

Современные автоматические CHNS/O/X-анализаторы органических соединений

*Е.А. Зауэр

*Волгоградский государственный технический университет,
Российская Федерация, 400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28*

*Адрес для переписки: Зауэр Елена Александровна, E-mail: zea1@live.ru

Поступила в редакцию 1 декабря 2017 г., после доработки – 28 декабря 2017 г.

Дан обзор современного рынка автоматических элементных анализаторов, широко применяемых для контроля содержания углерода, водорода, азота, серы, кислорода и галогенов – основных элементов, входящих в состав органических соединений и определяющих их свойства. Рассмотрены принцип действия и варианты устройства основных блоков CHNS/O/X-анализаторов: блока ввода образцов, реакторного блока, блока разделения продуктов сжигания и блока детектирования. Отмечены последние разработки фирм-производителей элементных анализаторов, направленные на оптимизацию отдельных стадий элементного анализа: применение технологии сдвоенной печи, сжигание в трубках с устойчивым к высоким температурам керамическим покрытием, применение датчика пламени для контроля за процессом сжигания, инжекция кислорода под давлением для обеспечения эффективного сжигания самых сложных матриц, применение систем разделения с использованием уже ставшего классическим варианта газовой хроматографии или метода температурно-программируемой десорбции, применение различных систем детектирования. Представлены данные о наиболее важных технических и аналитических характеристиках анализаторов таких фирм, как Analytik Jena (Германия), Elementar Analysensysteme GmbH (Германия), Thermo Fisher Scientific (США), PerkinElmer (США), LECO (США), EuroVector (Италия), CE Instruments (Италия), Exeter Analytical (Великобритания): число вводимых проб, число и конструкция реактора, используемый газ-носитель, способ разделения и детектирования продуктов сгорания, тип и масса образца, определяемые элементы и диапазоны их концентраций, длительность анализа.

Ключевые слова: элементный анализ, анализатор, капсулирование, сжигание, реактор, детектор, калибровка.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2018, vol. 22, no. 1, pp. 6-19

DOI: 10.15826/analitika.2018.22.1.001

Modern automatic CHNS/O/X organic compound analyzers

*E.A. Zauer

Volgograd State Technical University, Lenin Avenue, 28, Volgograd, 400005, Russian Federation

*Corresponding author: Elena A. Zauer, E-mail: zea1@live.ru

Submitted 01 December 2017, received in revised form 28 December 2017

A review of the modern market for the automatic element analyzers widely used to control carbon, hydrogen, nitrogen, sulfur, oxygen and halogens, all of which are the main elements making up the organic compounds content and determining their properties, is presented. The operation principles and device variants of the main blocks of CHNS/O/X analyzers are considered including the sample introduction unit, the reactor unit, the combustion products separation unit and the detection unit. The latest developments of element analyzer manufacturers directed to optimize the individual stages of elemental analysis namely the application of double furnace technology, the incineration in tubes with a high temperature resistant ceramic coating, the application of a flame sensor for monitoring the combustion process, the injection of oxygen under pressure to ensure the efficient combustion of the most complex matrices, the use of separation systems such as already-established classical version of the gas chromatography or the temperature-programming desorption methods as well as the other detection systems are reviewed. The data on the most important technical and analytical characteristics of the analyzers such as Analytik Jena (Germany), Elementar Analysensysteme GmbH (Germany), Thermo Fisher Scientific (USA), PerkinElmer (USA), LECO

(USA), EuroVector (Italy), CE Instruments (Italy), Exeter Analytical (UK) are presented along with the data on the number of injected samples, the number and the design of the reactors, the carrier gases used, the methods of the separation and detection of combustion products, the types and the masses of the samples, the elements and ranges of the determined concentrations, and the duration of the analyses.

Keywords: elemental analysis, analyzer, encapsulation, combustion, reactor, detector, calibration

ВВЕДЕНИЕ

Углерод, водород, азот, сера, кислород и галогены относятся к числу основных элементов, входящих в состав органических соединений и определяющих их свойства. Они могут быть определены классическими химическими методами, обеспечивающими высокую точность. Однако, ввиду трудоемкости и длительности им на смену пришли автоматизированные устройства, требующие минимального вмешательства оператора и позволяющие проводить анализ всего за несколько минут и не одного (как в случае химических методов анализа), а сразу 4-5 элементов в одном аналитическом цикле. А элементный анализатор vario MICRO cube позволяет определять 6 элементов: дополнительно к базовой комплектации, обеспечивающей одновременное определение CHNS, можно определять O и Cl. Кроме того, анализировать можно различные типы матриц: полимеры, нефтепродукты, фармацевтические препараты, органические продукты, уголь, сельскохозяйственные продукты, продукты питания, корма, почвы и т. д.

