 50779.42-2002 (ИСО 8258-91) «Статистические методы. Контрольные карты Шухарта»).
- 19.ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения
- 20.ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений
- 21.ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений
- 22.ГОСТ Р ИСО 5725-4-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений
- 23.ГОСТ Р ИСО 5725-5-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 5. Альтернативные методы определения прецизионности стандартного метода измерений
- 24.ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

**Характеристики погрешности результатов измерений.**

## Алгоритмы оценивания

МВИ (далее по тексту под обозначением «МВИ» подразумевается «МВИ и МКХА», соответственно, под термином «измерение» подразумевается «измерение и анализ», а под термином «определение» - «наблюдение и определение») 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. Структура погрешности результата измерения приведена на схеме 4



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.

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 внутрилабораторного плана эксперимента;
- с использованием межлабораторного плана эксперимента.

Алгоритм оценивания характеристики случайной составляющей погрешности (в том числе СКО сходимости и СКО воспроизводимости) в условиях получения экспериментальных данных в одной лаборатории приведен в следующем.

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.

Далее приведены типичные источники погрешности измерений [1]:

- методические:

- неадекватность контролируемому объекту модели, параметры которой принимаются в качестве измеряемой величин;
- погрешности, возникающие при отборе и приготовлении проб;
- погрешности, вызываемые мешающим влиянием факторов пробы (мешающие компоненты пробы, дисперсность, пористость и т. д.);

- инструментальные:

-основные погрешности и дополнительные статические погрешности средств измерений, вызываемые медленно меняющимися внешними влияющими величинами;

-погрешности, вызываемые ограниченной разрешающей способностью средств измерений;

-динамические погрешности средств измерений (погрешности, вызываемые инерционными свойствами средств измерений);

-погрешности, вызываемые взаимодействием средства измерений с объектом измерений и подключенными на его вход и выход средствами измерений;

- погрешности, вносимые оператором:

-погрешности считывания значений измеряемой величины со шкал и диаграмм;

-погрешности обработки диаграмм без применения технических средств (при усреднении, суммировании измеренных значений и т.п.);

-погрешности, вызываемые воздействием оператора на объект и средства измерений (искажения температурного поля, механические воздействия и т.п.).

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.

Оценивание характеристики систематической составляющей погрешности состоит из оценивания математического ожидания результата измерения и неисключенной систематической погрешности (НСП).

Математическое ожидание погрешности результатов измерений, это характеристика качества измерений, отражающая близость к нулю значений систематической составляющей погрешности.

Оценивание характеристики математического ожидания погрешности результата измерений может быть проведено разными способами, например, с применением:

- набора СО или АС с известными характеристиками и их погрешностями, составляемого с учетом указанных в МВИ предельных значений содержаний определяемого компонента и влияющих факторов пробы (приложение В);

- другой МВИ с установленными характеристиками погрешности измерений (приложение Г);

- метода добавок (приложение Д);

- метода разбавления в сочетании с методом добавок (приложение Е) и его вариации;

- расчетного способа в соответствии с МИ 2083-90 [16].

При отсутствии СО или АС используют метод сравнения с ранее аттестованной МВИ (МВИ сравнения). Применение метода допустимо когда:

- область применения МВИ сравнения совпадает или перекрывает область применения аттестуемой МВИ;

- погрешность МВИ сравнения удовлетворяет норме погрешности результатов количественного анализа, установленной для аттестуемой МВИ;

- погрешность МВИ сравнения формируется за счет случайной составляющей погрешности;

- случайная составляющая погрешности МВИ сравнения не превышает аналогичной характеристики аттестуемой МВИ.

Рекомендуемый алгоритм оценивания характеристик погрешности с применением другой МВИ сравнения с установленными характеристиками погрешности приведен в Приложении Г.

При отсутствии СО и АС и при линейной зависимости между результатом анализа и действительным значением определяемой концентрации оценка математического ожидания погрешности результата измерений может быть проведена методом добавок или методом разбавлений и добавок.



Этот способ, также как и способ с применением набора СО и АС, может быть применен, если в процессе разработки МВИ или по априорным данным установлено, что влияющие факторы пробы не оказывают значимого вклада в погрешность.

Расчетные методы оценивания математического ожидания погрешности измерений используют в тех случаях, когда нет условий для применения экспериментальных методов.

Метод оценивания характеристики погрешности результатов измерений с использованием расчетного способа заключается в суммировании всех составляющих погрешности МВИ. Чем полнее и конкретнее исходные данные, тем точнее результаты расчета погрешности измерений, тем ближе расчетные характеристики погрешности измерений к действительным характеристикам.

Расчетный способ может быть применен при наличии информации о составляющих погрешности на каждой стадии процедуры выполнения измерения.

Математическое ожидание погрешности результата измерения может быть учтено введением в результат измерений поправки, если эта поправка является постоянной величиной.

НСП - это систематическая погрешность, оставшаяся после введения поправки на постоянную часть систематической составляющей погрешности [17].

Оценивание характеристики НСП проводится по алгоритму приведенному в приложении Е.

Границы НСП результата измерений вычисляют путем построения композиции НСП средств измерений, метода и погрешностей, вызванных другими источниками. Затем проводят оценку НСП на значимость на фоне математического ожидания результата измерения.

Погрешность результата измерения - это отклонение результата измерения от истинного значения измеряемой величины. Она является результирующей случайной и систематической составляющих погрешности.

Погрешность результата измерения рассчитывают по алгоритму описанному в ГОСТ 8.207-76 [11] и приведенному в приложении Е.

Характеристики погрешности и ее составляющие следует указывать в единицах определяемой величины (абсолютные) или в процентах (относительные). Допускается представление характеристики погрешности и ее составляющих в виде формул, таблиц, графиков.

Характеристики погрешности и ее составляющие следует выражать числом, содержащим не более двух значащих цифр, при этом округление проводят в большую сторону, если цифра последующего порядка равна или больше пяти.

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:

- норматив контроля сходимости-это допускаемое расхождение *результатов* параллельных определений;

- норматив контроля воспроизводимости-это допускаемое расхождение между результатами измерений;

- норматив контроля погрешности результата измерения - это допускаемое отклонение результата измерения от действительного значения измеряемой величины.

Выводы по результатам внутреннего оперативного контроля отдельной контрольной процедуры распространяются на результаты измерений других проб, если эти результаты получены в одной серии с контрольными измерениями или за период, в течение которого условия проведения рабочих и контрольных измерений одинаковы.

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» (п. 3.2.5.9). В аккредитованных лабораториях контроль метрологических характеристик

проводят по методическим указаниям «Контроль показателей качества результатов измерений», которые являются приложением к “Руководству по качеству”.

### **Алгоритм оценивания**

#### **случайной составляющей погрешности в условиях получения экспериментальных данных в одной лаборатории**

### **Порядок проведения измерений**

Требования к образцам для аттестации. Для оценки случайной составляющей погрешности используют стандартные образцы (СО), аттестованные смеси (АС), рабочие пробы, пробы с добавкой, пробы соответствующим образом разбавленные и отвечающие следующим требованиям:

- состав образцов должен соответствовать области применения МВИ;
  - значение измеряемого показателя в испытываемых пробах и аттестованное значение этого показателя в СО не должно различаться более, чем в 2,5 раза;
  - измеряемое содержание компонента в образцах для аттестации должно охватывать весь аттестуемый диапазон МВИ;
  - ОА не должны содержать компоненты, которые могут влиять на погрешность результатов измерений (или их содержание не должно приводить к значимым погрешностям результатов измерений);
  - ОА должны быть стабильными во время проведения эксперимента;
  - число ОА для диапазона должно быть не менее трех ( $M > 3$ );
  - навеска ОА должна быть не менее наименьшей представительной пробы (для СО минимальная навеска указана в свидетельстве или паспорте на СО).
- Если аттестуемый диапазон МВИ не разбит на поддиапазоны в которых изменением характеристик погрешности можно пренебречь в этом случае необходимо подобрать образец с содержанием определяемого компонента вблизи верхней границы аттестуемого диапазона содержаний, другой образец - вблизи нижней границы аттестуемого диапазона, остальные образцы должны

быть равномерно распределены внутри диапазона и перекрывать весь аттестуемый диапазон МВИ.

В строгом соответствии с требованиями и алгоритмом МВИ анализируют  $M$  ОА. Получают  $L$  серий измерений, по  $N$  параллельных определений в каждой серии. Параллельные определения проводят в условиях внутрилабораторной сходимости (в одинаковых условиях, т.е. одним экспериментатором, на одном комплекте средств измерений, в возможно более короткое время, зависящее от трудоемкости процедуры измерений, при неизменных значениях внешних влияющих величин и мешающих компонентов, одним и тем же методом и с одинаковой тщательностью и т. д.).

За результат измерения принимают среднее арифметическое параллельных определений.

Воспроизводимость измерений рассчитывают по серии результатов измерений. Результаты измерений должны быть получены в условиях воспроизводимости (разное время, разными экспериментаторами, с использованием разных партий реактивов и т.д.), но приведенных к одним и тем же условиям измерений (температура и т.д.)

Экспериментальные данные заносят в таблицу по форме таблицы

Таблица 6 . Результаты параллельных определений содержания аттестованного компонента в ОА (при внутрилабораторном эксперименте)

Номер ОА ( $m=1,...,M$ )	Содержание определяемого компонента в ОА (аттестованное значение ОА) $C_m$	Погреш- ность аттестова н-ного значения ОА $\Delta_{om}$	Номер результат а измерени я ( $l=1, L$ )	Номер результата определения ( $n=1,...,N$ )				
				1	...	$n$	...	$N$
1	$C_1$	$\Delta_{o1}$	1	$X_{111}$	...	$X_{11n}$	...	$X_{11N}$

			.	.	...	.	...	.
			.	.	...	.	...	.
			.	.	...	.	...	.
			.	.	...	.	...	.
			$L$	$X_{1L1}$		$X_{1Ln}$		$X_{1LN}$
.	.	.	.	.	...	.	...	.
$m$	$C_m$	$\Delta_{om}$	1	$X_{m11}$	...	$X_{m1n}$	...	$X_{m1N}$
			.	.	...	.	...	.
			$l$	.	...	.	...	.
			.	.	...	.	...	.
			$L$	$X_{mL1}$		$X_{mLn}$		$X_{mLN}$
.	.	.	.	.	...	.	...	.
$M$	$C_M$	$\Delta_{oM}$	1	$X_{M11}$	...	$X_{M1n}$	...	$X_{M1N}$
			.	.	...	.	...	.
			.	.	...	.	...	.
			.	.	...	.	...	.
			$L$	$X_{ML1}$		$X_{MLn}$		$X_{MLN}$

### Оценивание случайной составляющей погрешности

Расчет случайной составляющей погрешности производят с применением методов статистической обработки экспериментальных данных.

Находят результаты измерения как среднее арифметическое из  $N$  параллельных определений по формуле

$$\bar{X}_{ml} = \frac{\sum_{n=1}^N X_{m1n}}{N}. \quad (1)$$

Получают выборку из  $L$  результатов измерений для каждого из  $M$  ОА.

Полученные выборки результатов измерений подвергают проверке на стохастическую независимость. Для этого применяют критерий знаков, основанный на медиане выборки [21].

Далее каждую выборку результатов измерений подвергают статистическому анализу с целью исключения «грубых промахов» по критерию Грэббса в соответствии с СТ СЭВ 545-77 [22].

Далее каждую из  $M$  выборок результатов измерений проверяют на согласие ее распределения с нормальным распределением.

В случае проверки гипотезы о нормальности небольшой группы измерений ( $15 < L < 50$ ) рекомендуется использовать ГОСТ 8.207-76 [11]. При числе результатов измерений  $L > 50$  для проверки принадлежности их к нормальному распределению предпочтительным является критерий  $\omega^2$  Мизеса-Смирнова, а при  $L > 100$  - критерий  $\chi^2$  Пирсона в соответствии со СТ СЭВ 1190-78 [23].

Проверку соответствия распределения результатов измерения нормальному закону распределения можно провести и по асимметрии и эксцессу ( $L > 50$ ) в соответствии с ГОСТ 27872-88 [24].

Оценивание среднего квадратического отклонения сходимости

Находят среднее квадратическое отклонение (СКО) результатов параллельных определений по формуле

$$S_{cxml} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (X_{m \ln} - \bar{X}_{ml})^2}{N-1}}. \quad (2)$$

При числе параллельных определений  $2 \leq N \leq 4$  расчет СКО, характеризующего сходимость параллельных определений находят по теории размаха [25] по формуле

$$S_{cxml} = \frac{(X_{\max m \ln} - X_{\min m \ln})}{\gamma_n}, \quad (3)$$

где  $(X_{\max m \ln} - X_{\min m \ln})$  – размах  $n$  параллельных определений 1-го результата измерения  $m$ -ого ОА ;  
 $\gamma_n$  – коэффициент, зависящий от числа параллельных определений

$n$	2	3	4
$\gamma_n$	1.128	1.693	2.059

Однородность оценок  $S_{cxm1}^2, \dots, S_{cxmL}^2$ , объединяемых в одну группу выборок, проверяют (для  $m$ -ного ОА):

- по критерию Фишера-Снедекора для случая двух выборок;
- по критерию Кохрена для случая более чем двух выборок одинакового объема (одинаковое число степеней свободы) [26];
- по критерию Бартлетта для выборок различного объема (разное число степеней свободы) [26].

При подтверждении гипотезы об однородности дисперсий  $S_{cxm1}^2, \dots, S_{cxmL}^2$  рассчитывают значение СКО, которое характеризует сходимость результатов параллельных определений для  $m$ -ного ОА по следующим формулам:

- при одинаковом числе степеней свободы, т.е. в случае объединения нескольких выборок одинакового объема

$$S_{cxm} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L S_{cxml}^2}{L}}, \quad (4)$$

- при разных степенях свободы

$$S_{cxm} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (f_l \cdot S_{cxml}^2)}{\sum_{l=1}^L f_l}}. \quad (5)$$

**Оценивание случайной составляющей погрешности результата измерений**

Для оценивания характеристики случайной составляющей погрешности для содержания, соответствующего содержанию определяемого компонента в  $m$ -ном ОА находят среднее арифметическое значение результатов измерений по

формуле

$$\bar{X}_m = \frac{\sum_{l=1}^L X_{ml}}{L}. \quad (6)$$

Рассчитывают СКО воспроизводимости по формуле

$$S_{Bm} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (X_{ml} - \bar{X}_m)^2}{L-1}}. \quad (7)$$

Случайную составляющую погрешности измерений, выполняемых по МВИ, рассчитывают по формуле

$$S(\Delta)_m^{\circ} = \sqrt{\frac{S_{cxm}^2}{N} + S_{Bm}^2}, \quad (8)$$

где  $S(\Delta)_m^{\circ}$  – характеристика случайной составляющей погрешности, соответствующая содержанию определяемого компонента в  $m$ -ном ОА.

Проводят проверку гипотезы об однородности дисперсий  $S(\Delta)_m^{\circ 2}, \dots, S(\Delta)_M^{\circ 2}$  во всем аттестуемом диапазоне измеряемых содержаний, используя:

- критерий Фишера-Снедекора для двух дисперсий;
- критерий Кохрена (при одинаковом числе степеней свободы выборок по которым были рассчитаны дисперсии  $S(\Delta)_m^{\circ 2}$ ) [26];
- критерий Бартлетта (при разном числе степеней свободы выборок по которым были рассчитаны дисперсии  $S(\Delta)_m^{\circ 2}$ ) [26].



Если дисперсии  $S(\Delta)_m^{\circ 2}$  признаны однородными, то делают заключение, что характеристика случайной составляющей погрешности измерений не зависит от измеряемого содержания компонента и рассчитывают одно значение случайной составляющей погрешности результата анализа для всего аттестуемого диапазона МВИ по следующим формулам

-если число степеней свободы выборок, по которым были рассчитаны дисперсии  $S(\Delta)_m^{\circ 2}$  одинаковое для всех М ОА

$$S(\Delta)^{\circ} = \sqrt{\frac{\sum_{m=1}^M S(\Delta)_m^{\circ 2}}{M}}, \quad (9)$$

-если число степеней свободы выборок, по которым были рассчитаны

дисперсии  $S(\Delta)_m^{\circ 2}$  разное

$$S(\Delta)^{\circ} = \sqrt{\frac{\sum_{m=1}^M (f_m \cdot S(\Delta)_m^{\circ 2})}{\sum_{m=1}^M f_m}}. \quad (10)$$

В этом случае для оценивания систематической составляющей погрешности результатов измерений допустимо использование одного образца для аттестации.

Если не удастся принять для всего аттестуемого диапазона одно значение случайной составляющей погрешности измерений, а разбиение на поддиапазоны приводит к большим скачкам значений СКО воспроизводимости (более, чем на полпорядка), то находят функциональную зависимость  $S(\Delta)^{\circ}$  от содержания определяемого компонента методом МНК, проверяя при этом адекватность принятой зависимости экспериментальным данным [27].

Если для всего аттестуемого диапазона не удастся принять одно значение СКО сходимости, а для случайной составляющей погрешности измерений установлена функциональная зависимость от содержания определяемого компонента, то находят функциональную зависимость и для СКО сходимости методом МНК в соответствии с [27].

Диапазон определяемых содержаний может быть разбит на поддиапазоны, в пределах которых изменением случайной составляющей погрешности можно пренебречь. Разбивку на поддиапазоны осуществляют по СКО воспроизводимости.

Используя критерий Фишера-Снедекора [26], устанавливают границы поддиапазонов, для которых значения  $S(\Delta)^2$  соответствующие верхней и нижней границам поддиапазона, можно признать однородными. При этом СКО воспроизводимости пересчитывают к серединам полученных поддиапазонов [27].

Если оценивание характеристики случайной составляющей погрешности результатов измерений проводили с использованием рабочих проб, то необходимое число ОА для оценивания систематической составляющей погрешности устанавливают с учетом поддиапазонов, на которые разбивают диапазон действия методики выполнения измерений.

**Алгоритм оценивания математического ожидания систематической составляющей погрешности с помощью набора образцов для аттестации (ОА) в условиях получения экспериментальных данных в одной лаборатории**

#### **Требования к образцам для аттестации**

Для оценки математического ожидания систематической составляющей погрешности могут быть использованы стандартные образцы (СО) или аттестованные смеси (АС).

Требования к ОА для оценивания систематической составляющей погрешности включают в себя требования указанные в п.Б.1.1, а также те, которые указаны ниже:

-погрешность аттестованного значения СО не должна превышать 1/3 от указанного в НД предела допускаемого значения погрешности аттестуемой методики выполнения измерений;

- число ОА устанавливают с учетом числа поддиапазонов, на которые был разбит аттестуемый диапазон МВИ

### **Оценка математического ожидания систематической составляющей погрешности результата анализа**

В строгом соответствии с требованиями документа на методику выполнения измерений получают  $L$  результатов измерения аттестованной характеристики в пробах ОА.

Вычисляют значение математического ожидания систематической составляющей погрешности результата измерения как разность между средним значением результата измерения  $X_m$  и его аттестованным значением  $C_m$  в  $m$ -ном АО, которое рассчитывают по формуле

$$\Delta MO_m = X_m - C_m . \quad (11)$$

Вычисляют величину  $t_m$

$$t_m = \frac{|\Delta MO|}{\sqrt{\frac{S_{Bm}^2}{L} + \frac{\Delta_{Om}^2}{3}}} , \quad (12)$$

где  $\Delta_{Om}$  - погрешность аттестованного значения  $m$ -го ОА.

Полученное значение  $t_m$  сравнивают с  $t_{p,f}$  ( $t_{p,f}$  - табличное значение  $t$ -критерия при заданном уровне доверительной вероятности  $P$  и числе степеней свободы  $f = L - 1$ ).

Если  $t \leq t_{p,f}$ , то математическое ожидание систематической составляющей погрешности незначимо на фоне случайного разброса и в этом случае его принимают равным нулю ( $\Delta_{MO}=0$ ).

Если  $t > t_{p,f}$ , то математическое ожидание систематической составляющей погрешности значимо на фоне случайного разброса и его значение соответствующее содержанию компонента в анализируемой пробе ( $\Delta_{MO}$ ), вычитают из любого результата измерения, полученного согласно МВИ.

В случае, если учет  $\Delta_{MO}$  при расчете характеристики систематической составляющей погрешности не приводит к превышению погрешности результата измерения аттестуемой МВИ над допускаемой, поправку в результат измерения на величину  $\Delta_{MO}$  можно не вносить, а учитывать ее при расчете погрешности результата измерения МВИ.

**Алгоритм оценивания математического ожидания  
систематической составляющей погрешности результата измерения с  
применением другой МВИ с установленными характеристиками  
погрешности измерений (методики сравнения)**

**Условия применения алгоритма**

Использование данного алгоритма допустимо, когда:

-область применения методики сравнения совпадает с областью применения аттестуемой методики или перекрывает ее;

-характеристика случайной составляющей погрешности результатов измерений, выполняемых по методике сравнения, не превышает значений характеристики случайной составляющей погрешности результатов измерений, выполняемых по аттестуемой методике;

-характеристика математического ожидания систематической составляющей погрешности методики сравнения незначима на фоне ее случайной составляющей погрешности;

-влияющие факторы пробы не оказывают значимого вклада в погрешность результата измерений.

**Образцы для аттестации.**

В качестве средств аттестации используют рабочие пробы контролируемого материала или СО, АС.

**Оценивание характеристики математического ожидания систематической составляющей погрешности результата измерения**

Характеристику математического ожидания систематической составляющей погрешности оценивают в каждом поддиапазоне содержаний контролируемого компонента, для которого установлено постоянство характеристики случайной составляющей погрешности результатов измерений, выполняемых по аттестуемой методике и методике сравнения (п. Б.4.9).

В том случае, когда характеристика случайной составляющей погрешности представлена в аналитическом виде, целесообразно разбить диапазон

измеряемых содержаний на поддиапазоны, в пределах каждого из которых следует рассчитать свое постоянное значение характеристики случайной составляющей погрешности, приняв его равным максимальному значению функции характеристики случайной составляющей погрешности.

Для оценивания математического ожидания систематической составляющей погрешности в каждом поддиапазоне используют не менее одной пробы с содержанием определяемого компонента, соответствующим данному поддиапазону. В каждом поддиапазоне проводят не менее 10 анализов ( $L \geq 10$ ) выбранных проб контролируемого материала каждым методом. Анализ одной и той же пробы разными методами проводят в одинаковых условиях, причем, количество результатов измерений одной пробы, выполняемых по аттестуемой методике и методике сравнения, должно совпадать. Вычисляют величины

$$\Delta_{MOl} = X_l - X_l^c, l = 1, \dots, L; \quad (14)$$

где  $X_l, X_l^c$  – результаты измерений, которые получены по аттестуемой методике и методике сравнения соответственно.