Работа CHNS/O/X анализаторов основана на использовании классического метода Дюма-Прегля – сжигании пробы в присутствии окислителя в токе инертного газа. Сжигание может проводиться в статических (введение заданного объема кислорода), динамических (подача постоянного потока кислорода в течение заданного периода времени) или гибридных условиях. Статический вариант применяют в анализаторах с горизонтальным расположением реактора, динамический и гибридный – при вертикальном расположении реактора. Чаще всего в автоматических анализаторах реализуется динамический вариант сжигания [1-5]. Для обеспечения конверсии в реактор могут добавляться катализаторы. На выходе из реактора получают аналитические формы элементов: диоксид углерода CO_2 , воду H_2O , молекулярный азот N_2 и диоксид серы SO_2 .

В литературе имеется ряд работ, достаточно подробно освещающих становление, основные этапы развития и состояние автоматического элементного анализа. Это работы Гельмана Н.Э. с соавторами [6, 7], Баженовой Л. Н. [8], Фадеевой В.П. и Тиховой В.Д. [9], в которых, наряду с классическими методами элементного анализа органических соединений, рассмотрены предпосылки создания и основные принципы работы автоматических элементных анализаторов. Не менее интересны и информативны статьи, посвященные описанию отдельных стадий автоматического элементного анализа. Например, в статье Фадеевой В.П. с соавторами [10] представлены результаты использования в работе CHNS-анализаторов различных универсальных каталитических оксидных композиций, обеспечиваю-

щих полное разложение органических соединений и успешное определение C, H, и N в веществах любого элементного состава и структуры. Роли газовой хроматографии в элементном анализе посвящены работы [11-14, 15]. Проблемы определения серы в органических соединениях обсуждаются в обзоре [16].

Среди публикаций обзорного характера [17-19] особо хотелось бы выделить работу польских ученых [19], достаточно подробно освещающую становление, основные этапы развития и состояние автоматического элементного анализа.

В предлагаемом обзоре наряду с обсуждением общих вопросов элементного анализа органических соединений представлены новые технические решения последних лет по совершенствованию и автоматизации отдельных блоков элементных анализаторов, приведены и систематизированы основные технические и аналитические характеристики автоматических элементных анализаторов, выпускаемых такими известными фирмами, как «Elementar Analysensysteme GmbH» (Германия), Thermo Scientific (США), «CE Instruments» (Италия), EuroVector (Италия), «Perkin Elmer» (США), LECO (США), Analytik Jena (Германия), Antek (США), Exeter Analytical (Великобритания) [20-33].

1. ВЗВЕШИВАНИЕ, КАПСУЛИРОВАНИЕ И ВВОД ПРОБЫ

Современные элементные анализаторы рассчитаны на анализ проб различного агрегатного состояния и различной природы. Это могут быть твердые, жидкие, пастообразные, газообразные образцы, а также сжиженные газы.

Для взятия точной навески используют аналитические весы. Весы могут подключаться к анализатору для автоматического занесения массы образца в программное обеспечение (ПО). Например, в комплект анализаторов PerkinElmer входят управляемые микропроцессором ультрамикровесы AD-6 Autobalance, обеспечивающие взвешивание образцов в диапазоне от 0 до 1000 мг с точностью до 0,1 мкг, имеющие функцию автокоррекции для автоматического выбора диапазона и обеспечивающие автоматический ввод данных о весе образца в ПО.

Размер навески зависит от степени гетерогенности пробы и ее агрегатного состояния. Для взятия навески необходимы специальные контейнеры. Для твердых и жидких проб в качестве контейнеров используют одноразовые лодочки, капсулы или чаши, изготовленные из алюминиевой, серебряной или оловянной фольги толщиной не более 0,01 мм. Последнее особенно важно при работе с оловянными контейнерами: в случае несоблюдения этого требования олово будет частично возгораться и прохо-

дуть через зону доокисления, что исказит результаты анализа. Для твердых образцов применяют прессованные капсулы из серебра и олова, для жидких – гладкостенные. Капсулы запечатывают с помощью специальных устройств. Например, фирма Exeter Analytical Inc. разработала устройство Capsule Seale, которое делает холодный сварной шов капсул с образцом; в результате обеспечивается целостность образца и, что немаловажно, упрощается анализ высоколетучих образцов, таких как бензин и масла.

Для липких, волокнистых или других образцов, навески которых трудно взять с помощью обычных прессованных капсул, используют квадраты из алюминиевой, серебряной и оловянной фольги высокой чистоты. Образец помещается на квадрат и упаковывается путем складывания фольги вокруг образца.

Для ввода газов, находящихся под обычным давлением, фирма Analytik Jena специально разработала систему GSS. Пробы отбирают в специальные емкости - подушки Тедлара из прочного полимерного материала. С помощью модуля GSS происходит дозирование газа из этих емкостей в реактор. Стандартный модуль позволяет дозировать до 100 мл образца с различной скоростью.

Ведущим производителем и поставщиком практически всей номенклатуры расходных материалов (в том числе контейнеров) для элементных анализаторов различных моделей является фирма Elemental Microanalysis (г. Девон, Великобритания) [34].

Капсулированные образцы помещают в касету автоподатчика проб (автосэмплера). Автосэмплер позволяет быстро вводить навески в течение рабочего дня без участия оператора. Рассчитаны автосэмплеры на ввод от 23-32 до 120-125 образцов. Для предотвращения преждевременного испарения пробы на этапе ввода в реактор анализатор multi EA 5000 (фирма Analytik Jena, Германия) оборудован автоподатчиком кварцевых лодочек с функцией охлаждения; это позволяет анализировать легколетучие жидкости с низкими температурами кипения.

В начале анализа очередной навески контейнер с пробой попадает сначала в шлюзовую камеру, продуваемую газом-носителем, для удаления воздуха, а затем – в реакционную зону. Это позволяет добавлять в дозатор по ходу анализа серии навесок новые пробы, находящиеся в соприкосновении с окружающей средой.

В целях обеспечения точности измерений жесткие требования предъявляются к чистоте используемых при проведении анализа газов. Так степень чистоты кислорода, необходимого для сжигания, должна быть 99.9995 % и 99.998 %. Гелий, применяемый для переноса продуктов сжигания (а также для продувки прибора), должен быть квалификации «для газовой хроматографии». В некоторых системах в качестве альтернативы перенос продуктов сжигания может осуществляться аргонном, однако это обычно приводит к значительным потерям чувствительности анализа [3].

2. СЖИГАНИЕ ПРОБЫ

Сжигание проб проводят в реакторе, представляющем собой кварцевую трубку (иногда – металлическую из специального никелевого сплава), внутренний диаметр которой и наполнение различны для разных приборов. Использование фирмой Analytik Jena в анализаторе multi EA 4000 трубки сжигания НТС (High Temperature Ceramic) с устойчивым к высоким температурам керамическим покрытием позволяет сжигать образец при высоких температурах до 1500° С без катализаторов (то есть, без наполнения).

Реактор помещают в вертикальную или горизонтальную печь и в среде кислорода подвергают воздействию высокой температуры, приводящей к минерализации пробы. У анализаторов с вертикальной конструкцией печей существует проблема образования и накопления остатков от сжигания предыдущих проб, которые изменяют характеристики газового потока камеры сгорания. Это оказывает прямое влияние на стабильность градуировочных характеристик и существенно снижает точность анализа. Чтобы уменьшить влияние накапливающегося в зоне горения вертикальной печи осадка от сжигания предыдущих образцов, необходимо проводить очистку вертикального реактора после сжигания 20 образцов. При использовании горизонтальной конструкции печей (анализатор модели CE 440 фирмы Exeter Analytical, Великобритания) устраняется эффект памяти, характерный для вертикальной конфигурации, и можно анализировать более 1000 образцов без необходимости удаления отходов и очистки. В результате обеспечивается более длительная стабильность градуировки прибора и повышается точность анализа [3-5].

Фирма Analytik Jena (Германия) разработала уникальную технологию сдвоенной печи (Double Furnace), быстро, оптимально, с минимальными усилиями адаптируемую к матрице образца и стандарта: печь легко и быстро трансформируется из горизонтального положения в вертикальное и обратно с помощью рукоятки, не расходуя время на переконструирование и перенастройку прибора и позволяя определять содержание углерода, серы, азота одновременно и хлора (при последовательном определении). Вертикальный режим используют для быстрого и точного анализа жидкостей и газов (особенно в диапазоне следов); горизонтальный – для твердых образцов, а также образцов повышенной сложности, летучести и вязкости.