Полученные результаты представляют в виде таблицы 7

Таблица 7. Результаты измерений одержаний определяемого компонента в рабочих пробах при оценивании характеристики систематической составляющей погрешности методом сравнения с методикой сравнения

Номер	Результат измерения по аттестуемой МВИ, $X_l$	Результат измерения по методике сравнения, $X_l^c$	$\Delta_{MOl}$
1	$X_1$	$X_1^c$	$\Delta_{MO1}$
...	...	...	...
l	$X_l$	$X_l^c$	$\Delta_{MOl}$
...	...	...	...

L	$X_L$	$X_L^c$	$\Delta_{MO_L}$
---	-------	---------	-----------------

Г.3.6 Рассчитывают среднее квадратическое отклонение, характеризующее разброс результатов измерения, полученных по аттестуемой методике и методике сравнения

$$S^c = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (\Delta_{MO_l} - \bar{\Delta}_{MO_c})^2}{L-1}}, \quad (15)$$

$$\bar{\Delta}_{MO_c} = \frac{1}{L} \sum_{l=1}^L \Delta_{MO_l}. \quad (16)$$

Проверяют значимость расхождения результатов измерений, полученных по аттестуемой методике и методике сравнения по  $t$ -критерию [18]. Для этого вычисляют величину

$$t = \frac{|\bar{\Delta}_{MO_c}| \cdot \sqrt{L}}{S^c}, \quad (17)$$

и сравнивают полученное значение  $t$  с  $t_{p,f}$  ( $t_{p,f}$  - табличное значение  $t$ -критерия при заданном уровне доверительной вероятности  $P$  и числе степеней свободы  $f = L - 1$ ).

Если  $t \leq t_{p,f}$ , то делают вывод о незначимости расхождения результатов измерения, выполняемых по обоим методикам.

Если  $t > t_{p,f}$ , то делают вывод о значимости расхождения результатов измерения, т.е. значимости  $\Delta_{MO}$  на фоне случайного разброса. При этом значение  $\Delta_{MO}$ , соответствующее содержанию компонента в анализируемой пробе, вычитают из любого результата измерения, полученного по аттестуемой МВИ.

В случае, если учет  $\Delta_{MO}$  при расчете характеристики систематической составляющей погрешности не приводит к превышению погрешности результата измерения аттестуемой МВИ над допускаемой, поправку в результат измерения на величину  $\Delta_{MO}$  можно не вносить, а учитывать ее при расчете погрешности результата измерения МВИ (Приложение Е).

**Алгоритм оценивания части систематической составляющей погрешности результата анализа применением метода разбавления в сочетании с методом добавок**

При отсутствии СО и линейной зависимости между результатом анализа и действительным значением определяемой концентрации для оценивания части систематической составляющей погрешности  $\Delta_{др}$  применим метод разбавления в сочетании с методом добавки (различные вариации разбавления, концентрирования и добавок).

Применение метода добавок позволяет провести оценивание мультипликативной части систематической составляющей погрешности, разбавление позволяет оценить аддитивную часть систематической составляющей погрешности.

Аддитивная часть систематической составляющей погрешности не зависит от концентрации определяемого компонента.

Мультипликативная часть систематической составляющей погрешности - погрешность, зависящая от концентрации определяемого компонента.

В качестве средств оценивания части систематической составляющей погрешности результата анализа применяют рабочие пробы, рабочие пробы с добавкой, разбавленные рабочие пробы, разбавленные рабочие пробы с добавкой и т.п. В качестве добавки используют государственные стандартные образцы растворов ионов металлов (ГСОРМ), особо чистые вещества и т.д.



В данном Приложении рассмотрен один из способов оценивания части систематической составляющей погрешности результата анализа - метод разбавления (в два раза) в сочетании с методом добавки.

При этом необходимо придерживаться следующих условий:

- специально приготовленные пробы (разбавленные пробы и разбавленные пробы с известной добавкой) должны быть однородными, соответствовать составу анализируемых проб;
- ОА должны быть стабильны во все время проведения эксперимента;
- погрешность приготовления проб не должна вносить дополнительную систематически значимую погрешность в характеристику систематической составляющей погрешности;
- для каждого поддиапазона с постоянным значением  $S(\Delta)$  подбирают не менее одной пробы;
- общее количество отобранных проб для всего аттестуемого диапазона методики КХА должно быть не менее двух ( $M \geq 2$ );
- содержание определяемого компонента в каждой выбранной пробе должно быть не менее удвоенной нижней границы соответствующего поддиапазона концентраций с постоянным значением  $S(\Delta)$ ;
- объем каждой отобранной пробы должен быть не менее  $2n$  объема, необходимого для получения одного результата измерения ( $n$  – предполагаемое количество результатов измерений одного ОА).

#### *Порядок проведения эксперимента*

Каждую исходную пробу делят на две равные части. Первую часть оставляют без изменения, а вторую разводят в два раза пробой объекта, не содержащей определяемого и мешающих компонентов. Разбавленную пробу снова делят на две равные части. Первую часть разбавленной пробы оставляют без изменения. Во вторую часть разбавленной пробы вводят добавку

определяемого компонента с содержанием основного вещества, составляющим от 75 до 125 % от содержания компонента в разбавленной пробе. В результате из каждой отобранной пробы получают по три ОА

$X$  - содержание компонента в пробе исходного объекта (рабочая проба);

$Y$  - содержание компонента в пробе исходного объекта, разбавленной в два раза;

$Z$  - содержание компонента в пробе исходного объекта, разбавленной в два раза, с добавкой определяемого компонента (разбавленная рабочая проба с добавкой). В соответствии с алгоритмом методики для каждого из ОА получают не менее  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$ , соответственно, результатов измерений определяемого компонента в пробе ( $n \geq 10$ ). Результаты измерений каждого из ОА получают в условиях внутрилабораторной сходимости.

Результаты измерений, полученные для каждого ОА, представляют по форме таблицы 000.

Таблица 8. Результаты измерения содержаний определяемого компонента в пробе, разбавленной пробе и разбавленной пробе с добавкой

Номер результата измерения	Номер пробы		
	1	2	3
	Проба	Разбавленная проба	Разбавленная проба с добавкой
	Результат измерения		
1	$X_1$	$Y_1$	$Z_1$
...	...	...	...
n	$X_n$	$Y_n$	$Z_n$

...	...	...	...
N	X <sub>N</sub>	Y <sub>N</sub>	Z <sub>N</sub>

Результаты анализов выражают системой из трех уравнений

$$\bar{X} = a + b \cdot X, \quad (18)$$

$$\bar{Y} = a + \frac{1}{2} b \cdot X, \quad (19)$$

$$\bar{Z} = a + b \left( \frac{1}{2} \cdot X + C \right), \quad (20)$$

где X - концентрация определяемого компонента в пробе без добавки;

C -добавка, вводимая с помощью средств дозирования с нормированным пределом допускаемых значений погрешности;

a -постоянная аддитивная часть систематической составляющей погрешности;

b -переменная мультипликативная часть систематической составляющей погрешности.

Решая эту систему уравнений находят

$$a = 2 \cdot \bar{Y} - \bar{X}, \quad (21)$$

$$b = \frac{\bar{Z} - \bar{Y}}{C}. \quad (22)$$

Затем проверяют значимо ли отличаются a от нуля по t-критерию в соответствии с [25] (значимость аддитивной составляющей погрешности).

Для этого рассчитывают значение  $t_a$  и по формуле

$$t_a = \frac{|a|}{S_a}, \quad (23)$$

где  $S_a$  – СКО, характеризующее случайную составляющую погрешности оценки коэффициента  $a$ , которое рассчитывается по формуле

$$S_a = \sqrt{\frac{S_X^2}{n_1} + \frac{4 \cdot S_Y^2}{n_2}}, \quad (24)$$

где  $S_X$  – СКО, характеризующее случайный разброс результатов анализа пробы без добавки;

$S_Y$  – СКО, характеризующее случайный разброс результатов анализа пробы разбавленной в два раза.

Перед использованием  $t$ -критерия необходимо проверить на однородность дисперсии  $S_X^2$ ,  $S_Y^2$  по критерию Фишера-Снедекора в соответствии с [23]. Если дисперсии признаны однородными, то приступают к проверке значимости аддитивной составляющей погрешности по  $t$ -критерию.

При выполнении неравенства  $t_a \leq t_{p,f}$ , аддитивная часть систематической составляющей погрешности незначима и ее не учитывают ( $t_{p,f}$  – табличное значение  $t$ -критерия при заданном уровне доверительной вероятности  $P$  и числе степеней свободы  $f_1 = n_1 + n_2 - 2$ ).

В случае значимости аддитивной части систематической составляющей погрешности ее абсолютное значение  $\Delta_{ДР_a}$  определяют по формуле

$$\Delta_{ДР_a} = a = (2 \cdot \bar{Y} - \bar{X}). \quad (25)$$

Проверяют значимость отличия  $b$  от единицы по  $t$ -критерию в соответствии с [25] (значимость мультипликативной составляющей погрешности).

Для этого рассчитывают значение  $t_b$  и по формуле

$$t_b = \frac{|b-1|}{S_b}, \quad (26)$$

где  $S_b$ -СКО, характеризующее случайную составляющую погрешности оценки коэффициента  $b$ , которое рассчитывается по формуле

$$S_b = \frac{2}{C} \sqrt{\frac{S_Y^2}{n_2} + \frac{S_Z^2}{n_3}}, \quad (27)$$

где  $S_Z$  - СКО, характеризующее случайный разброс результатов анализа пробы разбавленной в два раза с добавкой определяемого компонента. Предварительно проверить на однородность дисперсии  $S_Z^2$ ,  $S_Y^2$  по критерию Фишера в соответствии с [23].

При выполнении неравенства  $t_b \leq t_{p,f}$  мультипликативная часть систематической составляющей погрешности незначима и ее не учитывают ( $t_{p,f_2}$  - табличное значение  $t$ -критерия при заданном уровне доверительной вероятности  $P$  и числе степеней свободы  $f_2 = n_1 + n_3 - 2$ ).

В случае значимости мультипликативной части систематической составляющей погрешности ее абсолютное значение  $\Delta_{ДР_b}$  оценивают по формуле

$$\Delta_{ДР_b} = (b-1) \cdot X = \left( \frac{\bar{Y} - \bar{X}}{C} - 1 \right) \cdot X. \quad (28)$$

При значимом различии  $a$  от нуля и  $b$  от единицы аддитивная и мультипликативная части систематической составляющей погрешности могут быть исключены путем введения поправки к результату анализа. Поправка определяется методом разбавлений и добавок перед проведением анализа

$$\Delta_{ДР} = \Delta_{ДР_a} + \Delta_{ДР_b}. \quad (29)$$

В случае, если учет  $\Delta_{ДР}$  не приводит к превышению характеристики погрешности результата измерения аттестуемой МВИ над допускаемой, поправку в результат измерения на величину  $\Delta_{ДР}$  можно не вносить, а учитывать ее при расчете погрешности результата измерения (Приложение Е).

## Алгоритм оценивания погрешности результата измерений

### Оценивание неисключенной систематической погрешности

Результат измерения может быть искажен воздействием влияющих величин. Изучив влияние каждой из них, можно внести в результат измерения поправки на постоянную часть систематической составляющей погрешности результата измерения. Однако полностью освободить результат измерения от систематических погрешностей невозможно. Неисключенная систематическая погрешность (НСП) - это систематическая погрешность, оставшаяся после введения поправки на математическое ожидание систематической составляющей погрешности или на часть систематической составляющей погрешности результата анализа.

Неисключенная систематическая погрешность характеризуется граничными значениями. Эти границы вычисляют так, чтобы возможные различия между результатами измерений, выполненных одним и тем же методом, но в разное время и с помощью различных средств измерения (обеспечивающих предусмотренную методом погрешность результата измерения), находились внутри интервала с этими границами. Принято считать, что эта величина имеет равновероятное распределение.

При нелинейной зависимости и некоррелированных погрешностях измерений аргументов границу неисключенной систематической погрешности результата измерения вычисляют по формуле

$$\Delta_{нсп} = k_{\Sigma} \sqrt{\sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial f}{\partial A_i}\right)^2 (\Delta A_i)^2 + \sum_{p=K+1}^H \left(\frac{\partial f}{\partial A_p}\right)^2 \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial A_p}{\partial V_j}\right)^2 (\Delta V_j)^2}, \quad (30)$$

где  $k_{\Sigma}$  -коэффициент, учитывающий тот факт, что распределение составляющих погрешности является равновероятным;  
 $\Delta A_i$  -граница неисключенной систематической погрешности результата измерения  $i$ -того аргумента;

$\frac{\partial f}{\partial A_i}$  -значения производных функции  $A = f(A_1, A_2, \dots, A_K)$  в точке

соответствующей средним или номинальным значениям

$$(\bar{A}_1, \bar{A}_2, \dots, \bar{A}_K);$$

$\Delta V_j$  -граница  $j$ -той составляющей неисключенной систематической

погрешности  $p$ -го аргумента;

$H$  - общее число аргументов.

Значения коэффициентов  $k_\Sigma$  в зависимости от выбранной доверительной вероятности  $P$  приведены в таблице 9.

Таблица 9. Значения коэффициентов  $k_\Sigma$  в зависимости от доверительной вероятности

$P$	0,90	0,95	0,99
$k_\Sigma$	0,95	1,1	1,4

В остальных случаях неисключенную систематическую составляющую погрешности  $\Delta_{НСП}$  оценивают в соответствии с МИ 2083-90 [16].

### Оценивание систематической составляющей погрешности

Оценивание систематической составляющей погрешности в случае аттестации МВИ с помощью СО (Приложение В) или с помощью другой аттестованной методики (Приложение Г)

Если  $\Delta_{НСПm}$  значима на фоне математического ожидания систематической составляющей погрешности измерения ( $\Delta_{НСП} > 1/3 \Delta_{МО}$ ), то поправку в результат измерения на величину  $\Delta_{МО}$  не делают. В этом случае учитывают обе составляющие систематической погрешности по формуле

$$\Delta_{см} = 1,1 \cdot \sqrt{\Delta_{МОm}^2 + \Delta_{НСПm}^2}, \quad (31)$$

где  $\Delta_{cm}$  – результирующее значение систематической составляющей погрешности измерения для  $m$ -ного ОА.

Оценивание систематической составляющей погрешности в случае аттестации МВИ с помощью метода разбавлений и добавок (приложению Д)

Если  $\Delta_{НСПm}$  значима на фоне части систематической составляющей погрешности измерения ( $\Delta_{НСПm} > 1/3 \Delta_{ДРm}$ ), то поправку в результат измерения на величину  $\Delta_{ДРm}$  не вносят. В этом случае учитывают обе составляющие систематической погрешности по формуле

$$\Delta_{cm} = 1,1 \cdot \sqrt{\Delta_{ДРm}^2 + \Delta_{НСПm}^2}, \quad (32)$$

где  $\Delta_{cm}$  – результирующее значение систематической составляющей погрешности измерения.

### Оценивание погрешности результата измерений

Для расчета погрешности результата измерений необходимо оценить соотношение между систематической составляющей погрешности и случайной составляющей погрешности согласно ГОСТ 8.207-76 [11]. Если

$$\frac{\Delta_{cm}}{S(\Delta)_m} \leq 0,8, \quad (33)$$

то систематической составляющей погрешности по сравнению со случайной пренебрегают. В этом случае границы интервала в которых погрешность результата измерений (для одержаний, соответствующих содержанию определяемого компонента в  $m$ -ном ОА) находится с принятой доверительной вероятностью  $P=0,95$  определяют по формуле

$$\Delta_m = 1,96 \cdot S(\Delta)_m. \quad (34)$$

Если

$$0,8 < \frac{\Delta_{cm}}{S(\Delta)_m} \leq 8, \quad (35)$$



то границу погрешности результата измерения находят путем построения композиции случайной и систематической составляющих погрешности по формулам

$$\Delta_m = k_m \cdot S_{\Sigma m} ; \quad (36)$$

$$k_m = \frac{t \cdot S(\Delta)_m + \Delta_{cm}}{S(\Delta)_m + \Delta_{cm} / \sqrt{3}}, \quad (37)$$

$$S_{\Sigma m} = \sqrt{\frac{\Delta_{cm}^2}{3} + S(\Delta)_m^2} ; \quad (38)$$

где  $k_m$ —коэффициент, зависящий от соотношения случайной и систематической составляющих погрешности;

$S_{\Sigma m}$ —оценка суммарного среднего квадратического отклонения результата измерения;

$\Delta_{cm}$ —значение систематической составляющей погрешности;

$t_{p, f_2}$ — коэффициент Стьюдента, зависящий от доверительной вероятности и числа измерений;

$S(\Delta)_m$ —характеристика случайной составляющей погрешности. Если

$$\frac{\Delta_{cm}}{S(\Delta)_m} > 8, \quad (39)$$

то в погрешность результата измерений основной вклад вносит систематическая составляющая погрешности

$$\Delta_m = \Delta_{cm} . \quad (40)$$

Если диапазон определяемых по МВИ содержаний был разбит на поддиапазоны, в пределах которых изменением случайной составляющей погрешности можно было пренебречь (п. Б.4.9), то в этом случае пересчитывают значения погрешности результата измерений к серединам поддиапазонов на которые был разбит весь диапазон действия МВИ (по

показателю воспроизводимости) [27]. Найденные значения  $\Delta$  принимают постоянными в пределах установленных поддиапазонов.

Для установления характеристики погрешности результатов измерений для всего диапазона действия МВИ проводят анализ погрешностей результатов измерений для каждого из поддиапазонов  $(\Delta_m, \dots, \Delta_M)$  и принимают для всего аттестуемого диапазона наибольшее значение погрешности результата измерений или устанавливают функциональную зависимость погрешности результата измерений от определяемого содержания по значениям  $\Delta_m$ ,  $C_m$  ( $m = 1, \dots, M$ ), например по методу наименьших квадратов (МНК) [27] проверяя при этом, с использованием статистических критериев, адекватность устанавливаемой зависимости экспериментальным данным.

### Перечень сокращений

МВИ-методика выполнения измерений;

МКХА – методика количественного химического анализа;

СО – стандартный образец;

ОА– образец для аттестации;

АС-аттестованная смесь;

ГСОРМ-государственный стандартный образец раствора металла;

СКО – среднее квадратическое отклонение;

НСП – неисключенная систематическая погрешность;

$P$  – доверительная вероятность;

$M$  – количество ОА, используемых для аттестации МВИ;

$L$  – количество серий;

$N$  – количество параллельных наблюдений (определений);

$S_{cx}$  – СКО сходимости;

$S_B$  – СКО воспроизводимости;

$S(\Delta)$  -случайная составляющая погрешности;

$\Delta_{MO}$ -математическое ожидание систематической составляющей погрешности;

$\Delta_{DP}$ -часть систематической составляющей погрешности;

$\Delta_{HCP}$ – неисключенная систематическая погрешность;

$\Delta_c$  –систематическая составляющая погрешности результата измерения;

$\Delta$ –погрешность результата измерения (анализа);

$\bar{X}_m$  – среднее арифметическое серии из  $L$  анализов для  $m$ -го СО;

$S_\Sigma$ –оценка суммарного среднего квадратического значения результата измерения;

$k$  – коэффициент, зависящий от соотношения случайной и систематической составляющих погрешности;

$f$  – число степеней свободы;

$t_{p,f}$  –коэффициент Стьюдента, зависящий от доверительной вероятности  $P$  и числа степеней свободы  $f$ ;

$C$ –содержание определяемого компонента в ОА (аттестованное значение СО);

$\gamma_n$ –коэффициент, зависящий от числа параллельных определений;

$S^C$  -СКО, характеризующее разброс результатов измерения, полученных по аттестуемой методике и методике сравнения.

## Форма свидетельства об аттестации МВИ

Название организации осуществляющей аттестацию

## СВИДЕТЕЛЬСТВО

### ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Количественный химический анализ

Методика \_\_\_\_\_ выполнения  
измерений \_\_\_\_\_  
разработанная

\_\_\_\_\_ регламентированная

в \_\_\_\_\_

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563.

Аттестация осуществлена по результатам

В результате аттестации МВИ установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

1 Диапазон измерений, значения характеристики относительной погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности  $P=0,95$

Наименование определяемого компонента	Диапазон измерений	<p><i>Характеристика</i></p> <p>погрешности (границы интервала в котором погрешность находится с заданной вероятностью), <math>\pm \delta</math></p>	<p><b>Характеристика случайной составляющей погрешности</b></p> <p>(среднеквадратическое отклонение случайной составляющей погрешности), <math>\sigma(\delta)</math></p>	<p><b>Характеристика систематической составляющей погрешности</b></p> <p>(границы интервала в котором систематическая составляющая погрешности находится с заданной вероятностью <math>\pm \delta_c</math></p>
---------------------------------------	--------------------	--	--	--

Значения нормативов контроля

Значения нормативов оперативного контроля случайной составляющей относительной погрешности (сходимости и воспроизводимости) при доверительной вероятности  $P=0,95$

Наименование определяемого компонента	Диапазон измерений	Норматив оперативного контроля сходимости $d_2$ , (для двух параллельных определений, $n=2$ )	Норматив оперативного контроля воспроизводимости, $D$ (для двух результатов измерений, $m=2$ )
---------------------------------------	--------------------	--	---

Значения нормативов оперативного контроля погрешности при проведении контроля с использованием образцов для контроля

Наименование определяемого компонента	Диапазон измерений,	Норматив внешнего оперативного контроля погрешности, $K$ , ( $P=0,95$ )	Норматив внутреннего оперативного контроля погрешности, $K$ , ( $P=0,90$ )
---------------------------------------	---------------------	---	--

3 Дата выдачи свидетельства

Срок действия до

Главный метролог (организации) \_\_\_\_\_ ФИО

**Список использованных источников**

- 25.ГОСТ Р 8.563–96. ГСИ. Методики выполнения измерений.
- 26.МИ 2247-93 Рекомендация. ГСИ. Метрология. Основные термины и определения.
- 27.ГОСТ 16263-70 ГСИ. Метрология. Термины и определения.
- 28.МИ 1317-86 ГСИ. Результаты измерений и характеристики погрешности измерений. Формы представления. Способы использования при испытаниях образцов продукции и контроле их параметров.
- 29.РД 50-674-88. МУ Метрологическое обеспечение количественного химического анализа. Основные положения.
- 30.МИ 1967-89 ГСИ. Выбор методов и средств измерений при разработке методик выполнения измерений. Общие положения.
- 31.ПР 50.2.009-94 ГСИ. Порядок проведения испытаний и утверждения типа средств измерений. ВНИИМС.
- 32.ГОСТ 8.315-97 ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения.
- 33.МИ 2334-95 ГСИ. Аттестованные смеси. Порядок разработки, аттестации и применения.
- 34.ГОСТ 7.32-91 Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления.
- 35.ГОСТ 8.207–76 ГСИ. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения.
- 36.МУ 88-16374-11-99. Методические указания. Метрологическая экспертиза научной, технической, нормативной документации.
- 37.Закон РФ «Об обеспечении единства измерений».
- 38.ГОСТ Р 22.2.04-94 Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Техногенные аварии и катастрофы. Метрологическое обеспечение контроля состояния сложных технических систем. Основные положения и правила.



39. ПР 50.2.013-94 ГСИ. Порядок аккредитации метрологических служб юридических лиц на право аттестации методик выполнения измерений и проведения метрологической экспертизы документов. ВНИИМС.
40. МИ 2083-90. ГСИ. Измерения косвенные. Определение результатов измерений и оценивание их погрешностей.
41. ГОСТ 8.381-80 ГСИ. Эталоны. Способы выражения погрешностей.
42. ПР 50-74-94 Подготовка проектов государственных стандартов Российской Федерации и проектов изменений к ним для принятия, государственной регистрации и издания.
43. ПР 50.2.002-94 ГСИ. Порядок осуществления государственного метрологического надзора за выпуском, состоянием и применением средств измерений, методиками выполнения измерений, эталонами и соблюдением метрологических правил и норм. ВНИИМС.
44. ГОСТ Р 50779.21-96 Статистические методы. Правила определения и методы расчета статистических характеристик по выборочным данным. Часть 1. Нормальное распределение.
45. Смирнов Н.В., Дунин-Барковский И.В. Курс теории вероятностей и математической статистики. М.: Наука, - С. 254, С.317.
46. СТ СЭВ 545-77 Прикладная статистика. Правила оценки аномальности результатов измерений.
47. СТ СЭВ 1190-78 Прикладная статистика. Правила проверки опытного распределения с теоретическим.
48. ГОСТ 27872-88 Метрология. Стандартные образцы. Методика изготовления и аттестации стандартных образцов состава горных пород и минерального сырья.
49. Плинер Ю.Л. Метрологическое обеспечение контроля состава материалов черной металлургии. М.: Металлургия, 1981, - С.54-59.
50. Семенко Н.Г., Панева В.И., Лахов В.М. Стандартные образцы в системе обеспечения единства измерений. М.: Изд-во стандартов, 1990, - С.166.

51.МИ 2336-95 ГСИ. Характеристики погрешности результатов  
количественного химического анализа.

## Лекция 15

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

Настоящая МКХА регламентирована за № 88 16358-16-96 в качестве рабочей методики

МКХА аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96

Центром сертификации и метрологии УрО РАН

Настоящий документ устанавливает методику количественного химического анализа (МКХА) органических соединений (ОС) на азот в интервале содержаний от 2.5 до 80% (соед. 1-11, табл. 1) с использованием ручного метода Дюма-Прегля в модификации Коршун с волюмометрическим окончанием [1-3].

#### **1 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 %

К – норматив контроля точности измерений (допускаемое расхождение результата анализа СО и его аттестованного значения)

0.38 %

Δ - 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.

## 2 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.

## 3 РЕАКТИВЫ, МАТЕРИАЛЫ, СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЯ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА

При выполнении измерений применяют следующие реактивы, материалы, средства измерения и вспомогательные устройства.

### 3.1 РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

- Вода дистиллированная ГОСТ 6709-72

- Калия гидроксид ГОСТ 24363-80, о.с.ч. 11-3
- Калия перманганат ГОСТ 20490-75, х.ч.
- Кислота азотная по ГОСТ 4461-77, х.ч.
- Кислота серная по ГОСТ 4204-77, х.ч.
- Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч.
- Кварц по ГОСТ 9428-73, ч.д.а.
- Магния сульфат по ГОСТ 4523-77, х.ч.
- Марганца (2) сульфат по ГОСТ 435-77, ч.д.а.
- Меди оксид (проволокообразный) ТУ 6-09-4126-75, ч.д.с.
- Натрия гидрокарбонат по ГОСТ 4201-79, х.ч.
- Никеля оксид (порошкообразный) ТУ 6-09-3642-74, о.с.ч. 10-2
- Ртуть металлическая ТУ 04-2-144-77, ГОСТ 4658-73
- Ртутный оксид ТУ 6-09-3927, ч.д.а.
- Свинца оксид (4) по ГОСТ 3216-78, ч.д.а.
- Хрома оксид ТУ 6-09-4272-76, ч.д.а.
- Цинк гранулированный по ГОСТ 989-75, х.ч.
- Асбест для тиглей Гуча ТУ 6-09-4010-75, ч.
- Смазка вакуумная по ГОСТ 9645-61
- Двуокись углерода по ГОСТ 12162-77, сорт 1.

### 3.2 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЯ. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА

- Прибор для микроопределения азота по Дюма ТУ 25-11-1033-75 (рис. 1).
- Микроаналитические весы фирмы «Меттлер», модель 5 (Швейцария) с точностью до 2 мкг.
- Секундомер ТУ 25-1819.0021-90.
- Барометр по ГОСТ 6466-53.
- Вольтметр универсальный В7-16 ТУ И22.710.002.
- Термопара ТХА-1488.
- Амперметры по ГОСТ 1845-52.

### 3.3 СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ (СО) (СОЕД. 2-5, ТАБЛ. 1) И ВЕЩЕСТВА, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ДЛЯ НАБОРА СТАТИСТИЧЕСКИХ ДАННЫХ (СОЕД. 1, 6-11, ТАБЛ. 1)

В работе использованы СО, входящие в состав комплектного оборудования импортируемых средств измерений, это автоматические анализаторы элементного состава органических соединений С, Н, N фирм Хьюлет Паккард (США), Ково (ЧССР), Карло Эрба Струментационе (Италия).

Допускается применение оборудования с техническими характеристиками не хуже, а также СО и реактивов по качеству не ниже указанных в методике. При изменении ГОСТ реактивы и вспомогательные устройства должны соответствовать вновь введенным стандартам. Весы, разновесы, мерная посуда должны быть поверены.

## 4 ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

### 4.1 ПОДГОТОВКА РЕАКТИВОВ И МАТЕРИАЛОВ К АНАЛИЗУ

4.1.1 **Оксид меди (2).**  $\text{CuO}$  прокаливают в муфельной печи при  $800^{\circ}\text{C}$  в течение 3-4 часов. Прокаленную  $\text{CuO}$  насыщают  $\text{CO}_2$  и хранят в эксикаторе.

4.1.2 **Медь восстановленная.** Проволокообразный  $\text{CuO}$  насыпают в прямую кварцевую трубку (рис. 2), присоединяют к аппарату Киппа, в котором находится цинк и 10%-ная (по объему) серная кислота, и продувают трубку водородом до полного вытеснения из нее воздуха. Затем надвигают печь, нагретую до  $500^{\circ}\text{C}$ , и пропускают ток водорода, пока вся медь не восстановится. Снимают печь и дают меди остыть в токе

водорода. Затем переносят трубку к источнику  $\text{CO}_2$ , продувают им трубку 20-30 мин и пересыпают медь в герметическую тару.

#### 4.1.3 Асбест для прокладки и наполнения стаканчика с навеской.

Используют асбест для тиглей Гуча, который предварительно прокаливают при  $800^\circ\text{C}$  в течение 2-3 часов. Хранят прокаленный асбест в стеклянке с хорошо притертой пробкой.

#### 4.1.4 Ртуть. Применяют в качестве запорной жидкости гидравлического затвора азотомера. Абсолютно чистую ртуть не используют, т. к. к ней прилипают пузырьки газа. Ее загрязняют введением в уравнительную грушу на кончике скальпеля $\text{HgO}$ или пылеобразный $\text{CuO}$ , который затем смывают раствором щелочи в азотомер.

Ртуть не должна быть загрязнена смазкой для кранов, которая удерживает пузырьки газа. Ртуть вводят в азотомер через уравнительную грушу так, чтобы мениск ее был на 0.5-0.6 см выше нижней трубки.

#### 4.1.5 Раствор гидроксида калия. Для наполнения азотомера используют 50%-ный раствор гидроксида калия в дистиллированной воде, который после приготовления выдерживают сутки, а затем фильтруют через стеклянную вату и фильтр Шотта № 3. (лучше использовать 45-47% раствор $\text{KOH}$ ).

#### 4.1.6 Универсальный катализатор. Состав и весовое соотношение:

$\text{MnO}_2$  – 63.57% - 6.36 г

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  – 13.45% - 1.34 г

$\text{PbO}_2$  – 12.70% - 1.27 г

$\text{SiO}_2$  – 10.28% - 1.03 г

Приготовление составных частей катализатора:

##### Приготовление $\text{MnO}_2$ [4].

Получение: к 250 мл 5%-ного раствора  $\text{MnSO}_4$  при  $50-60^\circ\text{C}$  приливают по каплям при перемешивании 200 мл 5%-ного раствора  $\text{KMnO}_4$  в течение 2 часов. Смесь оставляют еще на 2 часа в тех же условиях (рис. 3). Затем термостатируют сутки при  $30-40^\circ\text{C}$ . Выпавший осадок отфильтровывают

на стеклянном фильтре под вакуумом. Осадок промывают водой для удаления  $\text{SO}_4$  ионов. Промывную воду проверяют на отсутствие сульфат-ионов с помощью раствора  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . Затем осадок сушат в течение 8-10 часов при  $110-120^\circ\text{C}$  в сушильном шкафу. Используют только свежеприготовленный  $\text{MnO}_2$ .

Навеска:  $\text{MnSO}_4$  – 12.5 г

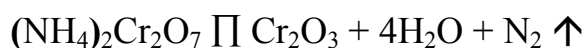
$\text{KMnO}_4$  – 10.0 г

Выход:  $\text{MnO}_2$  - 13.0 г

Реакция:



**Приготовление  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .**  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (х.ч. или ч.д.а.) прокаливают 3 часа в муфельной печи при  $1000^\circ\text{C}$ . Или получают нагреванием двуххромовокислого аммония.



Рыхлую  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  прокаливают в течение 1.5-2 часов, смачивают затем дистиллированной водой и высушивают в сушильном шкафу при  $150^\circ\text{C}$ .

**Приготовление  $\text{PbO}_2$ .** Используют готовый  $\text{PbO}_2$  ч.д.а. Готовят нагреванием сурика  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  в 10%-ный  $\text{HNO}_3$  до выпадения черного осадка. Осадок промывают 5%  $\text{HNO}_3$ , затем водой и сушат в сушильном шкафу при  $150^\circ\text{C}$ .

**Приготовление  $\text{SiO}_2$ .** Используют кварц, прокаленный в сушильном шкафу. Кварц очень мелко растирают, обрабатывают при нагревании на водяной бане  $\text{HCl}$  (1:10) в течение 1-1.5 часов, отфильтровывают, промывают горячей дистиллированной водой до удаления  $\text{Cl}$ -ионов, затем высушивают. Наличие  $\text{Cl}$  проверяют нитратом серебра.

**Приготовление универсального катализатора.** Взвешенные в нужном соотношении составные части катализатора растирают, перемешивают, добавляют немного воды. Смесь прокаливают 1 час при  $700^\circ\text{C}$ . Перед употреблением небольшие порции катализатора выдерживаются при  $300^\circ\text{C}$  в течение 3-4-х часов.



## 4.2 ПОДГОТОВКА АППАРАТУРЫ К АНАЛИЗУ

Аппаратура состоит из трех основных частей: системы подачи  $\text{CO}_2$ , трубки для сжигания и азотометра (рис.1).

**4.2.1 Система для подачи углекислого газа.** Источником получения  $\text{CO}_2$  служит «сухой лед». Его мелко дробят и помещают в баллон (1), давление  $\text{CO}_2$  в котором не более 5-60 атмосфер. Баллон (1) снабжен запирающим вентилем тонкой регулировки скорости газа (2). Трехходовой кран (3), включенный между вентилем и трубкой для сжигания служит для регулирования скорости газа. Рабочую скорость газа устанавливают с помощью пенного расходомера и секундомера.

**4.2.2 Система сжигания.** Это кварцевая трубка (4) с боковым отводом, трубчатые печи для нагревания (13-15) и ЛАТРы, с помощью которых регулируются температура печей.

Наполнение трубки для сжигания ОС. В конец трубки вставляют асбестовую прокладку толщиной 3-4 мм (16), затем насыпают слой в 6-7 см проволокообразной  $\text{CuO}$  (8), снова асбестовую прокладку (16), слой 8-10 см восстановленной меди (7), снова асбестовую прокладку (16) и слой 6-7 см  $\text{CuO}$  (6). Все это закрепляют асбестовой прокладкой (16). Ближайший к азотометру (10) слой  $\text{CuO}$  (8) должен быть вне зоны неподвижной печи (15), нагревающей постоянное наполнение (6, 7).

Внесение навески проводят, не отсоединяя трубки от источника  $\text{CO}_2$  (1). Азотометр (10) присоединяют к суженному концу трубки с постоянным наполнением (4) встык при помощи резиновой трубки.

**4.2.3 Трубчатые печи.** Нагревание кварцевой трубки происходит с помощью 3-х печей. Малая печь (13) служит для сжигания исследуемых веществ. Температура зоны сжигания 950-1000°C.

Большая и малая неподвижные печи (14, 15) служат для поддержания постоянной температуры в зоне доокисления продуктов сжигания и восстановления окислов азота. Температура печей 650-700°C.

Печи перед использованием калибруют с помощью термопары и вольтметра.

### 4.3 АЗОТОМЕТР (10)

**4.3.1 Калибрование азотомера.** Применяют азотометр с ценой деления 0.01 мл. Измерения проводят с помощью лупы. К каждому азотометру прилагается таблица поправок на его показания. При отсутствии таблицы проводят калибровку в соответствии с [1, с. 79-81].

**4.3.2 Подготовка азотомера к работе.** Верхний кран воронки азотомера (11) и кран с нарезкой (9) смазывают вакуумной силиконовой смазкой. Смазка не должна попадать в отверстие кранов. Краны после смазывания должны быть прозрачными.

Азотометр (10) через грушу (12) наполняют ртутью так, чтобы мениск ее был на 0.5-0.6 см выше нижней трубки. Затем в азотометр вводят 50% раствор гидроксида калия. Для этого наливают в грушу столько раствора, чтобы при поднимании груши вверх азотометр мог им заполниться, а груша еще осталась бы заполненной на 1/3 объема. Грушу закрывают резиновой пробкой и помещают в малое кольцо штатива. Азотометр готов к работе.

### 4.4 ПРОВЕРКА ТРУБКИ ДЛЯ СОЖЖЕНИЯ НА ГЕРМЕТИЧНОСТЬ

Открывают вентиль тонкой регулировки (2) и трехходовой кран (3) для подачи  $\text{CO}_2$ . Газ по шлангу поступает в стаканчик с водой. Присоединяют к трубке (4) азотометр (10) и пускают газ в трубку поворотом крана (3). Поворачивают кран (3) плавно, чтобы исключить попадание воды в трубку. Регулируют количество поступающего в азотометр газа краном (3) таким образом, чтобы ртуть не разбрызгивалась и не дробилась. Пропускают  $\text{CO}_2$  (12-15 минут) до помутнения стенок широкой части азотомера. Затем прекращают доступ газа в азотометр поворотом крана с нарезкой (9). Поднимают щелочь в азотометре до середины воронки, открывая верхний кран азотомера (11) и поднимая вверх грушу (12).

Кран азотомера закрывают, грушу ставят на стол, осторожно открывая кран (9), обеспечивают доступ  $\text{CO}_2$  в азотомер (10).

При наличии микро пузырьков надвигают на трубку горелку (13), прекращают поступление газа в трубку поворотом крана (3) (направить поток газа в стаканчик с водой). В течение 10 минут прокаливают трубку, постепенно продвигая горелку (13) от неподвижной электропечи (14) к отводу трубки и обратно. Далее открывают кран (3), подают ток  $\text{CO}_2$  в трубку, открывая кран (9), наблюдают за пузырьками газа в азотомере. Наличие микро пузырьков свидетельствует о герметичности трубки.

#### 4.5 ПОДГОТОВКА УСТАНОВКИ К РАБОТЕ

Перед началом рабочего дня установку продувают током  $\text{CO}_2$  в течение 15 минут. Для этого открывают краны (2, 3) для подачи  $\text{CO}_2$ , присоединяют трубку к азотомеру и пускают газ в азотомер, оценивая первоначальный размер пузырьков. Затем отсоединяют трубку для сжигания (4) от азотомера и продувают ее на атмосферу.

### 5 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

#### 5.1 ВЗЯТИЕ НАВЕСКИ

Величины навесок в зависимости от массовой доли азота в ОС приведены в табл. 2.

5.1.1 Навески твердых веществ, мазей, воска, нелетучих жидкостей, густых, липких и полутвердых веществ взвешивают в кварцевых стаканчиках диаметром 7 мм, длиной 90 мм, с толщиной стенок 1 мм (5, рис. 1). Твердые вещества вносят в стаканчик микрошпателем, мазеобразные при помощи тонкой стеклянной палочки. Неустойчивые и гигроскопичные твердые вещества берут в такие же кварцевые стаканчики, но с притертыми пробками. Навеску засыпают универсальным катализатором (0.5 см) и далее 2 см  $\text{CuO}$  (2).

5.1.2 Навески летучих жидких соединений берут в кварцевые капилляры, изготовленные из стекла ТУ - К, имеющиеся в комплекте оборудования установки. Нагревают расширенную часть капилляра и опускают его кончик в жидкость. По мере охлаждения жидкость заполняет капилляр. Жидкость с внешних стенок капилляра снимают фланелью. Конец капилляра запаивают в пламени спиртовки. После взвешивания капилляр помещают в стаканчик, заполненный на 1/3 катализатором. Давлением руки обламывают конец капилляра о дно стаканчика и помещают стаканчик в трубку для сжигания, направив открытый конец капилляра против тока  $\text{CO}_2$ .

## 5.2 ВЫТЕСНЕНИЕ ВОЗДУХА ИЗ СИСТЕМЫ

Кварцевый стаканчик с навеской (5, рис. 1) помещают в холодную трубку для сжигания (4) при закрытом кране (9) на расстоянии 50-60 мм от постоянного наполнения. Закрывают пробку (17), отсоединяют азотомер (10) вместе с краном (9) и продувают трубку  $\text{CO}_2$  (20-30 мл/мин) 8-10 мин на атмосферу и 4-5 мин с присоединенным азотомером (10) при открытом его верхнем кране (11) и опущенной до уровня стола груше (12). Затем переключают трехходовой кран (3) на атмосферу и уменьшают скорость  $\text{CO}_2$ . Закрывают кран (9), поднимают грушу (12), наполняют азотомер (10) щелочью до половины воронки, закрывают верхний кран (11) и опускают грушу (12) на стол.

Надвигают на трубку (4) заранее нагретые до рабочей температуры печи (13, 14, 15). Слой восстановленной меди (7) должен находиться в середине плато печи (15), а конец трубки – выдаваться из печи (15) на 20-30 мм. Открывают кран (9). После прекращения быстрого выделения пузырьков газа в азотомере (10) и появления микро пузырьков (сохраняют постоянный размер, поднимаются по середине градуировочной части и не блестят) закрывают кран (9), поднимают грушу (12), открывают верхний кран (11) азотомера (10) и выпускают собравшуюся около него пену в воронку со щелочью. Затем

закрывают кран (11) воронки, опускают грушу (12), открывают кран (9) и приступают к сожжению навески.

### 5.3 СОЖЖЕНИЕ

Печь (13) продвигают к стаканчику с навеской (5) со скоростью 1-2 см/мин. Выделение пузырьков начинается через 5-6 мин после начала сожжения. При этом положение печи таково, что 5-6 см слоя окислителя уже нагрето до рабочей температуры. Пузырьки в азотометре (10) должны подниматься равномерно, цепочкой. При быстром ходе разложения печь (13) немного отодвигают назад и выжидают, пока выделение газа замедлится. Затем печь (13) снова продвигают вперед в течение 5-6 мин, пока дно контейнера не окажется в ее центре. Если в этом положении в течение 1-2 мин пузырьки не выделяются, сожжение окончено. Быстро продвигают печь (13) в обратном направлении до смыкания с печью (14), закрывают кран (9), снимают все печи с трубки, устанавливают вентилем точной регулировки (2) нужную скорость  $\text{CO}_2$  по поступлению пузырьков в воду, пускают ток  $\text{CO}_2$  в трубку и полностью открывают кран (9). Вытеснение продолжается 3-5 мин. Уменьшают с помощью крана (9) ток газа, поступающего в азотометр, в течение последующих 3-5 мин определяют момент появления микро пузырьков. Заканчивают вытеснение.

Краны (9) и (3) закрывают, отсоединяют азотометр (10), разбивают пену постукиванием по резиновой трубке, соединяющей грушу (12) с азотометром (10) и поднимают грушу (12) выше уровня щелочи в азотометре (10). Через 10 мин отсчитывают объем азота при равных уровнях щелочи в груше и азотометре.

## 6 ВЫЧИСЛЕНИЕ И ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

6.1 Измеряют объем азота по шкале азотометра ( $V$ , мл).

6.2 Измеряют барометрическое давление ( $P$ , мм.рт.ст.).

6.3 Определяют температуру щелочи в воронке азотомера ( $t$ , °C).