В анализаторах фирмы LECO пробу вводят в большом керамическом пористом тигле; это улучшает процесс сжигания макрообразцов и позволяет без очистки анализировать до нескольких сотен проб.

Модульный дизайн многих элементных анализаторов (например, анализаторов разработки Analytik Jena) позволяет легко собирать их из отдельных блоков, достраивать при необходимости под задачи пользователей. Эта адаптируемость позволяет не только гибко работать, но и исполь-

Таблица 1

Процессы, происходящие в реакторе CHN-анализатора [4]

Table 1

Processes occurring in the CHN-analyzer reactor [4]

Зона сжигания	Зона восстановления
O_2 $C \rightarrow CO_2$ 975 °C	Cu $O_2 \rightarrow CuO$ 650 °C
O_2 $H \rightarrow H_2O$ 975 °C	Cu $NOxides \rightarrow N_2 + CuO$ 650 °C
O_2 $N \rightarrow N_2 + N\text{-oxides}$ 975 °C	

зывать широкий диапазон масс образцов от доли миллиграмма до нескольких граммов (макросистемы). Возможны различные конфигурации анализаторов: для определения, например, CHN, CHNS, CNS или N. Наиболее распространенные конфигурации CHN и CHNS.

В зависимости от конфигурации элементного анализатора в реакторном блоке устанавливаются либо одну, либо две реакторные печи. При установке двух реакторных печей печь блока сжигания всегда располагается впереди, а печь блока восстановления – непосредственно за ней.

Минерализация пробы проходит в трех зонах: зоне пиролиза, зоне доокисления и восстановительной зоне. Основные процессы, происходящие в реакторе CHN-анализатора, представлены в табл. 1.

Непосредственно в зону (или реактор, в случае двухреакторного варианта) *сжигания* подается кислород в количестве, достаточном для перевода всех элементов образца в оксиды. За счет химических реакций окисления температура в трубке сжигания кратковременно превышает 1600 °C (т.н. температура вспышки), при которой полностью разлагается любая неорганическая составляющая образца. При этом окисляется и материал контейнера (лодочки, капсулы или чаши), если он изготовлен из алюминиевой или оловянной фольги. Использование контейнеров из олова способствует более полному превращению пробы в газообразные продукты: благодаря его энергичной экзотермической реакции температура в реакторе сжигания кратковременно поднимается до 1800°C.

Стадия окисления определяет качество эксперимента: при корректном ее протекании обеспечивается лучшая воспроизводимость анализа при минимальном числе повторов. Для контроля за процессом сжигания фирма Analytik Jena разработала датчик пламени (Flame Sensor FS). Он позволяет в автоматическом режиме оптимизировать параметры сжигания жидких и твердых проб, подаваемых с помощью лодочки в горизонтальном режиме, и тем самым обеспечивает мягкое и полное окисление всех компонентов в пробах любой при-

роды. Кроме того, датчик пламени позволяет снизить эксплуатационные расходы.

Применение в приборах EuroEA 3000 фирмы EuroVector (Италия) технологии сжигания TurboFlash, предполагающей инъекцию кислорода под давлением (независимо от давления и скорости потока газа-носителя), обеспечивает эффективное сжигание самых сложных матриц.

В анализаторах CHN628 фирмы LECO (США) поток кислорода с помощью так называемого кварцевого копыа направляется непосредственно на образец, тем самым ускоряя процесс горения и обеспечивая высокое качество восстановления.

Часто в пределах зоны пиролиза не происходит полного разложения пробы. Во избежание этого газообразные продукты пиролиза захватываются газом-носителем и проходят через слой катализатора, где происходит их доокисление.

Основными окислительными реагентами являются Cr_2O_3 , CuO , CeO_2 , $Pt + Ag_2WO_4$ на оксиде магния, SnO_2 , $Ag_2O + Ag_2WO_4$ на хромосорбе P, $AgVO_3$. При анализе трудносжигаемых веществ применяют $AgVO_3$, соединений бора – WO_3 , полимеров, содержащих бор и кремний, – $MnO_2 + Cr_2O_3 + WO_3$, а также смесь $WO_3 + Ag_2WO_4 + AgMnO_4$. Было предложено и универсальное наполнение, состоящее из золотой и серебряной ваты, платинированного асбеста и слоя из 9 частей MgO и 1 части смеси (1 : 4) Ag_2WO_4 ; ZrO_2 и платинированного асбеста. Были получены хорошие результаты при анализе соединений фтора и фосфора с Co_3O_4 на Al_2O_3 , с Ag на пемзе и CeO_2 .