6.4 Вычисляют массовую долю азота ( $N\%$ ) по формуле

$$N\% = \frac{d \cdot (V_0 - V_1)}{g} \cdot 100\% \quad (1)$$

где  $d$  – плотность азота (табл. 3) при данной температуре ( $t$ , °C) и данном исправленном давлении ( $P_1$ , мм рт. ст.), мг/мл;

$V_0$  – объем азота по азотометру, мл;

$V_1$  – поправка к измеренному объему азота, мл,

$V_1 = V_{\text{хол}} + V_{\text{пш}} + V_{\text{КОН}}$ ;

$V_{\text{хол}}$  – результат «холостого» опыта (объем, определенный сжиганием ОС, не содержащего азот), мл;

$V_{\text{пш}}$  – поправка на погрешность шкалы, установленная при калибровании азотомера, мл;

$V_{\text{КОН}}$  – эмпирическая поправка на уменьшение объема вследствие прилипания раствора щелочи к стенкам градуировочной части азотомера, равная 0.6% ( $0.006 \cdot V_0$ ) от измеренного объема, мл;

$G$  – навеска, мг;

$P$  – атмосферное давление по барометру, мм.рт.ст.;

$P_1$  – исправленное атмосферное давление по барометру, мм.рт.ст.

$P_1 = P - t^\circ/8 - B$

где  $t^\circ/8$  – поправка на расширение ртутного столба, ( $t$  – температура раствора щелочи);

$B$  – поправка на давление насыщенных паров воды над 50%-ным раствором гидроксида калия (табл. 4), мм.рт.ст.

**Пример расчета массовой доли азота в ацетанилиде ( $N_T\% = 10.36$ ).**

$g = 5.874$  мг;

$V = 0.551$  мл;

$t = 23^\circ\text{C}$ ;

$$P = 759.0 \text{ мм.рт.ст.};$$

$$P_1 = 759.0 - 23/8 - 12.9 = 743.22 \text{ мм рт. ст.};$$

$$V_{\text{хол}} = 0.008 \text{ мл};$$

$$V_{\text{пш}} = 0 \text{ мл};$$

$$V_{\text{коп}} = 0.006 * 0.551 = 0.0033 = 0.003 \text{ мл};$$

$$V_1 = 0.008 + 0 + 0.003 = 0.011 \text{ мл};$$

$$d = 1.1275 \text{ мг/мл};$$

$$N\% = \frac{1.1275 * (0.551 - 0.011)}{5.874} * 100\% = 10.36\%$$

## 6.5 Оформление результатов анализа

6.5.1 Исходные данные, расчеты и результаты анализа заносят в рабочий журнал. За результат измерения принимают среднее арифметическое двух параллельных определений.

6.5.2 Средний результат заносят в журнал регистрации образцов и затем выписывают заказчику на специальном бланке.

6.5.3 Лабораторные журналы с исходными данными и расчетами, а также журнал регистрации образцов хранят не менее 5 лет.

## 7 ОПЕРАТИВНЫЙ ВНУТРИЛАБОРАТОРНЫЙ КОНТРОЛЬ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ МКХА

Проводят его ежедневно путем оперативного контроля точности результатов КХА по процедуре, регламентированной в методике.

**7.1 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.

### 7.2 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.

### 7.3 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).

## 8 ТРЕБОВАНИЕ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

Лица, допускаемые к выполнению измерений должны иметь квалификацию старшего лаборанта-исследователя (химика) со стажем работы не менее 1 года, инженера или научного работника.



## 9 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в рабочей комнате должны быть обеспечены следующие условия [6-7]:

Температура воздуха	20 + 5°C
Атмосферное давление	от 84.0 до 106.7 кПа от 630 до 800 мм.рт.ст.
Влажность воздуха	не более 80% при 25°C
Напряжение в сети	220 ± 10 В
Частота переменного тока	50 ± 1 Гц
Освещенность	350-400 люкс

## 10 ТРЕБОВАНИЯ К ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ

При выполнении измерений должны быть соблюдены инструкции по технике безопасности и охране труда:

- 1) – при работе в химических лабораториях;
- 3)– при работе со стеклянной химической посудой и ампулами;
- 4) – по охране труда при работе с сосудами, работающими под давлением и автоклавами;
- 7) – при работе с жидким азотом и твердой углекислотой (сухим льдом);
- 9) – по охране труда при работе со щелочью;

- 12)– при работе с минеральными кислотами;
- 15) – при работе с органическими соединениями азота;
- 31) – по охране труда при работе с ЛВЖ;
- 32) – по охране труда и технике безопасности при работе на электроустановках и электрооборудовании для персонала первой квалификационной группы;
- 35) – по охране труда при работе с приборами с ртутным заполнением;
- 37) – при работе с баллонами со сжатыми и сжиженными газами;
- 40) – по пожарной безопасности;
- 41) – по охране труда при работе с водородом.

Инструкции утверждены зам. директора по науке, постановлением профсоюзного комитета и согласованы с инженером по ОТ и ТБ ИОС УрО РАН.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Климова Р.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1967. – С. 117 – 119.
2. Гельман Н.Э., Терентьева Н.А., Шанина Г.М., Кипаренко Л.М., Резл В. Методы количественного органического элементного микроанализа. М.: Химия, 1987. – С. 27-125.
3. Новиков Н.И., Панюкова М.А. Практическое руководство по анализу органических соединений. – Свердловск: Изд. УрГУ. 1972. – С. 51-91.
4. Фаворская И.А., Арцыбашева, Лукина. Быстрый каталитический микрометод определения углерода и водорода. Вестник ленинградского университета, сер.хим. и физ. 1965. – вып. 1, N1. – С. 137 – 140.
5. ГОСТ Р 8.536-96. ГСИ. Методики измерений.
6. Панева В.И. Разработка и аттестация методик количественного анализа проб веществ и материалов. М. Изд-во машиностроение, 1987, С. 45.
7. ГОСТ 8.207-76 ГСИ. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения.
8. Семенко Н.Г., Панева В.И., Лахов В.М. Стандартные образцы в системе обеспечения единства измерений.: Изд-во стандартов, 1990.
9. ГОСТ 8.508-84. Метрологические характеристики средств измерений и точностные характеристики средств автоматизации ГСП. Общие методы оценки и контроля.
10. ГОСТ 12.1.005-88. Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.
11. СНиП 11-4-79. Естественное и искусственное освещение.

Таблица 2. Рекомендуемые массы навесок ОС и соответствующие им объемы азота.

N ОС	C <sub>T</sub> , %	C <sub>э</sub> , %	m, мг	V, см <sup>3</sup>	Δ <sub>нсп</sub> , %
0	2.50		10.000	0.550	0.02
1	5.50	5.53	7.574	0.382	0.07
2	7.82	7.93	7.270	0.538	0.08
3	10.36	10.39	6.780	0.639	0.08
4	16.27	16.27	4.356	0.666	0.12
5	20.28	20.31	3.981	0.720	0.14
6	27.44	27.47	3.400	0.875	0.16
7	35.38	35.42	3.428	1.091	0.16
8	41.48	41.49	3.244	1.245	0.17
9	54.37	54.38	2.135	1.110	0.25
10	69.12	69.13	2.046	1.316	0.26
11	79.98	80.02	1.882	1.412	0.29

Таблица 4. Поправка (В) на давление насыщенных паров воды над 50%-ным раствором гидроксида калия.

Температура, ° C	15	16	17	18	19	20	21
В, мм рт. ст.	7.8	8.4	8.9	9.5	10.1	10.8	11.4
Температура, ° C	22	23	24	25	26	27	28
В, мм рт. ст.	12.2	12.9	13.7	14.6	15.4	16.2	17.0

Примечание: Исправленное атмосферное давление

$$P_1 = P - t / 8 - B, \text{ (мм рт. ст.)},$$

где  $t / 8$  – поправка для показаний барометра (Р, мм рт. ст.) к ОС.

## Отчет о научно-исследовательской работе

### Аттестация методики количественного химического анализа МКХА 16358-16-96 «Определение массовой доли азота в органических соединениях волунометрическим методом Дюма-Прегля-Коршун»

#### Цель работы:

- подтверждение правильности алгоритма выполнения анализа, назначения МКХА и выдача заключения о возможности использования МКХА 16358-16-96 “Определение массовой доли азота в органических соединениях волунометрическим методом Дюма-Прегля-Коршун” в качестве рабочей методики;
- нахождение приписных метрологических характеристик методики;
- установление норм погрешности для оперативного контроля.
- 

#### СОДЕРЖАНИЕ

	Введение .....	6
1	Метрологические характеристики МКХА .....	6
2	Методы исследований .....	6
3	Операции исследований .....	7
4	Оценивание метрологических характеристик МКХА .....	7
4.1	Оценка случайной составляющей погрешности МКХА .....	7
4.1.1	Оценка показателя сходимости измерений .....	8
4.1.2	Оценка показателя воспроизводимости измерений .....	9
4.2	Оценка систематической составляющей погрешности МКХА .....	10
4.2.1	Оценка неисклученной систематической составляющей .....	10

погрешности измерений .....	
4.2.2 Оценка систематической составляющей погрешности измерения СО .....	11
4.2.3 Систематическая составляющая погрешности (показатель точности) .....	11
4.3 Оценка погрешности результата анализа .....	13
4.4 Внутрिलाбораторный оперативный контроль .....	15
4.4.1 Норматив оперативного контроля сходимости измерений .....	15
4.4.2 Норматив оперативного контроля воспроизводимости измерений .....	15
4.4.3 Норматив оперативного контроля точности .....	16
5 Выводы .....	17
Список использованных источников .....	18
Приложение А Таблицы экспериментальных данных .....	19
Приложение Б Определение вида распределения случайной составляющей погрешности по ГОСТ 8.207 – 76. Проверка экспериментальных данных на «грубые» промахи .....	23
Приложение В Калибрование микроазотометра .....	31

## ВВЕДЕНИЕ

### Назначение методики

Определение массовой доли азота (N, %) в органических соединениях (ОС).  
 Диапазон определяемых содержаний: 2.5-80 % азота в ОС.

### **Общие данные об аттестуемой методике**

- методику используют в ИОС УрО РАН в группе элементного анализа и спектроскопии;
- прибор для микроопределения азота изготавливают на заводе «Лаборприбор» (г. Клин, Московской обл.) ТУ-25-11-10 / 33-75.

### **Сущность методики [1-3]**

Метод основан на измерении выделившегося азота при высокотемпературном окислении навески ОС и последующем восстановлении окислов азота.

### **1 МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МКХА [4-7]**

Метрологические характеристики МКХА при доверительной вероятности  $P = 0.95$ ), массовая доля, %:

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

$D$  – 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.);

$K$  – норматив контроля правильности измерений (допускаемое расхождение результата анализа СО и его теоретического значения);

$\Delta$  – погрешность анализа.

### **2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ**

Для установления метрологических характеристик методики количественного химического анализа (МКХА) применен метод расчета показателей точности и нормативов контроля точности по установленным значениям характеристик



случайной и систематической составляющих погрешности при проведении активного внутрилабораторного эксперимента с использованием зарубежных СО (табл. 1, соедин. 2-5) и индивидуальных ОС (табл. 1, соедин. 1, 6-11), синтезированных в ИОС УрО РАН. Зарубежные СО входят в состав комплектного оборудования импортируемых средств измерений (автоматические анализаторы элементного состава С, Н, N) фирм: Хьюлетт Паккард (США), Ково (ЧССР), Карло Эрба Струментационе (Италия). Экспериментальные данные по определению азота в ОС приведены в приложении А.

### 3 ОПЕРАЦИИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для оценки метрологических характеристик МКХА и оперативного контроля точности результатов измерений были выбраны СО и индивидуальные ОС, отвечающие следующим требованиям:

- состав образцов должен соответствовать области применения МКХА;
- измеряемое содержание компонента в образцах должно охватывать весь диапазон измерений;
- СО и индивидуальные ОС не должны содержать компоненты, которые могут влиять на точность результатов измерений (или содержание их не должно приводить к значимым погрешностям результатов измерений);
- значение измеряемого содержания азота в испытуемых пробах и аттестованное значение содержания азота в СО не должно различаться более чем в 2.5 раза.

Сведения о СО и индивидуальных ОС, которые были использованы для аттестации приведены в табл. 1.

### 4 ОЦЕНИВАНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Оценивание метрологических характеристик провели на основе воспроизведения определения массовой доли (%) азота в ОС.

Для установления метрологических характеристик применили метод расчета показателей точности и нормативов контроля точности по рассчитанным значениям характеристик случайной и систематической погрешности при наборе статистических данных.

Для этого был проведен внутрилабораторный активный эксперимент согласно алгоритму измерений МКХА с последующей статистической обработкой результатов с целью установления показателя сходимости, воспроизводимости и правильности.

В результате эксперимента получили серию из  $L$  измерений для  $M$  образцов ОС по  $N$  параллельных определений в каждом измерении ( $N = 2$ ,  $L = 8$ ,  $M = 11$ ).

Для определения метрологических характеристик использовали ОС, удовлетворяющие требованиям, описанным в п. 3.

СО (табл. 1, соедин. 2-5, 8), которые имеются в институте не охватывают весь рабочий диапазон содержаний по азоту. Поэтому, для расширения аттестованного интервала применили стандартные образцы предприятия (СОП). Это пять ОС, синтезированных в лабораториях ИОС УрО РАН. Их индивидуальность подтверждена температурами плавления, данными элементного анализа, ИК- и ЯМР- спектроскопии.

Все экспериментальные и расчетные данные представлены в табл. 2 и приложении А.

#### 4.1 ОЦЕНКА СЛУЧАЙНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ПОГРЕШНОСТИ МКХА

Экспериментальные данные подвергли статистическому анализу с целью исключения «грубых промахов» по критерию Грэббса и доказательства гипотезы о нормальном распределении экспериментальных данных согласно ГОСТ 8.207-76. В приложении Б приведены в качестве примера распечатки проверки гипотезы о нормальности распределения экспериментальных данных

для ОС 1, 3 и 11 при  $L = 16$ . Расчеты показали, что «промахов» нет, и все выборки подчиняются нормальному закону распределения.

#### 4.1.1 Оценка показателя сходимости измерений

Для каждого образца  $M$  нашли среднее арифметическое для параллельных определений ( $N = 2$ )

$$\bar{X} = \frac{\sum_{n=1}^N X_{m \ln}}{N}$$

Определили среднее квадратическое отклонение (СКО) результатов параллельных определений [5]

$$S_{cx \text{ ml}} = \frac{\sum_{n=1}^N (\bar{X}_{m \ln} - X_{ml})^2}{N - 1}$$

В случае, когда  $N$  мало (в нашем случае  $N = 2$ ) эта формула теряет смысл, и СКО сходимости находят по теории размаха [8] по формуле

$$S_{cx \text{ ml}} = \frac{X_{\max \text{ mln}} - X_{\min \text{ mln}}}{Y_n}$$

$Y_n$

где  $Y_n$  – коэффициент, зависящий от числа параллельных определений (табличные данные);

$(X_{\max \text{ mln}} - X_{\min \text{ mln}})$  – размах результатов параллельных определений  $n$ -того измерения.

В нашем случае  $Y_n = 1.128$

Провели проверку гипотезы об однородности вычисленных дисперсий  $S_{ml}$  для каждого из  $L$  серий, т. е. гипотезы о равенстве дисперсий. Учитывая, что количество параллельных определений неизменно, для проверки гипотезы об однородности применили критерий Кохрена [5]. Для этого  $S_{cx}$  вычисленного

по размаху двух параллельных определений возвели в квадрат  $S^2_{cx}$ . Получили для каждого вещества восемь значений ( $L=8$ ), из которых выбирали  $S^2_{cx \max}$  и вычисляли по формуле число Кохрена

$$S^2_{cx \max}$$

$$G_{m \max} = \frac{\sum_{l=1}^L S^2_{cx \max}}{\sum_{l=1}^L S^2_{cx \min}}$$

$$L$$

$$\sum S^2_{cx \min}$$

$$l=1$$

$G_{m \max}$  (число Кохрена) сравнили с табличным значением  $G$  (критическая точка распределения Кохрена при  $P=0.95$ ) при  $f=K \cdot L$ . В нашем случае при  $K=1$ ,  $f=L$ ,  $f=8$ , а  $\nu = N-1=2-1=1$ ,  $G_{\text{табл}} = 0.6798$ . Все полученные  $G_{\max} < G_{\text{табл}}$ . Результаты расчетов показали, что все значения  $S_{cx \min}$  однородны.

По признанным однородным дисперсиям рассчитали СКО, характеризующее групповую сходимость всех полученных результатов параллельных определений для каждой серии по формуле [5]

$$L$$

$$\sum S^2_{cx \min}$$

$$—$$

$$l=1$$

$$S_{cx \min} = \frac{\sum_{l=1}^L S^2_{cx \min}}{L}$$

$$L$$

Результаты определения СКО сходимости представлены в табл. 2.

Для расчета СКО сходимости для всего аттестуемого диапазона МКХА провели проверку гипотезы об однородности вычисленных дисперсий  $S_{cx \min}$ , т. е. гипотезы об однородности дисперсий. Учитывая, что количество параллельных определений и серий неизменно (2 и 8 соответственно), для проверки гипотезы об однородности применили критерий Кохрена [5].

По признанным однородным дисперсиям рассчитали СКО, характеризующее внутрिलाбораторную сходимость всех полученных результатов параллельных определений для М образцов по формуле

$$S_{cx} = \sqrt{\frac{\sum_{m=1}^M S^2_{cx\ m}}{M}} = 0.146$$

#### 4.1.2 Оценка показателя воспроизводимости измерений

Для оценивания показателя воспроизводимости нашли среднее значение результатов анализа для каждого образца (табл. 2)

$$X_m = \frac{\sum_{l=1}^L X_{ml}}{L}$$

Затем рассчитали СКО воспроизводимости результатов анализа

$$S_{в\ m} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (X_{ml} - X_m)^2}{L-1}}$$

Для расчета СКО воспроизводимости для всех образцов провели проверку гипотезы об однородности вычисленных дисперсий по критерию Кохрена при f

$=11$  и  $\nu = 7$   $G_{\text{табл}} = 0.2483$ , а вычисленное значение  $G_{\text{max}} = 0.1994$ , т. е. неравенство  $G_{\text{max}} < G_{\text{табл}}$  сохраняется.

СКО воспроизводимости для всех веществ считали по формуле

$$S_{\text{в}} = \frac{\sum_{m=1}^M S^2_{\text{в } m}}{M} = 0.138$$

М

Показатель воспроизводимости измерений, выполняемых по МКХА, рассчитали по формуле

$$S_{\Delta m} = \frac{S^2_{\text{сх } m}}{N} + S^2_{\text{в } m}$$

где  $S_{\Delta m}$  - показатель воспроизводимости является случайной составляющей погрешности для каждого образца (табл. 2).

Для установления показателя воспроизводимости измерений для всей области применения МКХА проверили гипотезу о постоянстве показателей воспроизводимости во всем диапазоне измеряемых содержаний, используя критерий Кохрена. Полученные дисперсии однородны. Сделали заключение, что случайная составляющая погрешности измерений не зависит от измеряемого содержания компонента, и установили одно значение показателя воспроизводимости измерений для всего диапазона измеряемых содержаний для азота (табл. 2)

М

$$\sum S^2 \Delta m$$

$$S \Delta = \frac{\sum_{m=1}^n S^2 \Delta m}{M} = 0.172$$

M

## 4.2 ОЦЕНКА СИСТЕМАТИЧЕСКОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ПОГРЕШНОСТИ МКХА

### 4.2.1 Оценка неисключенной систематической составляющей погрешности измерений

Значение  $\Delta$  НСП находили при использовании формул для экспериментального значения массовой доли азота (X %) в ОС [10]

Формула расчета массовой доли азота в ОС

$$d * (0.994 * V_0 - V_{\text{хол}}) * 100 \%$$

$$X = \frac{\text{результат}}{m_{\text{к+н}} - m_{\text{к}}}$$

$$m_{\text{к+н}} - m_{\text{к}}$$

где X – экспериментальное значение массовой доли азота в ОС, %;

d – плотность азота при нормальных условиях, мг / см<sup>3</sup>;

V<sub>0</sub> – объем азота по азотомеру, см<sup>3</sup>;

V<sub>хол</sub> – результат холостого опыта (объем, определенный сожжением ОС, не содержащего азот), см<sup>3</sup>;

m<sub>к+н</sub> – масса контейнера и масса навески ОС, мг;

m<sub>к</sub> – масса контейнера для ОС, мг.

0.994 – эмпирическая поправка на уменьшение объема азота вследствие прилипания раствора щелочи к стенкам градуировочной части азотометра.

Значение  $\Delta_{\text{нсп}}$  рассчитывают по формуле

$$\Delta_{\text{нсп}} = X * \frac{2 * \Delta^2 m}{(m_{\text{к+н}} - m_{\text{к}})^2} + \frac{\Delta^2 V}{(V_0 - V_{\text{хол}} / 0.994)^2}$$

где  $\Delta m$  – погрешность весов, мг;

$\Delta V$  – погрешность шкалы азотомера, см<sup>3</sup>.

Погрешность весов определили по результатам метрологической поверки весов. Для нониусной шкалы, при взвешивании до 20 мг она составляет  $\Delta m = 0.001$  мг. Погрешность шкалы азотомера рассчитывали как  $\frac{1}{2}$  цены деления шкалы азотомера (0.01 см<sup>3</sup>).

Объем выделившегося азота не может быть больше рабочего объема азотомера (1.5 см<sup>3</sup>). Поэтому, учитывая содержание азота в ОС, варьировали величину навески таким образом, чтобы объем азота был меньше 1.5 см<sup>3</sup>.

Для всего диапазона содержания азота (2.5 – 80 %) массу навески можно варьировать в интервале (1.2 – 10.0 мг).

Экспериментальным путем были найдены рабочие значения массы навески и объема выделившегося азота при разных содержаниях азота в ОС. Для каждого сочетания  $X$  (%),  $m$  и  $V$ , были вычислены значения  $\Delta_{\text{нсп}}$ .

В таблице 3 приведены их значения.

Пример расчета  $\Delta_{\text{нсп}}$

$$X = 5.50 \%$$

$$m = 7.574 \text{ мг}$$

$$V = 0.382 \text{ см}^3$$

$$V_x = 0.01 \text{ см}^3$$

$$\Delta_{\text{нсп}} = 5.50 * \frac{2 * 0.001^2}{7.574^2} + \frac{0.005^2}{(0.382 - 0.01 / 0.994)^2} =$$



$$= 5.50 * \sqrt{3.49 * 10^{-2} + 6.72 * 10^{-2}} = 5.50 * 8.2 * 10^{-2} = 0.0451$$

При анализе расчетов видно, что  $\Delta m / m$  незначима на фоне  $\Delta V / V$ , следовательно, основной вклад в  $\Delta n_{\text{сп}}$  вносит погрешность азотометра.

В таблице 4 приведены рекомендуемые оптимальные массы навесок ОС, соответствующие им объемы азота и рассчитанные значения  $\Delta n_{\text{сп}}$ . Для экспериментальной работы можно выбрать навески ОС, соответствующие минимальному значению  $\Delta n_{\text{сп}}$ , которые

Таблица 3. Значение  $\Delta n_{\text{сп}}$  при варьировании  $C_{\text{т}}$ ,  $m$ ,  $V$  (по реальным пробам ОС).

N	$C_{\text{т}}$ , %	$C_{\text{э}}$ , %	$m$ , мг	$V$ , см <sup>3</sup>	$\Delta n_{\text{сп}}$ , %
1	5.50	5.53	4.835	0.258	0.11
			7.574	0.382	0.07
			14.053	0.714	0.04
2	7.82	7.93	3.995	0.315	0.13
			5.261	0.395	0.10
			7.270	0.538	0.08
3	10.36	10.39	6.780	0.639	0.08
			7.963	0.786	0.07
			11.239	1.041	0.05
4	16.27	16.27	2.200	0.345	0.24
			4.356	0.666	0.12
			6.101	0.900	0.09
5	20.28	20.31	2.064	0.385	0.27
			3.981	0.720	0.14
			6.929	1.243	0.08
6	27.44	27.47	1.438	0.369	0.38
			2.900	0.729	0.19

			3.400	0.875	0.16
			1.357	0.443	0.41
7	35.38	35.42	2.045	0.671	0.27
			3.428	1.091	0.16
			1.094	0.421	0.50
8	41.48	41.49	1.906	0.735	0.29
			3.244	1.245	0.18
			1.304	0.680	0.41
9	54.37	54.38	1.436	0.725	0.38
			2.135	1.110	0.25
			1.058	0.694	0.51
10	69.12	69.13	1.674	1.066	0.33
			2.046	1.136	0.26
			1.316	0.965	0.42
11	79.98	80.02	1.882	1.412	0.29
			0.992	0.734	0.55

приведены в табл. 4. Анализируя эти данные, все ОС можно разделить на три группы (табл. 5).

#### 4.2.2 Оценка систематической составляющей погрешности измерения СО

Систематическую составляющую погрешности воспроизведения теоретического значения массовой доли азота в ОС вычисляют по формуле

=

$$\Delta c_m = | X_m - C_{Tm} |$$

где  $\Delta_{cm}$  – систематическая составляющая погрешности измерения  $CO$ , % ;

=

$X_m$  - среднее арифметическое результатов измерений , %;

$C_{tm}$  – теоретическое содержание азота в  $CO$  и образцах для аттестации, % .

#### 4.2.3 Систематическая составляющая погрешности (показатель точности)

Суммарное значение систематической составляющей погрешности рассчитывают по формуле

---


$$\Delta_{c'm} = 1.1 * \sqrt{\Delta_{cm}^2 + \Delta_{нсп\ m}^2}$$

где  $\Delta_{c'm}$  – результирующее значение систематической составляющей погрешности измерения  $CO$ , %.

Рассчитанные значения  $\Delta_{c'm}$  приведены в табл. 2. Анализ  $\Delta_{cm}$  и  $\Delta_{нсп\ m}$  показал, что при  $C_t < 15\%$  их значения соизмеримы, и  $\Delta_{c'm}$  определяли по формуле. При  $C_t > 15\%$   $\Delta_{cm}$  незначима на фоне  $\Delta_{нсп\ m}$ , поэтому  $\Delta_{c'm} = \Delta_{нсп\ m}$ .

#### 4.3 ОЦЕНКА ПОГРЕШНОСТИ РЕЗУЛЬТАТА АНАЛИЗА

Для расчета погрешности результата анализа оценили соотношение между систематической составляющей погрешности и случайной составляющей погрешности согласно ГОСТ 8.207-76 (табл. 2).

$$\Delta_{c'm}$$

Если -----  $< 0.8$ , то систематическая составляющая погрешности

$$S \Delta m$$

по сравнению со случайной пренебрежимо мала. Тогда погрешность результата анализа рассчитывается по формуле

$$\Delta m = 2 * S \Delta m$$

Таблица 4. Рекомендуемые массы навесок ОС и соответствующие им объемы азота.

N ОС	C <sub>T</sub> , %	C <sub>э</sub> , %	m, мг	V, см <sup>3</sup>	Δ <sub>нсп</sub> , %
0	2.50		10.000	0.550	0.02
1	5.50	5.53	7.574	0.382	0.07
2	7.82	7.93	7.270	0.538	0.08
3	10.36	10.39	6.780	0.639	0.08
4	16.27	16.27	4.356	0.666	0.12
5	20.28	20.31	3.981	0.720	0.14
6	27.44	27.47	3.400	0.875	0.16
7	35.38	35.42	3.428	1.091	0.16
8	41.48	41.49	3.244	1.245	0.17
9	54.37	54.38	2.135	1.110	0.25
10	69.12	69.13	2.046	1.316	0.26
11	79.98	80.02	1.882	1.412	0.29

Таблица 5. Значения Δ<sub>нсп</sub> при различных содержаниях азота.

массовая доля, %		
N п/п	Интервал содержаний	Δ <sub>нсп</sub>
1	от 0 до 15	от 0.07 до 0.10
2	от 15 до 50	от 0.12 до 0.20
3	от 50 и выше	от 0.20 до 0.30

В нашем случае это справедливо для ОС 1 – 4 (табл. 2).

$$\Delta c'm$$

Если  $0.8 \leq \text{-----} \leq 8$ , то погрешность результата анализа МКХА

$$S \Delta m$$

находят путем построения композиции случайной и систематической погрешности по формуле

$$\Delta m = k_m * S \sum m ;$$

$$k_m = \frac{t * S \Delta m + \Delta c'm}{S \Delta m + \Delta c'm / \sqrt{3}} ; \quad S \sum m = \frac{\Delta c'm}{3} + S^2 \Delta m ;$$

где  $k_m$  – коэффициент, зависящий от соотношения случайной и систематической составляющих погрешности, % ;

$S \sum m$  – оценка суммарного среднего квадратического отклонения результата измерения, %;

$\Delta c'm$  – суммарное значение систематической составляющей погрешности, %;

$t$  – коэффициент Стьюдента, зависящий от  $P=0.95$  и числа серий измерений ( $t = 1.96$ );

$S \Delta m$  - случайная составляющая погрешности, %;

$\sqrt{3}$  – коэффициент равномерного распределения систематической составляющей погрешности.

В нашем случае путем построения композиции находили погрешность для ОС 5 – 11.

$$\Delta c'm$$

Если  $\frac{\Delta c'm}{S \Delta m} \geq 8$ , то в погрешность результата анализа

$$S \Delta m$$

МКХА основной вклад вносит систематическая составляющая погрешности

$$\Delta m = \Delta c'm$$

Результаты расчетов приведены в таблице 2.

Значения  $\Delta m$  для всех ОС однородны по Кохрену. По признанным однородным погрешностям установили одно значение погрешности для всего диапазона измеряемых содержаний азота  $\Delta = 0.38 \%$ .

#### 4.4 ВНУТРИЛАБОРАТОРНЫЙ ОПЕРАТИВНЫЙ КОНТРОЛЬ

Контроль точности результатов измерений осуществляется на основе проверки соответствия характеристик случайной и систематической составляющих погрешности результатов анализов установленным нормативам.

При проведении оперативного контроля точности, контрольные измерения проводят в том же интервале измеряемых содержаний определяемого элемента, что и рабочие пробы по алгоритму МКХА и с установленными (приписанными) на стадии аттестации метрологическими характеристиками.

##### 4.4.1 Норматив оперативного контроля сходимости измерений

Это допускаемое расхождение результатов двух параллельных определений

$$d_2 = Q(P, N) * S_{cx} = 2.77 * S_{cx}$$

$$d_2 = Q(P, N) * S_{cx} = 2.77 * S_{cx}$$

где  $S_{cx}$  - предел возможных значений составляющих случайной погрешности измерений, варьируемых в параллельных определениях;

$Q(P, N)$  – коэффициент, зависящий от числа  $N$  параллельных определений предусмотренных МКХА и выбранной доверительной вероятности,  $Q(0.95, 2) = 2.77$ ;

$d_2$  - допускаемое расхождение результатов двух параллельных определений, массовая доля, %;

Сходимость измерений удовлетворительна, если выполняется условие

$$|X_1 - X_2| \leq d_2$$

где  $X_1, X_2$  – результаты параллельных определений, в нашем случае  $d_2 = 0.40$  (табл. 2), следовательно, должно выполняться условие

$$|X_1 - X_2| \leq 0.42$$

#### 4.4.2 Норматив оперативного контроля воспроизводимости измерений

Это допускаемое расхождение между средними результатами анализа одной пробы, полученными в различных условиях

$$D = Q(P, N') * S_{\Delta} = 2.77 * S_{\Delta}$$

где  $Q(P, N')$  – коэффициент, зависящий от числа результатов анализов  $N'$  и от доверительной вероятности  $P$ ;

$D$  – допускаемое расхождение между средними результатами анализа одной пробы, массовая доля, %.

Воспроизводимость измерений удовлетворительна, если выполняется условие

$$|X_1 - X_2| \leq D$$

где  $X_1, X_2$  – результаты анализа одной пробы, полученные в разных условиях, массовая доля, %.

В нашем случае  $D = 0.48$  (табл.2), следовательно, должно выполняться условие

$$|X_1 - X_2| \leq 0.48$$

#### 4.4.3 Норматив оперативного контроля точности

Точность результата измерений – характеристика качества измерений, отражающая близость к нулю погрешностей результата измерений.

Его принимают равным погрешности результата анализа  $K = \Delta$ , т. е. воспроизведение в СО значения массовой доли определяемого азота не должно отличаться от теоретического более чем на допускаемое значение  $K$  ( $P = 0.95$ ).

Точность контрольного измерения удовлетворительна, если выполняется условие

$$|X - C| \leq K$$

где  $K$  – допускаемое расхождение результата анализа образца для контроля и его теоретического значения;

$X$  – результат анализа СО для контроля, массовая доля, %;

$C$  – аттестованное значение определяемого компонента в образце для контроля, %.

В нашем случае  $C = C_{\text{т}}$ ,

$$|X - C_{\text{т}}| \leq 0.34$$

В табл.2, 6 приведены метрологические характеристики МКХА, в том числе погрешность результата анализа и нормативы оперативного контроля.

Таблица 6. Метрологические характеристики МКХА 16358 – 16 – 96.  
Нормативы внутрилабораторного оперативного контроля

Метрологические характеристики	в % массовой доли	
	Норматив контроля	
	Обозначение	Значение
Погрешность результата анализа	$\Delta$	0.38
Норматив контроля сходимости	$d_2$	0.40
Норматив контроля воспроизводимости	$D$	0.48
Норматив контроля точности	$K$	0.38

## 5 ВЫВОДЫ



- 5.1 Проведена аттестация методики определения массовой доли азота в ОС волюмометрическим методом Дюма – Прегля – Коршун в интервале содержаний 2.5 – 80.0 %.
- 5.2 Проведен внутрилабораторный активный эксперимент по алгоритму МКХА.
- 5.3 Подтверждена гипотеза о нормальности распределения выборок полученных результатов.
- 5.4 Показано, что при  $S_t \leq 16.27\%$  основной вклад в суммарную погрешность вносит случайная составляющая.
- 5.5 Показано, что при  $S_t > 16.27\%$  случайная составляющая погрешности соизмерима с систематической, основной вклад в которую вносит неисключенная систематическая погрешность. Суммарная погрешность при  $S_t > 16.27\%$  рассчитана как композиция случайной и систематической составляющих погрешности.
- 5.6 Рассчитана погрешность МКХА  $\Delta = 0.38\%$ .
- 5.7 Рассчитаны нормативы контроля сходимости  $d_2 = 0.40\%$ , воспроизводимости  $D = 0.48\%$  и точности  $K = 0.38\%$  измерения.
- 5.8 Выдан аттестат МКХА 16358 – 16 – 96, который внесен в ведомственный реестр методик УрО РАН.
- 5.9

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Климова Р. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1967. – с. 4 – 55
2. Гельман Н. Э., Терентьева Н. А., Шанина Г. М., Кипаренко Л. М., Резл В. Методы количественного органического элементного микроанализа. М.: Химия. 1987. – с. 27 – 125.
3. Новиков Н. И., Панюкова М. А. Практическое руководство по анализу органических соединений. Свердловск: Изд. УрГУ. 1972. – с. 51 – 91.
4. ГОСТ Р 8. 563 – 96. ГСИ. Методики выполнения измерений.

5. Панева В. И., Макулов Н. А., Короткина О. Б. Разработка и аттестация методик количественного анализа проб веществ и материалов. М.: Машиностроение, 1987. – с. 72.
6. ГОСТ 8. 207 – 76 ГСИ. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения.
7. Рабинович С. Г. Погрешности измерений. Л.: Энергия, 1976. – с.211.
8. Семенко Н. Г., Панева В. И., Лахов В. М. Стандартные образцы в системе обеспечения единства измерений. Изд – во стандартов, 1990.
9. МИ 2265 – 93. Рекомендация. Государственная система обеспечения единства измерений. Порядок допуска к применению в Российской Федерации стандартных образцов зарубежного изготовления.
10. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов анализа. Л.: Химия, 1984. – с. 167.
11. ОСТ 95 10430 – 90. Отраслевая система обеспечения единства измерений. Порядок проведения метрологической аттестации методик анализа и методик выполнения измерений свойств веществ и материалов.
12. ГОСТ 8. 508 – 84. Метрологические характеристики средств измерений и точностные характеристики средств автоматизации ГСП. Общие методы оценки и контроля.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

Экспериментальные данные по определению

азота в органических веществах

( L = 8, N = 2)

Оценка показателя сходимости

N	Стандартное	L	N			
п/п	вещество, C т , %		1	2	X ср , %	S cx
1	2	3	4	5	6	7
1	Анилид  5.50 %	1	5.25	5.41	5.33	0.1418
		2	5.32	5.41	5.37	0.0798
		3	5.38	5.56	5.47	0.1596
		4	5.45	5.61	5.53	0.1418
		5	5.54	5.63	5.59	0.0798
		6	5.56	5.66	5.61	0.0887
		7	5.59	5.69	5.64	0.0887
		8	5.63	5.75	5.69	0.1064
X ср = 5.53					S ср cx = 0.1148	
2	Фенацетин  7.82 %	1	7.59	7.75	7.67	0.1418
		2	7.65	7.90	7.78	0.2216
		3	7.79	7.92	7.86	0.1152
		4	7.82	8.02	7.92	0.1773

		5	7.87	8.08	7.98	0.1862
		6	7.96	8.12	8.04	0.1418
		7	7.97	8.17	8.07	0.1773
		8	8.06	8.16	8.11	0.0887
<hr/>						
			X $\bar{x}$ = 7.93		S $\bar{x}$ $\sigma_x$ = 0.1612	
<hr/>						
3	Ацетанилид	1	10.21	10.35	10.28	0.1241
	10.36 %	2	10.23	10.41	10.32	0.1596
		3	10.27	10.43	10.35	0.1418
		4	10.31	10.45	10.38	0.1241
		5	10.33	10.49	10.41	0.1418
		6	10.34	10.52	10.43	0.1596
		7	10.38	10.52	10.45	0.1241
		8	10.36	10.60	10.48	0.2128
<hr/>						
			X $\bar{x}$ = 10.39		S $\bar{x}$ $\sigma_x$ = 0.1511	
<hr/>						
4	Сульфаниламид	1	15.91	16.19	16.05	0.2482
	16.27 %	2	16.03	16.17	16.10	0.1241
		3	16.08	16.28	16.18	0.1773
		4	16.11	16.29	16.20	0.1596
		5	16.20	16.40	16.30	0.1773
		6	16.31	16.45	16.38	0.1241
		7	16.36	16.48	16.42	0.1064
		8	16.43	16.65	16.54	0.1950
<hr/>						
			X $\bar{x}$ = 16.26		S $\bar{x}$ $\sigma_x$ = 0.1696	
<hr/>						
1	2	3	4	5	6	7
<hr/>						
5	n - Нитроанилин	1	20.09	20.32	20.21	0.2039
	20.28 %	2	20.03	20.19	20.11	0.1418
		3	20.11	20.29	20.20	0.1596
		4	20.20	20.40	20.30	0.1773

		5	20.29	20.41	20.35	0.1064
		6	20.34	20.43	20.39	0.0798
		7	20.36	20.48	20.42	0.1064
		8	20.38	20.54	20.46	0.1418
<hr/>						
X cp = 20.31 S cp cx = 0.1448						
<hr/>						
6	Ацетилмочевина	1	27.21	27.48	27.35	0.2394
	27.44 %	2	27.17	27.31	27.24	0.1241
		3	27.23	27.39	27.31	0.1418
		4	27.31	27.51	27.41	0.1773
		5	27.43	27.61	27.52	0.1596
		6	27.52	27.71	27.62	0.1684
		7	27.59	27.69	27.64	0.0887
		8	27.63	27.75	27.69	0.1064
<hr/>						
X cp = 27.47 S cp cx = 0.1570						
<hr/>						
7	T – 147	1	35.13	35.29	35.21	0.1418
	35.38 %	2	35.21	35.43	35.32	0.1950
		3	35.34	35.46	35.40	0.1064
		4	35.39	35.49	35.44	0.0887
		5	35.42	35.54	35.48	0.1064
		6	35.44	35.58	35.51	0.1241
		7	35.31	35.55	35.43	0.2128
		8	35.50	35.58	35.54	0.0709
<hr/>						
X cp = 35.42 S cp cx = 0.1389						
<hr/>						
8	T – 148	1	41.27	41.39	41.33	0.1064
		2	41.31	41.45	41.38	0.1241
		3	41.36	41.51	41.44	0.1330
		4	41.39	41.53	41.46	0.1241
		5	41.42	41.62	41.52	0.1773
		6	41.47	41.63	41.55	0.1418

7	41.51	41.67	41.59	0.1418
8	41.56	41.72	41.64	0.1418

---

$X_{cp} = 41.49 \quad S_{cp\ cx} = 0.1376$

---

1	2	3	4	5	6	7
9	T – 149 54.37 %	1	54.27	54.35	54.31	0.0709
		2	54.28	54.38	54.33	0.0887
		3	54.30	54.38	54.34	0.0709
		4	54.32	54.42	54.37	0.0887
		5	54.33	54.45	54.39	0.1064
		6	54.36	54.46	54.41	0.0887
		7	54.38	54.50	54.44	0.1064
		8	54.41	54.55	54.48	0.1241

---

$X_{cp} = 54.38 \quad S_{cp\ cx} = 0.0947$

---

10	K3 – 48 69.12 %	1	68.77	68.91	68.84	0.1241
		2	68.79	68.95	68.87	0.1418
		3	68.87	69.13	69.00	0.2305
		4	69.10	69.28	69.19	0.1596
		5	69.16	69.32	69.24	0.1418
		6	69.20	69.44	69.32	0.2128
		7	69.05	69.25	69.15	0.1773
		8	69.13	69.49	69.40	0.1596

---

$X_{cp} = 69.13 \quad S_{cp\ cx} = 0.1719$

---

11	Тетразол 79.98 %	1	79.64	79.76	79.70	0.1064
		2	79.81	79.97	79.89	0.1418
		3	79.88	80.08	79.98	0.1773

4	79.90	80.12	80.01	0.1950
5	79.99	80.15	80.07	0.1418
6	80.05	80.19	80.12	0.1241
7	80.08	80.22	80.15	0.1241
8	80.14	80.26	80.20	0.1064

---

$\bar{X}_{cp} = 80.02 \quad S_{cp\ cx} = 0.1428$

---

## **Тема 5. Общие вопросы организации количественного элементного анализа органических соединений**

### **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. На схеме представлена оптимальная, эмпирически отработанная структура группы. Конфигурация кадровой расстановки отвечает проблемам анализа новых органических соединений на основе комплексного использования поставленных МКХА.

**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** обеспечен 6-ю МКХА, которые охватывают основные элементы – органогены С, Н, N, галогены F, Cl, Br, I и S. Кроме того, методом экспресс – гравиметрии можно определять из одной навески С, Н, а также металлы и неметаллы, образующие при сжигании оксиды постоянного состава (Р, 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 проведена ведомственная аттестация всех используемых МКХА по ГОСТ Р 8.563-96:

I – МКХА № 88-16358-21-00 «Определение массовой доли углерода, водорода и азота в органических соединениях на автоматическом анализаторе элементного состава, модель ЕА 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. По результатам аттестации на каждую МКХА представлен пакет документов, состоящий из: свидетельства об аттестации МКХА, описания процедуры методики (ГОСТ 8.563-96) и отчёта о НИР “Аттестация МКХА” (ГОСТ 2.105-95) .

В группе проводится разработка ГСО состава органических соединений для целей элементного анализа.

Результаты апробированы на международных конгрессах по аналитической химии и всероссийских конференциях по метрологии и аналитической химии. В настоящее время проводится работа по подготовке к аккредитации группы.

**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 10 лет мы решаем эту проблему в рамках филиала кафедры органической химии и межкафедральной специализации “Химия окружающей среды” химического факультета УрГУ. Разработана программа небольшого 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 группы. Кроме того, в группе проходят производственную практику студенты Уральского государственного колледжа им. Ползунова по специальности аналитический контроль качества химических соединений.

## **Часть 2. 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 группы 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.

Спецкурс предназначен для студентов химических, биологических, экологических и медицинских специальностей вузов, а также для специалистов повышающих квалификацию в области элементного количественного анализа органических соединений.

## Учебно-методическое обеспечени

### 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 ЕА 1106 (Италия) для определения углерода, водорода и азота в элементоорганических соединениях. Журнал аналитической химии, N 3, т. 48, 1993, с. 547 – 554.
  - 4 Федеральный закон «О техническом регулировании».  
ГОСТ 8.315 – 97. «ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения».
  - 5 ГОСТ 8.532 - 2002 «ГСИ. Стандартные образцы состава веществ и материалов. Межлабораторная метрологическая аттестация. Содержание и порядок проведения работ».
  - 6 ГОСТ Р 8.563-96 «ГСИ. Методики выполнения измерений».
  - 7 ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 «Точность (правильность и прецизионность методов и результатов измерений. Часть1. Основные положения и определения)».
- ГОСТ 8.531-2002 «ГСИ. Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности ».