В качестве селективно-адсорбирующих реагентов чаще всего применяют обладающие большой поверхностью препараты серебра (Ag , Ag_2WO_4 , $AgVO_3$). Эффективными являются комбинированные препараты: так, например, $Co_3O_4 + Ag$, $SnO_2 + Ag$; $AgVO_3$ и Ag с Al_2O_3 адсорбируют SO_2 активнее, чем металлическое серебро; смешанный препарат $3MgO \cdot Al_2O_3$ намного интенсивнее поглощает фтороводород, чем чистый MgO . Также хлористый водород активнее поглощают Ag_2WO_4 на MgO и Ag с Al_2O_3 , чем Ag_2WO_4 или $AgVO_3$. Для поглощения фтора чаще всего применяют MgO , эффективен и NiO . Эти реагенты помещают либо в зону доокисления, либо в восстановительную зону в соответствии с оптимальной температурой их действия.

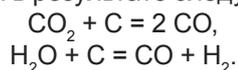
Далее газообразные продукты разложения с током газа-носителя попадают в зону (или реактор, в случае двухреакторного варианта) восстановления, где происходят следующие процессы: количественное восстановление оксидов азота в элементный азот; поглощение не прореагировавшего избыточного кислорода; хемосорбция галогенов; конверсия SO_3 в SO_2 при определении серы и при совместном определении CHNS или CNS. Эту зону (или реактор) обычно наполняют металлической проволокообразной медью с относительно большой площадью активной поверхности. В случае однореакторного варианта медь расположе-

на в основании реактора сжигания. В каждом случае следует выбирать оптимальные температуру и длину слоя. Обычно при CHN-определении в восстановительной зоне поддерживают температуру 650 °С, при определении S – 820 °С. Недостатком меди является ее склонность к спеканию при указанной температуре. Для предотвращения этого можно использовать промытую и прокаленную кварцевую крошку, смешивая ее с медью в соотношении 1 : 4 по объему.

Наряду с углеродом, водородом и азотом с помощью автоматических анализаторов определяют серу и кислород.

Сера в продуктах окисления может присутствовать в виде оксидов двух составов – SO₂ и SO₃. Для обеспечения полной конверсии SO₃ в SO₂ применяют оксиды ванадия, щелочных металлов, серы, нанесенные на кремнеземистый носитель [35, 36].

Для прямого определения кислорода практически во всех случаях используют пиролиз пробы в инертном газе (чаще всего гелии) и восстановительную конверсию продуктов пиролиза на угольном контакте с никелем (анализатор FlashSmart фирмы Thermo Fisher Scientific) или платиной (анализатор Exeter Analytical CE 440) аналогично классическому элементному анализу, предложенному Унтерцаухером. На этом принципе основано определение кислорода на анализаторе 2400 Series II фирмы PerkinElmer и анализаторе FlashSmart фирмы Thermo Fisher Scientific. Пиролиз пробы при восстановительной конверсии на угольном контакте проводят в серебряных (платиновых) лодочках или капсулах. В качестве оптимальной рекомендуется температура 1050 °С и для чистого угля, и для катализированных контактов. Кислород определяется в виде монооксида углерода – CO, который образуется в результате следующих реакций:



В некоторых автоматических анализаторах (например, анализатор CE 440 Exeter Analytical) 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 N₂, CO₂, H₂O в гелии, как при определении C, H, N. Это дает возможность применять прибор не только для определения C, H, N, но и O. Каталитическое гидрирование пробы может быть использовано при анализе достаточно летучих веществ простого химического состава, предпочтительно состоящих только из C, H и O.

3. РАЗДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ СЖИГАНИЯ

Для разделения образующейся в результате сжигания газовой смеси на индивидуальные компоненты применяют газовую хроматографию ГХ (чаще) или систему адсорбционных колонок.

В первом случае используют встроенную хроматографическую колонку. Чаще всего это вариант элюэнтной хроматографии. Однако фирма Perkin Elmer, например, применяет для разделения фронтальную хроматографию: ступенчатый сигнал, согласно данным фирмы, обеспечивает более простое, надежное и точное определение газов сгорания; устраняются отклонения, связанные с количественной оценкой пиковых сигналов.