## Список принятых сокращений

АЭС	–	этомно-эмиссионная спектроскопия
ВЭЖХ	–	высокоэффективная жидкостная хроматография
ГЖХ	-	газожидкостная хроматография
ГХ	–	газовая хроматография
ХМС	–	хромато-масс-спектрометрия
ДЭЗ	–	детектор электронного захвата
ИВА	–	инверсионная вольтамперометрия
ИФА	–	иммуноферментный анализ
СФЭ	–	сверхкритическая флюидная экстракция
ТСХ	–	тонкослойная хроматография
ТФЭ	–	твёрдофазная экстракция
УМЭ	-	ультрамикроэлектрод
УПЭ	–	угольно-пастовый электрод
ФЛД	–	флуоресцентный детектор
ХМК	–	химически модифицированные кремнезёмы
ХМЭ	-	химически модифицированный электрод
ПВХ	–	поливинилхлорид
ППУ	–	пенополиуретан
ПХБ	–	полихлорированные бифенилы
ПХДД	–	полихлорированные дибензо- <i>n</i> -диоксины
ПХДФ	–	полихлорированные дибензофураны
ФОП	–	фосфорорганические пестициды
ФОС	–	фосфорорганические соединения
ХОП	–	хлорорганические пестициды
ХОС	–	хлорорганические соединения
ААС	–	атомно-абсорбционная спектроскопия
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



## **ПРИЛОЖЕНИЯ**

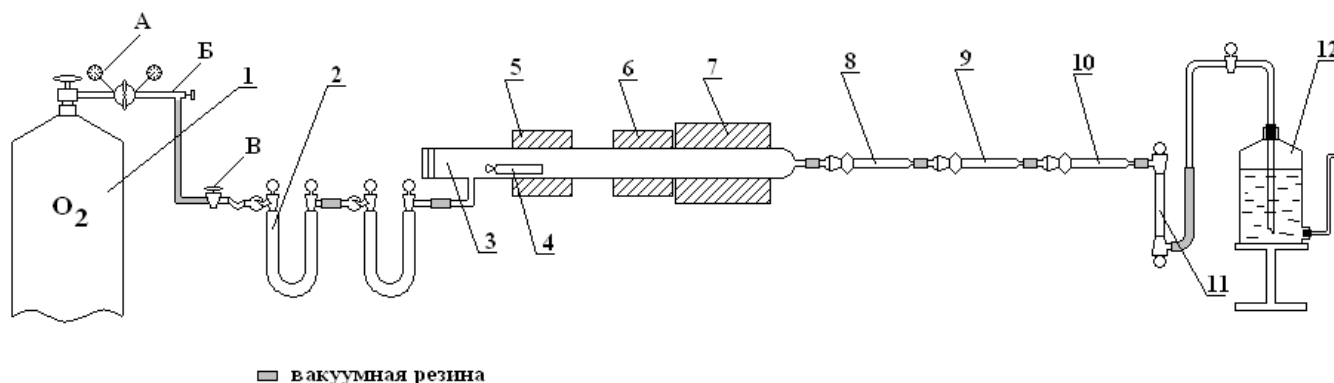
## **ПРИЛОЖЕНИЕ 1**

### **Методики количественного химического анализа (МКХА )**

## МКХА 1

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ УГЛЕРОДА, ВОДОРОДА И ГЕТЕРОЭЛЕМЕНТОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ МЕТОДОМ ГРАВИМЕТРИИ

Схема установки для определения углерода, водорода и гетероэлементов:



## Расчётные формулы

$$\omega(\text{C}) = K_{\text{CO}_2} \cdot \frac{\Delta m(\text{CO}_2)}{m} \cdot 100\%$$

$$K_{\text{CO}_2} = \frac{A(\text{C})}{M(\text{CO}_2)} = 0,273$$

$$\omega(\text{H}) = K_{\text{CO}_2} \cdot \frac{\Delta m(\text{H}_2\text{O})}{m} \cdot 100\%$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{A(\text{H})}{M(\text{H}_2\text{O})} = 0,112$$

$$A(\text{C}) = 12 \text{ а.е.м.}$$

$$A(\text{H}) = 1 \text{ а.е.м.}$$

$$M(\text{CO}_2) = 44 \text{ а.е.м.}$$

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ а.е.м.}$$

 $\omega(\text{C})$ 
 $\omega(\text{H})$ 
 $m$ 
 $\Delta m(\text{CO}_2)$ 
 $\Delta m(\text{H}_2\text{O})$ 
 $K_{\text{CO}_2}, K_{\text{H}_2\text{O}}$ 

- массовая доля углерода в органических соединениях, %;

- массовая доля водорода в органических соединениях, %;

- масса навески, мг;

- привес углеродного аппарата, мг;

- привес водородного аппарата, мг;

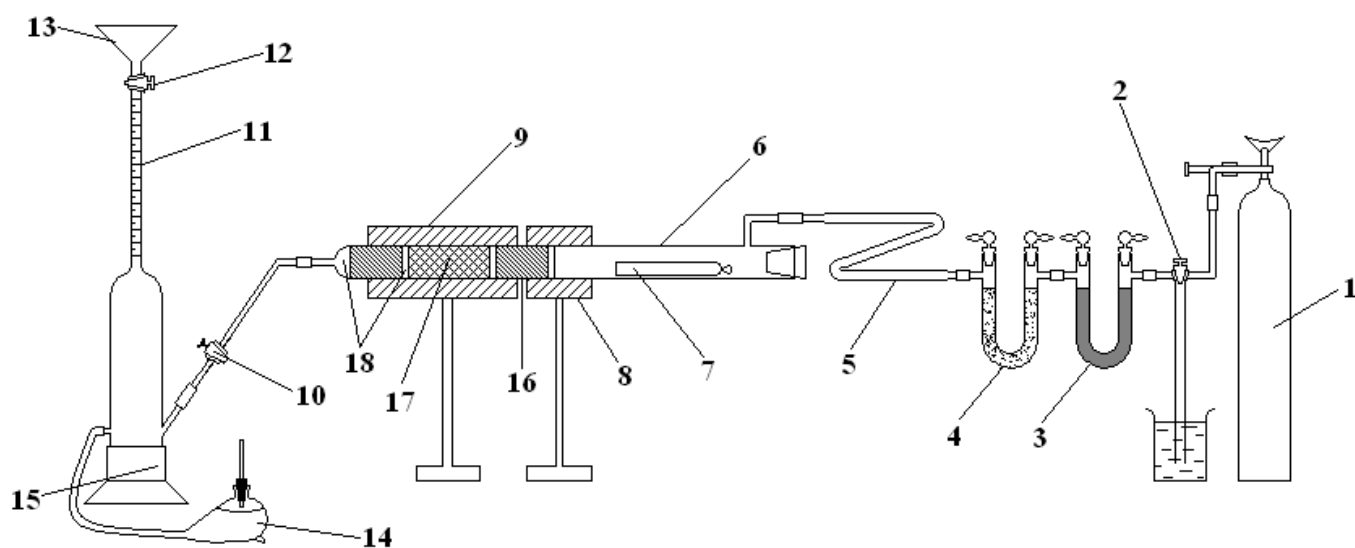
- пересчётные коэффициенты.



## МКХА 2

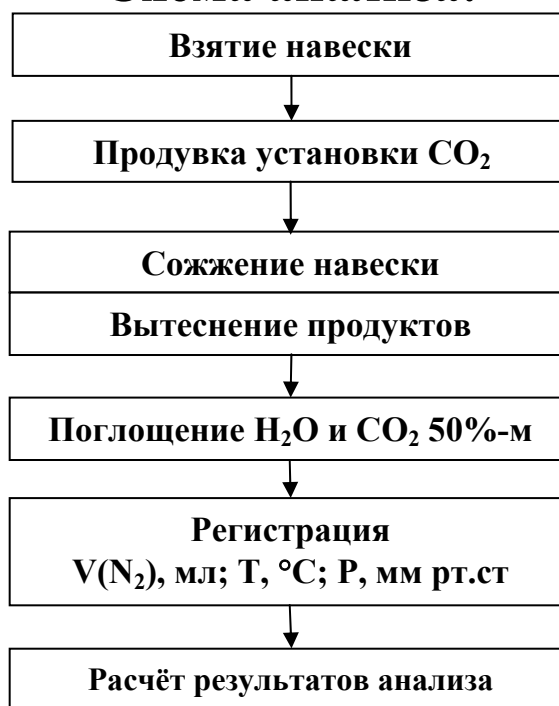
# ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ АЗОТА В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ ВОЛЮМОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ДЮМА-ПРЕГЛЯ-КОРШУН

Схема установки для определения азота в органических соединениях:

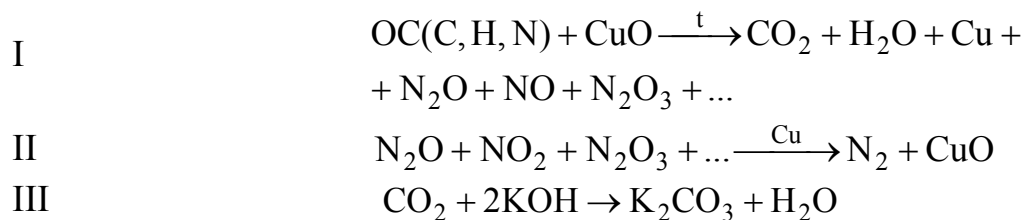


- |   |  |                              |
|---|--|------------------------------|
| 1- баллон с $\text{CO}_2$ ;               | 7- кварцевый стаканчик;                  | 13- воронка                  |
| 2- трехходовой кран;                      | 8- малая печь;                           | 14- уравнительная груша;     |
| 3- U-образная трубка с $\text{NaHCO}_3$ ; | 9- большая печь;                         | 15- подставка под азотометр; |
| 4- U-образная трубка с $\text{MgClO}_4$ ; | 10- кран для регулировки $\text{CO}_2$ ; | 16- $\text{CuO}$ ;           |
| 5- Z-образная трубка;                     | 11- азотометр;                           | 17- медь восстановленная;    |
| 6- кварцевая трубка для сожежния          | 12- кран;                                | 18- асбестовая прокладка.    |

### Схема анализа:



### Химизм процесса:



## Расчётная формула

$$\omega(N) = \frac{d * (V - V_1)}{m} * 100 \%$$

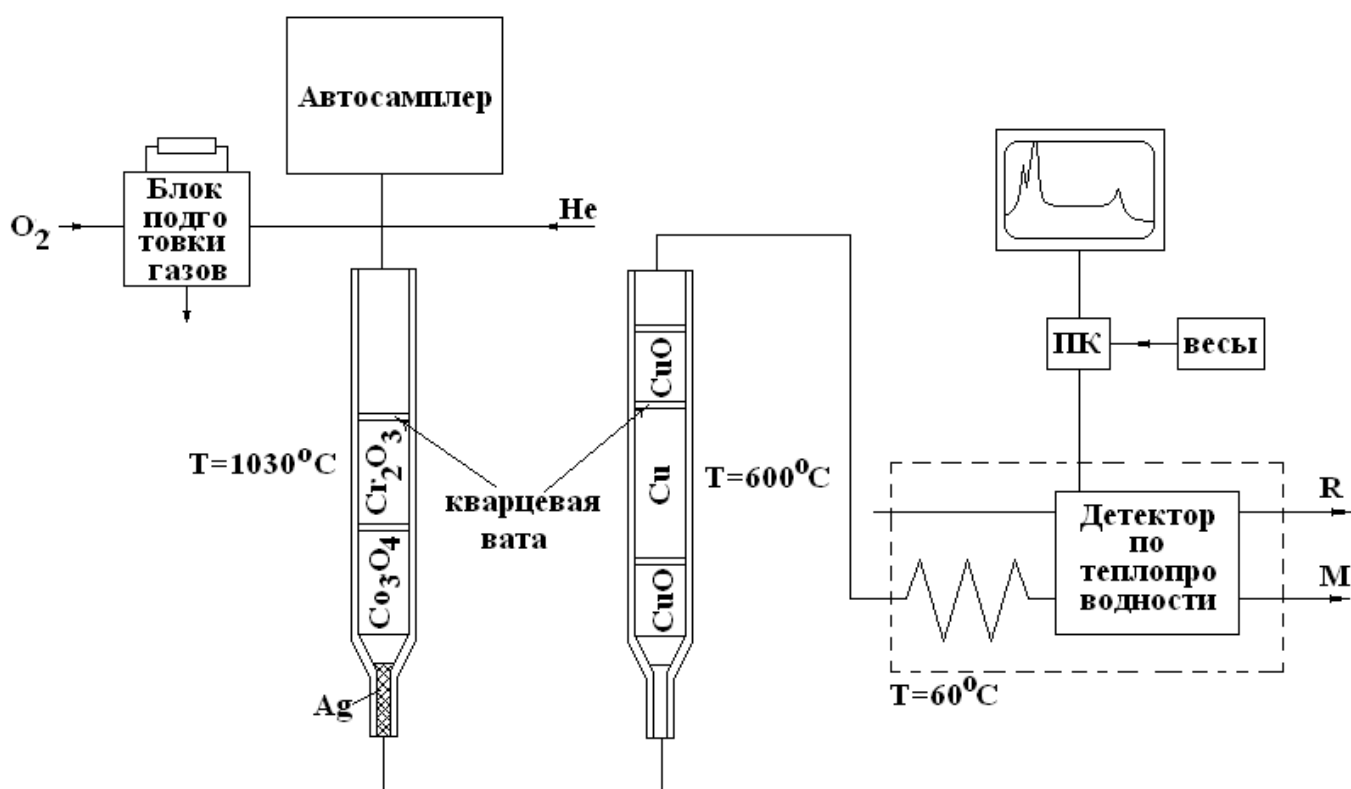
$$V_1 = V_{\text{хол}} + V_{\text{пш}} + V_{\text{щ}}$$

- $\omega(N)$  - массовая доля азота, %;  
 $d$  - плотность азота, мг/мл;  
 $m$  - масса навески, мг;  
 $V$  - объём азота, мл;  
 $V_1$  - поправка к измеренному объёму азота, мл;  
 $V_{\text{хол}}$  - объём холостого опыта, мл;  
 $V_{\text{пш}}$  - поправка на погрешность шкалы, мл;  
 $V_{\text{щ}}$  - поправка на прилипание КОН к станкам азотометра, равная 0,6% ( $0,006 * V$ ) от измеренного объема, мл

МКХА 3

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ УГЛЕРОДА, ВОДОРОДА, АЗОТА НА АВТОМАТИЧЕСКОМ АНАЛИЗАТОРЕ CHN (МОДЕЛЬ EA 1108, ФИРМА «CARLO ERBA INSTRUMENTS», ИТАЛИЯ)

Схема автоматического анализатора для определения углерода, водорода и азота в органических соединениях:





### Расчётные формулы

$$K(C)_{CO} = \frac{\omega(C)_{CO} * m_{CO}}{S_{CO} - S_{хол}} \quad \omega(C)_x = \frac{K(C)_{CO} * (S_x - S_{хол})}{m_x}$$

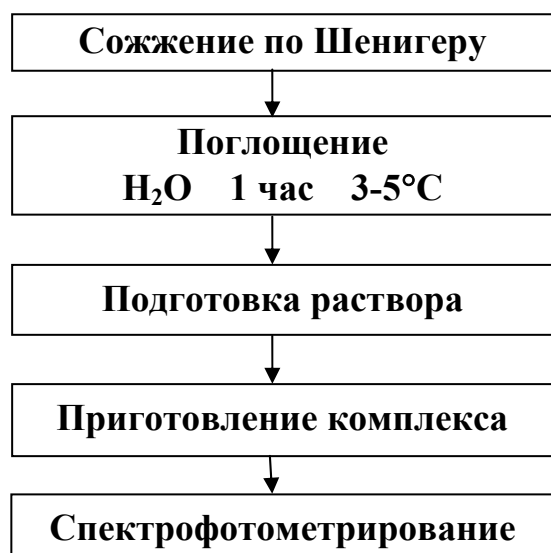
- $K(C)_{CO}$**  - градуировочный коэффициент;
- $\omega(C)_{CO}$**  - массовая доля углерода в стандартном образце, %
- $m_{CO}$**  - масса навески стандартного образца, мг;
- $S_{CO}$**  - площадь под пиком для стандартного образца, мВ;
- $S_{хол}$**  - площадь под пиком для холостого опыта, мВ;
- $\omega(C)_x$**  - массовая доля углерода в анализируемом образце, %;
- $m_{CO}$**  - масса навески анализируемого образца, мг;
- $S_x$**  - площадь под пиком для анализируемого образца, мВ;

Аналогично для водорода и азота.

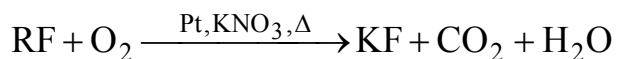
## МКХА 4

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ФТОРА В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

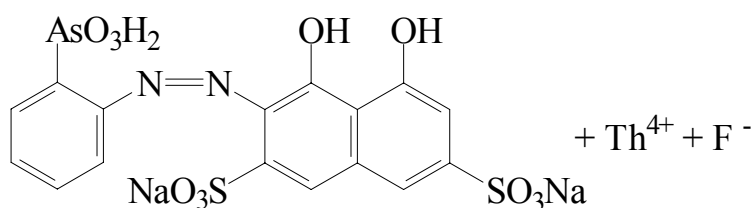
### Схема анализа:



### Химизм процесса:

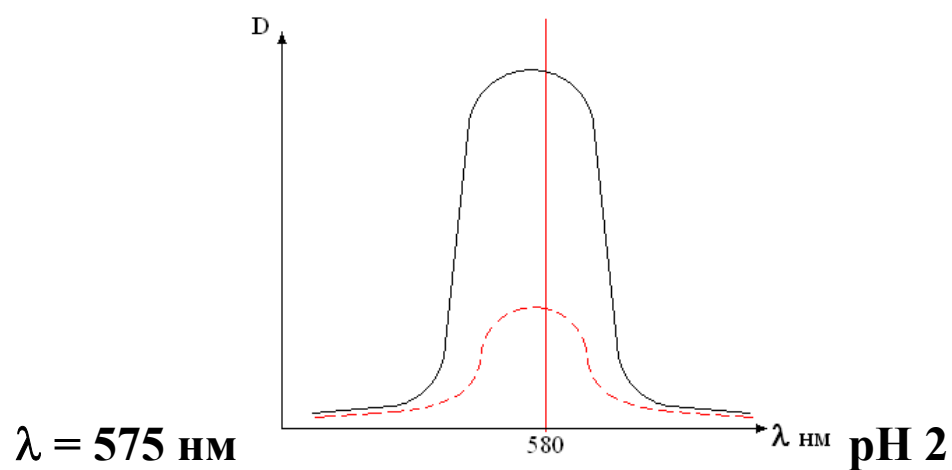


### Реагент

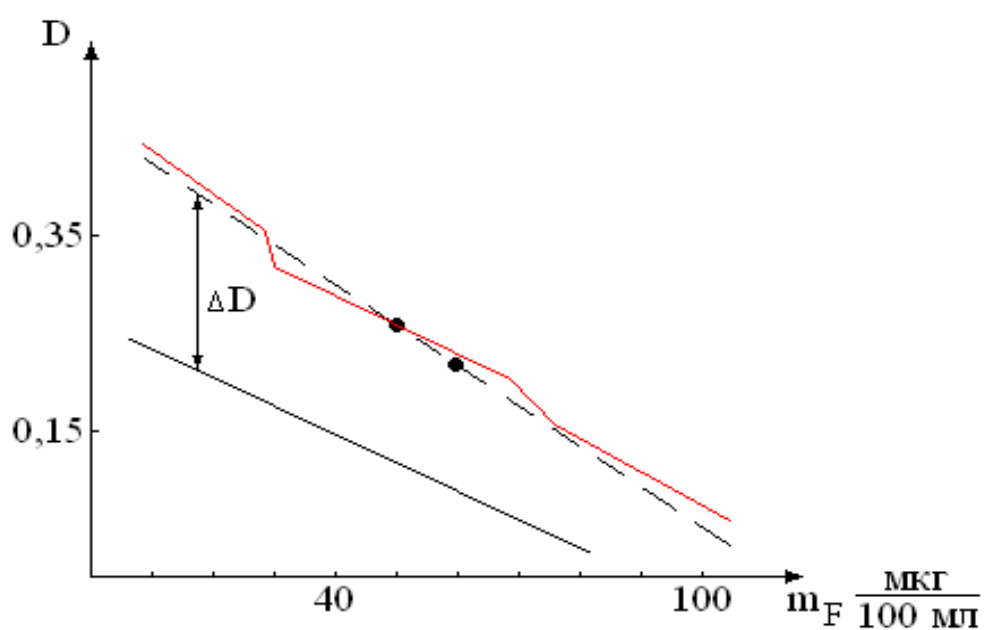


## Спектрофотометрирование

### Обзорный спектр



### Градуировочный график



## Расчётная формула

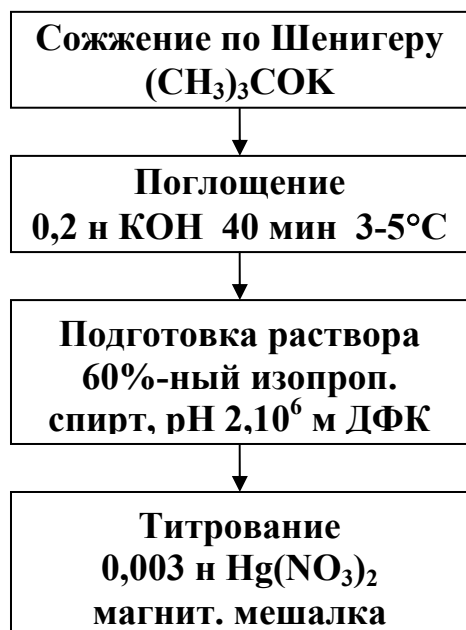
$$\omega(F)_x = \left[ C_{(F)NaF} - \frac{(C_{(F)NaF} - C_{(F)CO}) * D_x}{D_{CO}} \right] * \frac{V_x * 100}{m_x * a_x}$$

- $\omega(F)_x$  - массовая доля фтора в ОС, %;
- $C_{(F)NaF}$  - содержание фтора в растворе сравнения, мкг в 100 мл;
- $C_{(F)CO}$  - содержание фтора в стандартном растворе, мкг в 100 мл;;
- $D_x$  - оптическая плотность исследуемого раствора;
- $D_{CO}$  - оптическая плотность стандартного раствора;
- $V_x$  - объём разбавления раствора, полученного после сожжения навески ОС, см<sup>3</sup>;
- $a_x$  - аликвотная часть раствора  $V_x$  ( $a_x = 25$ ), мл;
- $m_x$  - масса навески ОС, мг.

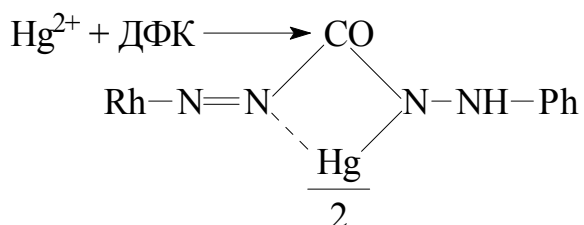
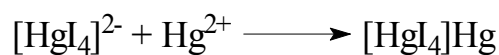
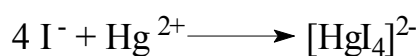
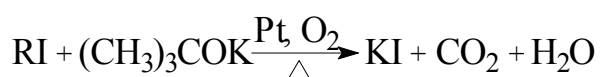
## МКХА 5

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГАЛОГЕНОВ (ХЛОР, БРОМ, ЙОД) В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ МЕРКУРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

## Схема анализа:



## Химизм процесса:



## Переход окраски в ККТ:

*желтый → розово-фиолетовый*

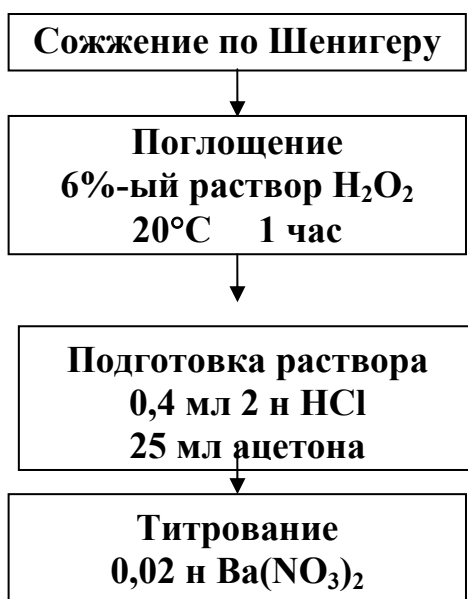
## Расчётная формула

$T(\text{Hg}^{2+}) = \frac{\Xi(\text{Hg}^{2+}) * \omega_{\text{CO}} * m_{\text{CO}}}{\Xi(\text{I}^-) * V_{\text{CO}} * 100\%}$	$\Xi(\text{Hg}^{2+}, \text{I}^-)$ - грамм-эквивалент $\text{Hg}^{2+}$ и $\text{I}^-$ ; $\omega_{\text{CO}}$ - массовая доля Cl (Br) в CO, %; $m_{\text{CO}}$ - масса навески CO, мг; $T(\text{Hg}^{2+})$ - титр ртути, мг/см <sup>3</sup> ; $V_{\text{CO}}$ - объём раствора, пошедший на титрование CO за вычетом холостого опыта, см <sup>3</sup> .
$\omega(\text{I}^-) = \frac{\Xi(\text{I}^-) * T(\text{Hg}^{2+}) * V}{\Xi(\text{Hg}^{2+}) * m_{\text{H}}}$	$\Xi(\text{I}^-)$ - грамм-эквивалент $\text{I}^-$ ; $\Xi(\text{Hg}^{2+})$ - грамм-эквивалент $\text{Hg}^{2+}$ ; $T(\text{Hg}^{2+})$ - титр ртути, мг/см <sup>3</sup> ; $m_{\text{H}}$ - масса навески ОС, мг; $V$ - объём раствора, пошедший на титрование исследуемого вещества за вычетом холостого опыта, см <sup>3</sup> .

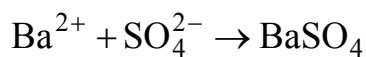
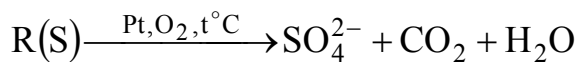
## МКХА 6

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ СЕРЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ МЕТОДОМ БАРИЙМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

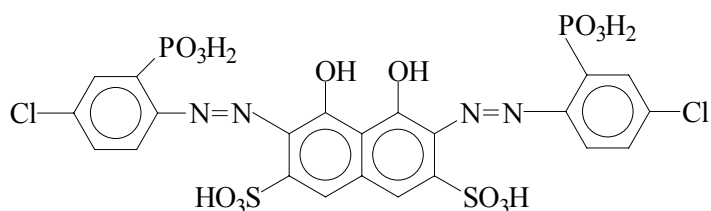
## Схема анализа:



## Химизм процесса:



**Индикатор – хлорфосфоназо**



**Переход окраски в КТТ: из фиолетовой в устойчивую сине-голубую**

## Расчетная формула

$$T(\text{Ba}^{2+}) = \frac{\Xi(\text{Ba}^{2+}) * \omega(\text{S})_{\text{CO}} * m_{\text{CO}}}{\Xi(\text{SO}_4^{2-}) * (V_{\text{общ. CO}} - V_{\text{хол}}) * 100\%}$$

- $T(\text{Ba}^{2+})$  - титр бария (II), мг/см<sup>3</sup>;  
 $\omega(\text{S})_{\text{CO}}$  - массовая доля серы в CO, %;  
 $m_{\text{CO}}$  - масса навески, мг;  
 $V_{\text{общ. CO}}$  - объём раствора нитрата бария, пошедший на титрование, мл;  
 $V_{\text{хол}}$  - объём холостого опыта, мл;  
 $\Xi(\text{Ba}^{2+}, \text{SO}_4^{2-})$  - грамм-эквивалент  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , г.

$$\omega(\text{S})_x = \frac{\Xi(\text{SO}_4^{2-}) * T(\text{Ba}^{2+}) * (V_{\text{общ. x}} - V_{\text{хол}}) * 100\%}{\Xi(\text{Ba}^{2+}) * m_x}$$

- $\omega(\text{S})_x$  - массовая доля серы в исследуемом веществе, %;  
 $T(\text{Ba}^{2+})$  - титр бария (II), мг/см<sup>3</sup>;  
 $m_x$  - масса навески исследуемого вещества, мг;  
 $V_{\text{общ. CO}}$  - объём раствора нитрата бария, пошедший на титрование исследуемого вещества, мл;  
 $V_{\text{хол}}$  - объём холостого опыта, мл;  
 $\Xi(\text{Ba}^{2+}, \text{SO}_4^{2-})$  - грамм-эквивалент  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , г.



## **ПРИЛОЖЕНИЕ 2**

### **Таблицы**

**Таблица 1. Факторы, используемые в экспресс-гравиметрии**

Элемент	Взвешиваемая форма	Фактор	Элемент	Взвешиваемая форма	Фактор
Ag	Ag	1.00	Mn	2MnO + P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.39
Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.53	Mo	MoO <sub>3</sub>	0.67
As	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.76	Na	Na <sub>2</sub> O	0.74
As	1/2As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.16	Na	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.32
As	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.65	Nb	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.70
As	1/2As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 2Cl-O	0.44	Ni	NiO	0.79
Au	Au	1.00	Os	OsO <sub>4</sub>	0.75
B	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.31	P	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.44
B	5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1/2As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.23	P	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 10B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.07
B	5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1/2P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.26	P	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.21
B	10B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.25	P	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 2CrO <sub>3</sub>	0.18
B	5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SnO <sub>2</sub>	0.22	P	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + CuO	0.21
Ba	BaO	0.90	P	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 2CeO <sub>2</sub>	0.25
Ba	BaSO <sub>4</sub>	0.59	P	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + MnO	0.29
Be	BeO	0.36	P	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 2MnO	0.22
Bi	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.90	P	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 2WO <sub>3</sub>	0.10
Br	Br	1.00	P	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 2ZnO	0.20
C	CO <sub>2</sub>	0.27	Pb	PbO	0.93
Ca	CaO	0.72	Pd	Pd	1.00
Ca	Ca <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.29	Pd	PdO	0.87
Cd	CdO	1.88	Pt	Pt	1.00
Cl	Cl	1.00	Re	ReO <sub>4</sub>	0.74
Cl	2Cl + ReO <sub>4</sub>	0.22	Re	ReO <sub>4</sub> + 2Cl	0.58
Cl	2Cl + As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -O	0.25	Re	Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.59
Co	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.73	Re	Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + 10B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.32
Cr	CrO <sub>3</sub>	0.52	Re	KReO <sub>4</sub>	0.64
-/-	CrO <sub>3</sub> + 1/2P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.30	Re	Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.77
Cr	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.68	Rh	Rh	1.00
-/-	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.35	Ru	Ru	1.00
Cs	Cs <sub>2</sub> O	0.94	S	BaSO <sub>4</sub>	0.14
Cs	Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.73	S	SO <sub>4</sub>	0.33
Cu	CuO	0.80	S	CaSO <sub>4</sub>	0.30
Cu	2CuO + P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.42	S	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.23
Er	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.91	Sb	Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.79
Eu	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.95	Sc	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.65
Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.70	Se	SeO <sub>2</sub>	0.71
Fe	1/2Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.13	Si	SiO <sub>2</sub>	0.47
Ga	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.74	Sn	SnO <sub>2</sub>	0.79
-/-	1/2Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + TeO <sub>2</sub>	0.28	Sn	2SnO <sub>2</sub> + P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.24
Ge	GeO <sub>2</sub>	0.69	Sn	SnO <sub>2</sub> + 5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.54
-/-	GeO <sub>2</sub> + MnO	0.41	Sr	SrO	0.85
-/-	2GeO <sub>2</sub> + P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.59	Sr	SrSO <sub>4</sub>	0.48
H	H <sub>2</sub> O	0.11	Ta	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.82
Hf	HfO <sub>2</sub>	0.85	Te	TeO <sub>2</sub>	0.80
Hg	Hg	1.00	Te	TeO <sub>2</sub> + 1/2Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.50
In	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.83	Th	ThO <sub>2</sub>	0.88
Ir	Ir	1.00	Ti	TiO <sub>2</sub>	0.60
I	I	1.00	Tl	Tl <sub>2</sub> O	0.96
K	K <sub>2</sub> O	0.83	U	UO <sub>2</sub>	0.88
K	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.45	V	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.56
K	KReO <sub>4</sub>	0.14	W	WO <sub>3</sub>	0.79
Li	Li <sub>2</sub> O	0.46	W	2WO <sub>3</sub> + P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.61
Mg	MgO	0.60	Y	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.79
Mn	Mn <sub>7</sub> O <sub>10</sub>	0.71	Zn	ZnO	0.80
Mn	MnO + GeO <sub>2</sub>	0.31	Zn	2ZnO + P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.43
Mn	MnO + P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.26	Zr	ZrO <sub>2</sub>	0.74

**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 сжигания)	

Таблица 3

Основные рабочие параметры О коммерческих элементных

Анализатор	Определяемые элементы	Пробы, мг	Условия разложения пробы	
			газовая среда	
<Перкин — Элмер>*, модель 240-С (США)	C, <b>H</b> , N; S	1—3	Кислород	
	O	1—3	Гелий	
«Карло Эрба», модель 1106 (Италия)	<b>C, H</b> , N	0,1—1,5; 1,5—10	Гелий, обогащенный в момент сожжения кислородом	
	S	<1	»	
	O	<1	Гелий	
«Карло Эрба», модель NA 1500 (Италия)	N <b>C</b> , N;	0,5—100		
	C, N, S	0,2—200	Гелий, обогащенный в момент сожжения кислородом	
«Херкус», «Рapid CHN» (ФРГ)	<b>C, H</b> , N; <b>C</b> , N	0,2—200	Гелий, обогащенный в момент сожжения кислородом	
«Техникой» (Франция)	C, N; O**	0,1—2	Гелий+3% кислорода	
		0,3—10	Азот	
«Ково CHN-1» (ЧССР)	<b>C, H</b> , N	0,8—2	Гелий, обогащенный в момент сожжения кислородом	
	O	0,8—2	Гелий	
«Янако», модель MT-3 (Япония)	<b>C, H</b> , N	2—3	Гелий с добавлением 6—15% кислорода	
Дзержинское ОКБА, модель CHN-3 (СССР)	<b>C, H</b> , N, S	<1	Гелий, обогащенный в момент сожжения кислородом	
		<1	Гелий	
«Хьюлетт-Паккард»* модель 185	<b>O</b>	<1		
	<b>C, H</b> , N	<1	>	

**Таблица 4.. Комплект аппаратуры для микроопределения углерода, водорода и гетероэлементов\* (изготовитель ПО «Химлаборприбор», Клин)**

<u>Детали из кварцевого стекла</u>	Ш
Трубки для сжигания с расширением:	т.
диаметром 15 мм	1
диаметром 20 мм Гильза Контейнеры:	5
длиной 65 мм без пробки с пробкой	5
длиной 90 мм без пробки	2
с пробкой	0
расширенный с пробкой	0
Газоочистные трубки с отводами:	5
диаметром 3 мм	0
диаметром 5 мм Ловушка	1
Капилляр для навесок Лодочки:	0
длиной 22 мм	
длиной 80 мм	
<u>Детали из стекла</u>	
Поглотительные аппараты:	
Прэгля	40
Абрагамчика	10
для оксидов азота	5
Змеевик для газоочистной трубки	2
U-Образная трубка с пробками	4
Капилляр для навесок	10
Краны: серповидный двухходовой	0
Сушильная склянка	~
Тарировочная склянка	
Склянка с нижним тубусом, вместимостью 1 л Отвод с краном к склянке с нижним тубусом	
<u>Металлические и деревянные детали</u>	
Блок с продольной выемкой	2
Блок двойной с крышкой, на две гильзы	1
Блок тройной с крышкой, на три поглотительных аппарата	
Подставка для поглотительных аппаратов	
Микрошпатель	
Штатив с зажимом и крючком	
Пинцеты:	
для пробирок	
с холодильными камерами	
Экран из оргстекла на штативе	
Подъёмный столик	
<u>Электрооборудование</u>	<u>Электропечи</u>
СУОЛ:0,15.1,1.12М-ИЗ	0,15.0,6.12МРИЗ
0,15.1,1.12МР-ИЗ 0,25.1,1.12МР-ИЗ	

**Таблица 5. Стандартное отклонение  $S_g$  при  $n \geq 10$  для соединений различных типов**

Типы соединений	Элементный состав	Углерод, %	Водород, %	Реагент в контейнере	$S_g$ , % (абс.)	
					С	Н
Карбоцепные полимеры	С, Н	90-93	6-8	Нет	0,12-0,15	0,01-0,13
Ацетонитрил	С, Н, N	58.5	7.4	-//-	0,20*	0,15*
Трифенилфосфин	С, Н, Р	82.4	5.8	-//-	0,19*	0,13*
Хлорсиланы, силоксаны, циклосилазаны	С, Н, Si, Cl; С, Н, О, Si; С, Н, N, Si	60-64	5-7	Асбест	0,10	0,08
Карбораны	С, Н, В; С, Н, В, О; С, Н, В, N	34-44	6-9	Дроблёный кварц	0,19	0,06
Полифторалкилы, фторфосфиноксиды, фторобораты	С, Н, F; С, Н, О, F; С, Н, О, F, Р; С, Н, N, В, F	53-58	3-5	MgO на пемзе	0,14-0,23	0,02-0,09
Комплексы карборанов с дифенилфосфином и галогенидами металлов	С, Н, В, Р, N, Hal, М	33-44	3-4	То же	0,16	0,05

---

\* Приведены значения S

Таблица 6

**Масса 1 мл азота (мг) при различных температурах и давлении**

	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
700	1.088	1.084	1.081	1.077	1.073	1.070	1.066	1.062	1.059	1.055	1.051	1.047
702	1.091	1.087	1.084	1.080	1.076	1.073	1.069	1.065	1.062	1.058	1.054	1.050
704	1.094	1.091	1.087	1.083	1.079	1.076	1.072	1.068	1.065	1.061	1.057	1.053
706	1.097	1.094	1.090	1.086	1.082	1.079	1.075	1.071	1.068	1.064	1.060	1.056
708	1.101	1.097	1.093	1.089	1.085	1.082	1.078	1.074	1.071	1.067	1.063	1.059
710	1.104	1.100	1.096	1.092	1.089	1.085	1.081	1.077	1.074	1.070	1.066	1.062
712	1.107	1.103	1.099	1.095	1.092	1.088	1.084	1.081	1.077	1.073	1.069	1.065
714	1.110	1.106	1.102	1.098	1.095	1.091	1.087	1.084	1.080	1.076	1.072	1.068
716	1.113	1.109	1.105	1.101	1.098	1.094	1.090	1.087	1.083	1.079	1.075	1.071
718	1.116	1.112	1.108	1.105	1.101	1.097	1.093	1.090	1.086	1.082	1.078	1.074
720	1.119	1.115	1.111	1.108	1.104	1.100	1.096	1.093	1.089	1.085	1.081	1.077
722	1.122	1.118	1.115	1.111	1.107	1.103	1.099	1.096	1.092	1.088	1.084	1.080
724	1.125	1.121	1.118	1.114	1.110	1.106	1.102	1.099	1.095	1.091	1.087	1.083
726	1.128	1.125	1.121	1.117	1.113	1.109	1.105	1.102	1.098	1.094	1.090	1.086
728	1.132	1.128	1.124	1.120	1.116	1.112	1.109	1.105	1.101	1.097	1.093	1.089
730	1.135	1.131	1.127	1.123	1.119	1.115	1.112	1.108	1.104	1.100	1.096	1.092
732	1.138	1.134	1.130	1.126	1.122	1.118	1.115	1.111	1.107	1.103	1.099	1.095
734	1.141	1.137	1.133	1.129	1.125	1.121	1.118	1.114	1.110	1.106	1.102	1.098
736	1.144	1.140	1.136	1.132	1.128	1.125	1.121	1.117	1.113	1.109	1.105	1.101
738	1.147	1.143	1.139	1.135	1.131	1.128	1.124	1.120	1.116	1.112	1.108	1.104
740	1.150	1.146	1.142	1.138	1.135	1.131	1.127	1.123	1.119	1.115	1.111	1.107
742	1.153	1.149	1.145	1.141	1.138	1.136	1.130	1.126	1.122	1.118	1.114	1.110
744	1.156	1.152	1.149	1.145	1.141	1.137	1.133	1.129	1.125	1.121	1.117	1.113
746	1.160	1.156	1.152	1.148	1.144	1.140	1.136	1.132	1.128	1.124	1.120	1.116
748	1.163	1.159	1.155	1.151	1.147	1.143	1.139	1.135	1.131	1.128	1.124	1.119
750	1.166	1.162	1.158	1.154	1.150	1.146	1.142	1.138	1.134	1.130	1.126	1.022

**Значение параметров  $\left(\frac{t}{8} + A\right)$  при различных температурах**

T, °C	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
$\left(\frac{t}{8} + A\right)$	10.4	11.085	11.750	12.475	13.3	14.025	14.95	15.775	16.7	17.725	18.75	19.775

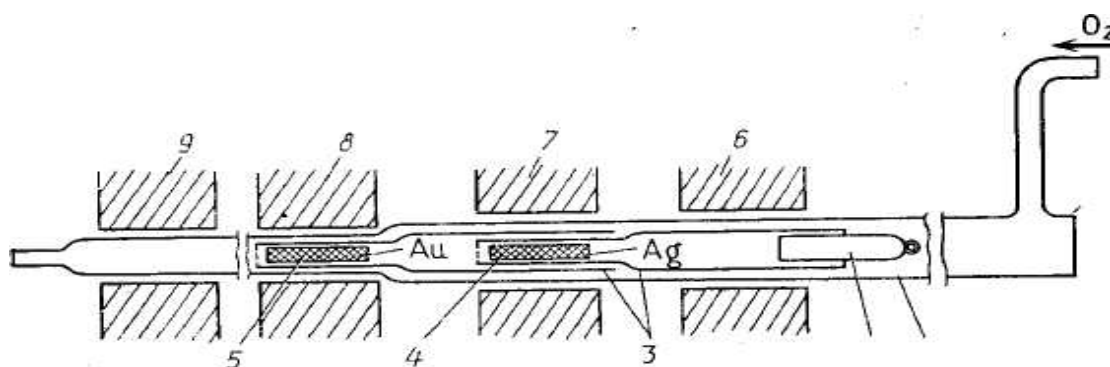
**Таблица 7. Стандартное отклонение  $S_g$  при  $n \geq 10$  для соединений различных типов**

Типы соединений	Элементный состав	Углерод, %	Водород, %	Реагент в контейнере	$S_g$ , % (абс.)	
					С	Н
Карбоцепные полимеры	С, Н	90-93	6-8	Нет	0,12-0,15	0,01-0,13
Ацетонитрил	С, Н, N	58.5	7.4	-//-	0,20*	0,15*
Трифенилфосфин	С, Н, Р	82.4	5.8	-//-	0,19*	0,13*
Хлорсиланы, силоксаны, циклосилазаны	С, Н, Si, Cl; С, Н, О, Si; С, Н, N, Si	60-64	5-7	Асбест	0,10	0,08
Карбораны	С, Н, В; С, Н, В, О; С, Н, В, N	34-44	6-9	Дроблёный кварц	0,19	0,06
Полифторалкилы, фторфосфиноксиды, фторобораты	С, Н, F; С, Н, О, F; С, Н, О, F, Р; С, Н, N, В, F	53-58	3-5	MgO на пемзе	0,14-0,23	0,02-0,09
Комплексы карборанов с дифенилфосфином и галогенидами металлов	С, Н, В, Р, N, Hal, M	33-44	3-4	То же	0,16	0,05



## **ПРИЛОЖЕНИЕ 3**

### **Рисунки**



**Рис. 1. Трубка для сожжения с наполнением:**

1 — трубка для сожжения, кварцевая, для одновременного определения С, Н и гетеро элементов;

2 — Контейнер для навески;

3 — гильзы кварцевые;

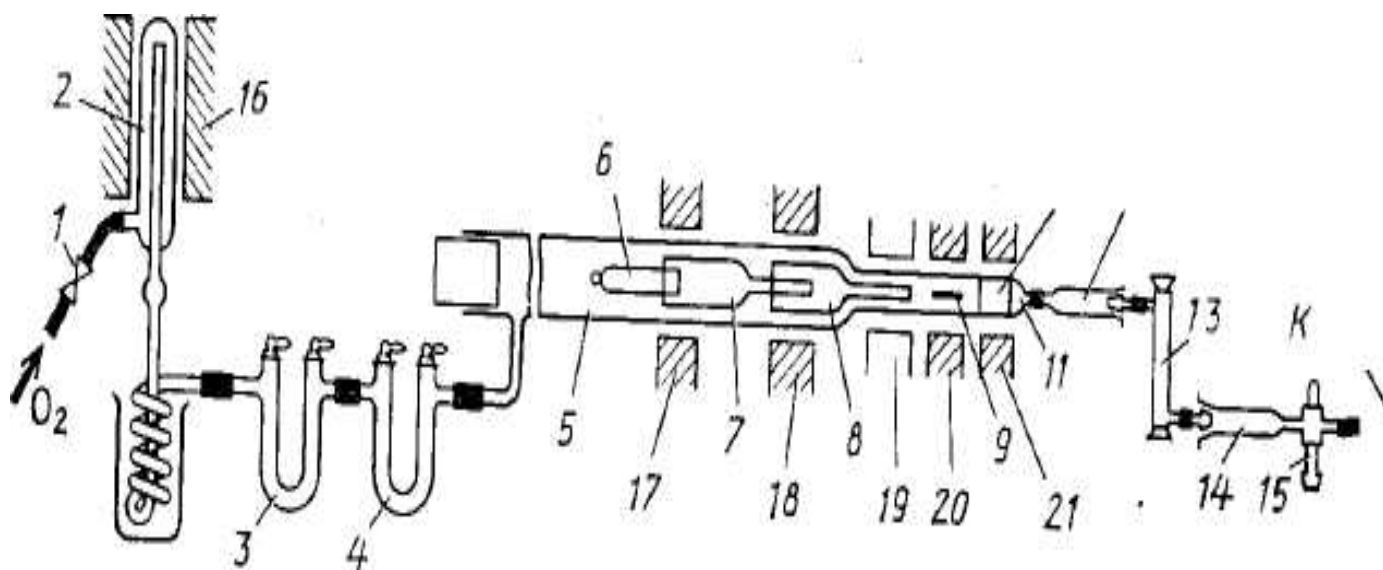
4 — серебро металлическое в виде сетки, проволоки или фольги;

5 — золото в виде сетки, проволоки, фольги («\*1,5 г);

6 — разъемная печь СУОЛ—0,15.06/1 IMP для нагрева зоны сожжения; 7 — разъемная печь СУОЛ—0,15.0,6/IMP для нагрева серебра;

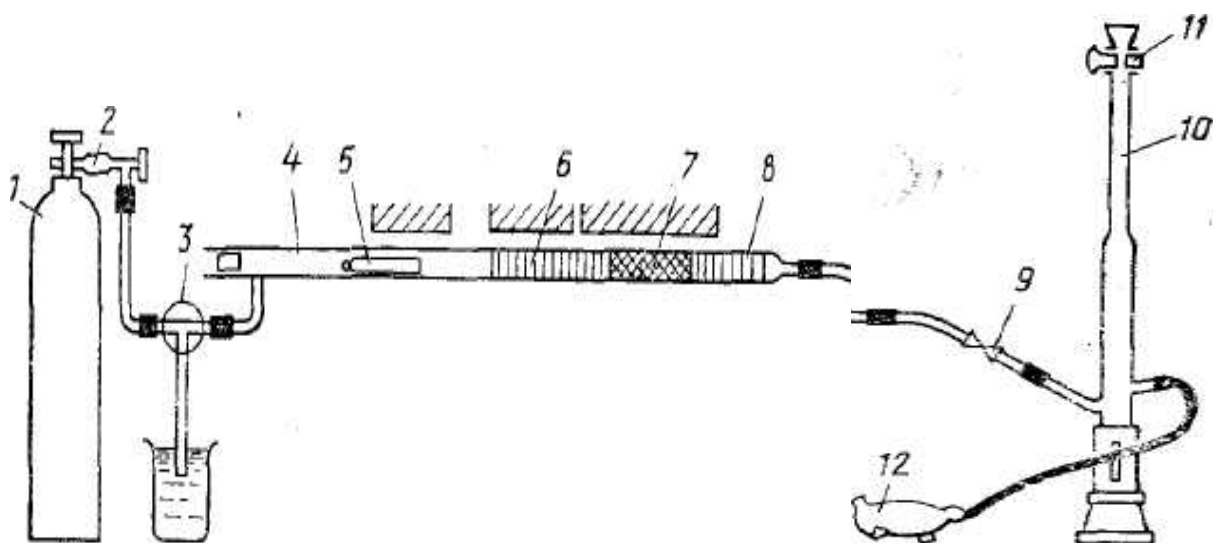
8 — охлаждение для гильзы в золотом;

9 — разъемная печь СУОЛ—0,15.06/1 IMP для нагрева зоны доокисления



**Рис. 2. Трубка для сожжения с наполнением:**

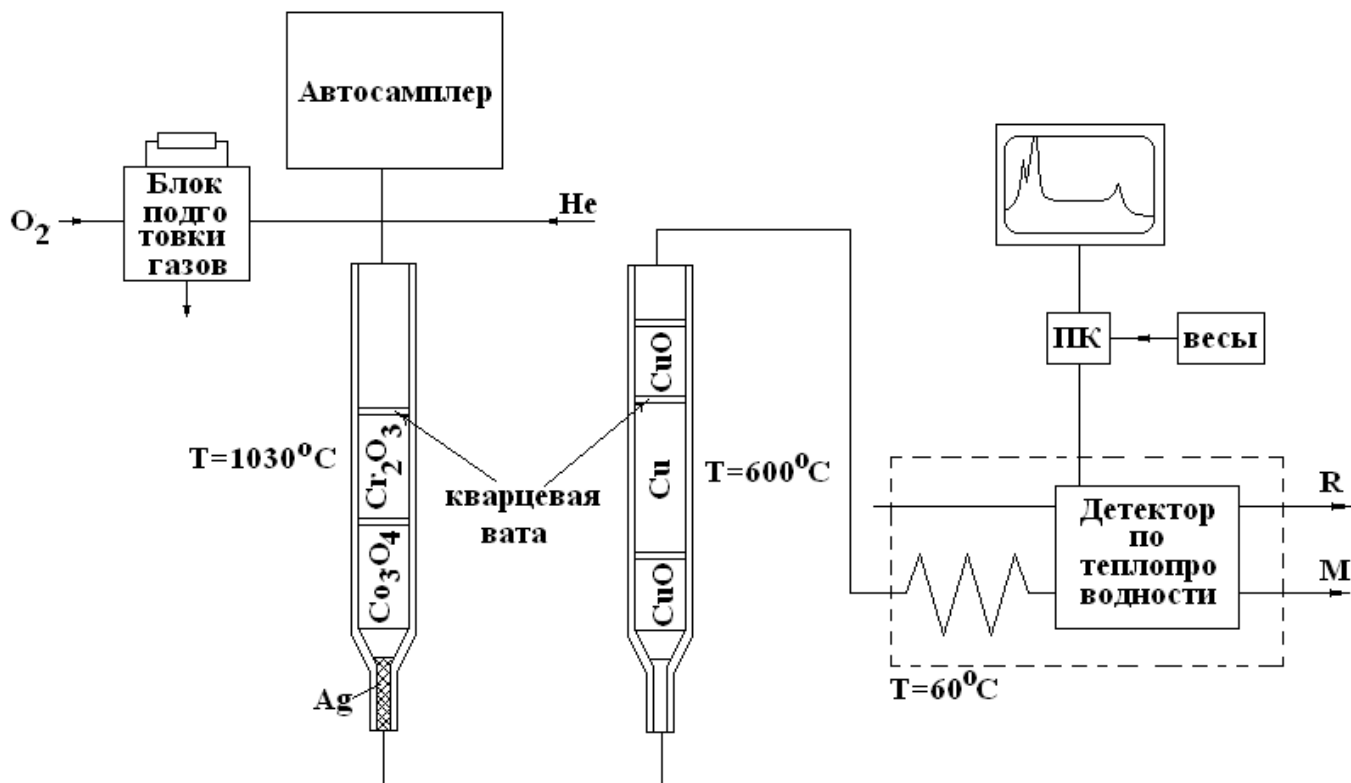
- 1—кран с нарезками для регулировки скорости кислорода;  
 2 — прибор для предварительной очистки кислорода;  
 3 — U-образная трубка с аскаритом; 4 — U-образная трубка с ангидроном;  
 5 — трубка для сожжения с расширением (длина широкой части — 400 мм, узкой — 380—400 мм);  
 6 — контейнер для навески; 7 — гильза нагретая;  
 8 — гильза охлажденная;  
 9 — зона доокисления с платиновым контактом;  
 10 — посеребренная пемза ( $\leq 575\text{—}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ );  
 11 — дробленый кварц или кварцевое волокно;  
 12 — поглотительный аппарат с ангидроном;  
 13 — аппарат для поглощения оксидов азота;  
 14 — поглотительный аппарат с аскаритом;  
 15 — заключительный аппарат;  
 16 — печь СУОЛ—0,15.1,1/12М;  
 17 — разъемная печь СУОЛ—0,15.0,6/UMP для нагрева зоны сожжения;  
 18 — печь СОУЛ—0,15.0,6/1 IMP для нагрева поглотителя гетероэлементов;  
 19 — охлаждение льдом зоны поглощения летучих веществ;  
 20 — печь СОУЛ—0,15.0,6/ПМР для нагрева зоны доокисления;  
 21 — печь СУОЛ—0,15.0,6/11М или 05.1,1/11М для нагрева серебра ( $575\text{—}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ )



**Рис.3. Установка для определения азота по Дюма-Преглю-Коршун:**

- 1 — баллон с твердым  $\text{CO}_2$ ;
- 2 — вентиль тонкой регулировки;
- 3 — трехходовой кран;
- 4 — кварцевая трубка для сжигания длиной не менее 500 мм;
- 5 — контейнер для навески;
- 6, 8 — оксид меди (проволока), длина слоя соответственно 100 и 70 мм; 7 — восстановленная медь (проволока), длина слоя 40—50 мм;
- 9 — кран с нарезками;
- 10 — азотометр, вместимость градуированной части 1,5 или 2,5 мл;
- 11 — кран воронки азотометра;
- 12 — груша; 13, 14 — печи СУОЛ—0,15.0,6/1 IMP;
- 15 — печь СУОЛ—0.15.1.4/12MP

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ  
УГЛЕРОДА, ВОДОРОДА, АЗОТА  
НА АВТОМАТИЧЕСКОМ АНАЛИЗАТОРЕ CHN  
(МОДЕЛЬ EA 1108,  
ФИРМА «CARLO ERBA INSTRUMENTS», ИТАЛИЯ)**

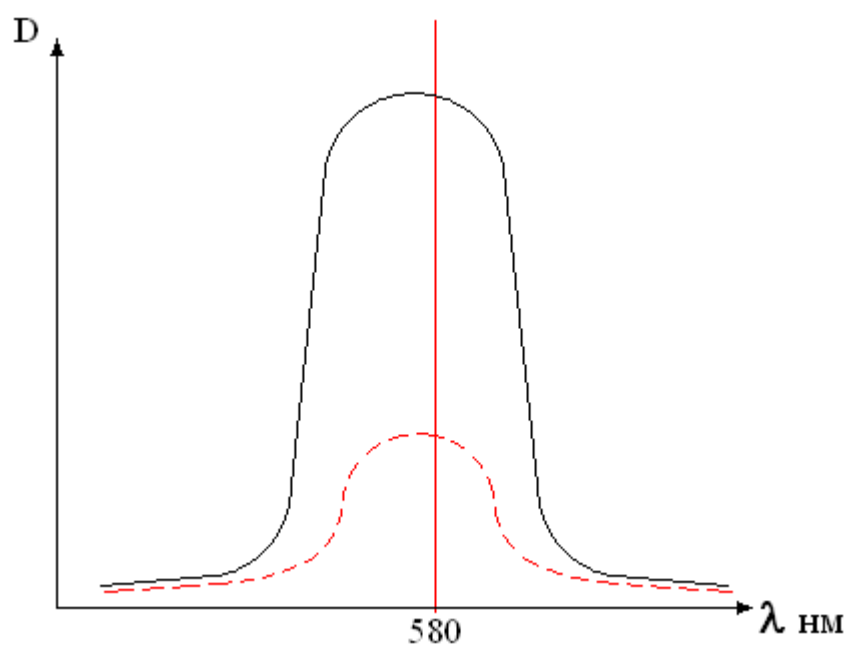


### Расчётные формулы

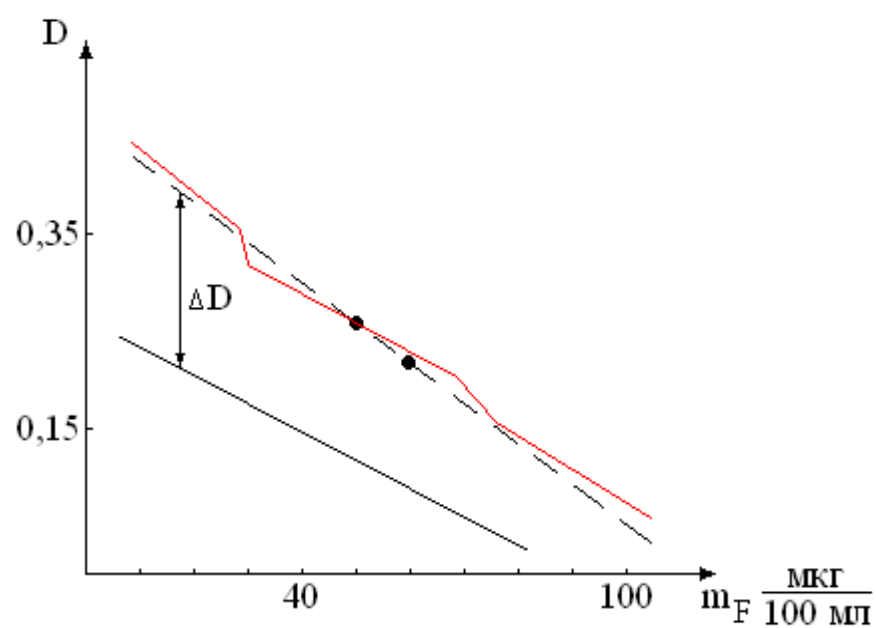
$$K(C)_{CO} = \frac{\omega(C)_{CO} * m_{CO}}{S_{CO} - S_{хол}} \quad \omega(C)_x = \frac{K(C)_{CO} * (S_x - S_{хол})}{m_x}$$

- |                  |  |
|------------------|--|
| $K(C)_{CO}$      | - градуировочный коэффициент;                        |
| $\omega(C)_{CO}$ | - массовая доля углерода в стандартном образце, %    |
| $m_{CO}$         | - масса навески стандартного образца, мг;            |
| $S_{CO}$         | - площадь под пиком для стандартного образца, мВ;    |
| $S_{хол}$        | - площадь под пиком для холостого опыта, мВ;         |
| $\omega(C)_x$    | - массовая доля углерода в анализируемом образце, %; |
| $m_{CO}$         | - масса навески анализируемого образца, мг;          |
| $S_x$            | - площадь под пиком для анализируемого образца, мВ;  |
- Аналогично для водорода и азота.

## Определение массовой доли фтора в органических соединениях спектрофотометрическим методом



### Обзорный спектр ( $\lambda = 575$ нм)

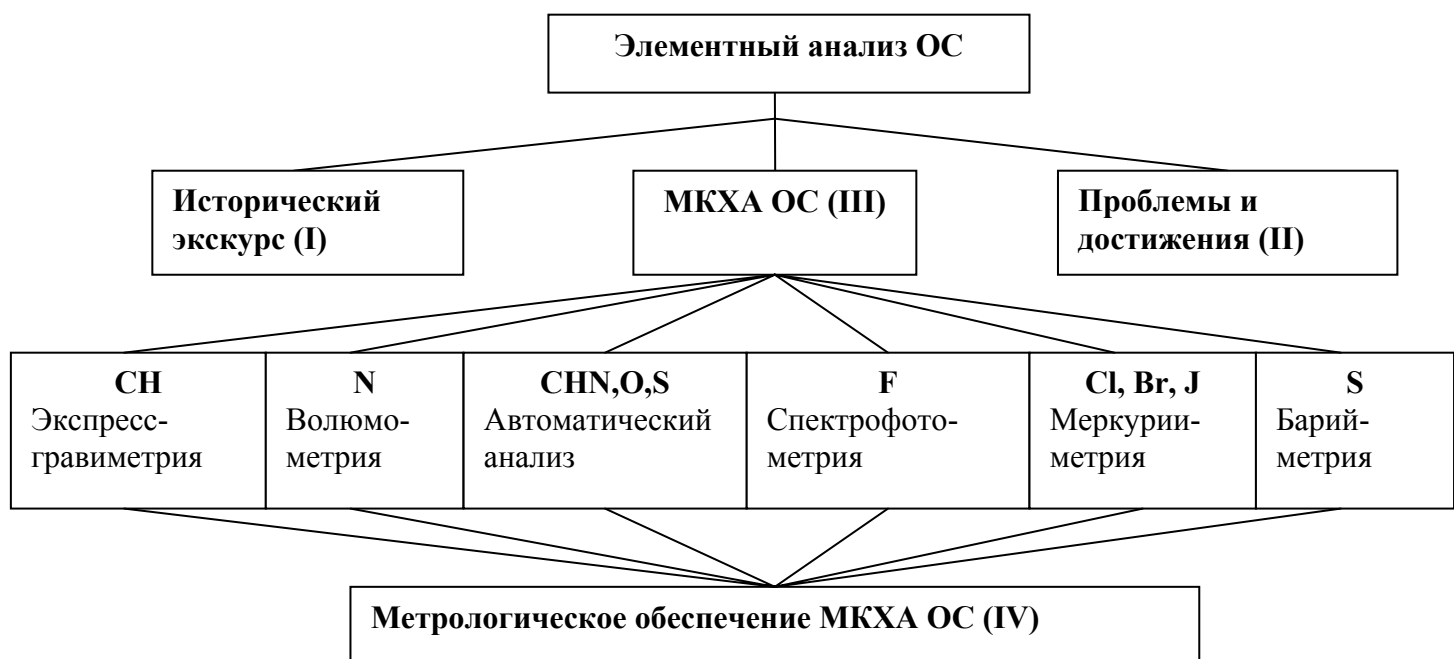


### Градуировочный график

## **Приложение 4**

### **Схемы**

## Схема1 структура курса





## Содержание

<b>Введение</b> -----	2
<b>Тема 1. Проблемы количественного элементного анализа органических соединений</b> -----	3
<b>Лекция 1</b>	
<b>Часть 1. Структура курса</b> -----	3
<b>Часть 2. Исторический экскурс</b> -----	5
<b>Часть 3. Проблемы и достижения элементного анализа органических соединений</b> -----	7
<b>Тема 2. Методы количественного элементного анализа органических соединений. Обзор наиболее употребляемых методов</b> -----	11
<b>Лекция 2</b>	
<b>Часть 1. Обзор наиболее употребляемых методов</b> -----	11
<b>Часть 2. Определение массовой доли углерода, водорода и некоторых гетероэлементов в органических соединениях методом экспресс-гравиметрии</b> - -----	13
<b>Лекция 3</b>	
Определение массовой доли некоторых гетероэлементов в органических соединениях методом экспресс-гравиметрии. Особенности метода -----	20
<b>Лекция 4</b>	
Особенности одновременного определения углерода, водорода и некоторых гетероэлементов методом экспресс-гравиметрии -----	55
<b>Лекция 5</b>	
Определение массовой доли азота в органических соединениях газометрическим методом -----	86

### **Тема 3. Элементный автоматический анализ органических соединений –98**

#### **Лекция 6**

Определение массовой доли углерода, водорода, азота в органических соединениях на автоматических анализаторах-----98

**Часть 1.** Предпосылки создания автоматических анализаторов ----- 98

**Часть 2.** Основные принципы автоматических методов «CHN» анализа - 104

#### **Лекция 7**

Коммерческие анализаторы ----- 128

**Часть 1.** Определение массовой доли углерода, водорода, азота в органических соединениях на автоматических анализаторах «CHN»: 240G; PE 2400, серия II («Perkin Elmer», США) ----- 128

**Часть 2.** Определение массовой доли углерода, водорода, азота в органических соединениях на автоматических анализаторах «CHN» модели: 1106, 1500, EA 1108 («Carlo Erba Instruments», Италия) ----- 133

### **Тема 4. Определение галогенов и серы в органических соединениях методом визуальной титриметрии и спектрофотометрии**

#### **Лекция 8**

Определение галогенов и серы. Методы разложения органических веществ 139

#### **Лекция 9**

Определение массовой доли фтора в органических соединениях спектрофотометрическим методом ----- 162

#### **Лекция 10**

Определение массовой доли хлора или брома (йода) в органических соединениях методом меркуриметрического титрования ----- 169

#### **Лекция 11**

Определение массовой доли серы в органических соединениях методом барийметрического титрования ----- 173

### **Тема 5. Метрологическое обеспечение количественного элементного анализа органических соединений ----- 177**

**Лекция 12****Часть 1 .** Оценка качества результатов анализа ----- 177**Часть 2.** Метрологическое обеспечение методик элементного количественного химического анализа органических соединений ----- 179**Лекция 13**

Стандартные образцы состава для методик элементного количественного анализа органических соединений ----- 180

**Лекция 14**

Методики (элементного) количественного химического анализа органических соединений ----- 207

**Часть1.** Аттестация методик выполнения измерений----- 207**Часть2.** Характеристики погрешности результатов измерений ----- 221**Лекция 15**

Результаты аттестации Методики количественного химического анализа «Определение массовой доли азота в органических соединениях волюмометрическим методом Дюма-Прегля-Коршун»----- 267

**Тема 6. Общие вопросы организации количественного элементного анализа органических соединений****Лекция 16****Часть 1.** Организация аналитических работ в лаборатории сервисного количественного элементного анализа органических соединений ----- 312**Часть 2.** Обобщение материала ----- 314**Занятие 17.** Консультации ----- 315**Занятие 18.** Зачёт ----- 315

Учебно-методическое обеспечение ----- 317

Рекомендуемая литература (основная) ----- 317

Рекомендуемая литература (дополнительная) ----- 317

Список принятых сокращений ----- 319

Приложения -----321

Приложение 1. Методики количественного химического анализа (МКХА)---322

Приложение 2. Таблицы	-----337
Приложение 3 Рисунки	----- 345
Приложение 4. Схемы	-----351
Содержание	----- 353