При использовании системы адсорбционных колонок продукты сгорания переносятся газом-носителем (гелием) в наполненную медью трубку, где оксид азота восстанавливается до азота и поступает сразу в детектор по теплопроводности, а CO₂, H₂O и SO₂ сорбируются в ловушках селективными адсорбентами. После выхода пика азота и возвращения сигнала аналитической ячейки на нулевую линию, нагреванием последовательно десорбируют и анализируют все компоненты газообразной смеси. Это так называемый метод температурно-программируемой десорбции (Temperature Programmed Desorption – TPD), при котором очередное повышение температуры происходит только после завершения детектирования предыдущего пика. Такой метод обеспечивает полное разделение пиков даже при большой разнице концентраций (% мас.) элементов (например, разделение CO₂ и N₂ возможно при соотношении концентраций C : N, равном 5000 : 1 для анализатора vario MICRO cube и до 12000 : 1 для анализатора vario EL cube; разделение CO₂ и SO₂ возможно при отношении C : S до 4000 : 1). Согласно данным фирмы Elementar Analysensysteme GmbH, метод TPD обеспечивает большую (по сравнению с газохроматографическим методом разделения) емкость по определяемым элементам, более высокие показатели по устойчивости и долговечности.

В анализаторах фирмы Analytik Jena (Германия) блоки восстановления и разделения продуктов окисления (хроматографические или с помощью адсорбционных колонок) отсутствуют, поскольку используются селективные детекторы для CO₂, SO₂, NO_x и HCl. В анализаторах CHN628 фирмы LECO также исключена необходимость в методах хроматографического разделения.

4. ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ПРОДУКТОВ СЖИГАНИЯ

С потоком газа-носителя разделенные газы последовательно попадают на соответствующие детекторы. Для детектирования используют – детекторы теплопроводности (катарометры) (Thermal conductivity detector – TCD) для определения углерода, водорода и азота; – недисперсионный ИК-детектор (NDIR-детектор) для определения серы, кислорода и углерода; – хемилюминесценцию (Chemiluminescence – CLD) для определения азота; – ультрафиолетовую флуоресценцию (Ultraviolet Fluorescence – UVF) для определения серы;

- микрокулометрию (кулонометрическое титрование) для определения хлора;
- технологию ионной хроматографии (Combustion Ion Chromatography – **CIC**) для определения галогенов и серы;
- электрохимический твердотельный детектор (**CHD**) для определения азота;
- пламенный фотометрический детектор (Flame photometric detector – **FPD**) для определения серы.

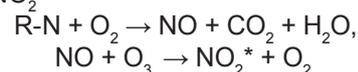
В основу работы TCD положен процесс передачи тепла от нагретого чувствительного элемента к более холодному корпусу детектора за счет теплопроводности газового потока. С изменением состава газового потока меняется его теплопроводность, т.е. количество тепла, отводимое от чувствительного элемента. Это, в свою очередь, приводит к изменению температуры, а, следовательно, и электрического сопротивления чувствительного элемента. В измерительной схеме TCD возникает сигнал в виде разности потенциалов (напряжения), величина которого пропорциональна концентрации определяемого вещества в газе-носителе. TCD является универсальным детектором и может обнаруживать воздух, водород, окись углерода, азот, оксид серы, неорганические газы и многие другие соединения. Используемый фирмой Elementar Analysensysteme GmbH (Германия) в анализаторе vario MICRO cube высокочувствительный детектор по теплопроводности имеет линейный динамический диапазон от 0.01 до 100 % мас. и защищен от воздействия кислорода.

Принцип работы недисперсионного ИК-детектора (NDIR) основан на том, что различные газы имеют разные максимумы поглощения ИК излучения, поэтому тип и концентрация газа могут быть определены путем измерения и анализа кривой поглощения ИК излучения газом: по изменению интенсивности ИК излучения до и после поглощения в инфракрасном детекторе с избирательной чувствительностью. Полученный спектр сравнивается с набором спектров с известным содержанием азота (белка). Многоканальный недисперсионный ИК-детектор позволяет определять углерод и серу в широком диапазоне концентраций, от ppm до нескольких процентов. Фирма Analytik Jena (Германия) модернизировала конструкцию ИК-детектора. Принципиальное отличие предложенного фирмой фокусирующего детектора (FC-NDIR) заключается в применении оптической системы вместо трубки с полированными стенками, в которой для концентрирования энергии излучения использовали многократное отражение лучей. Со временем стенки трубки тускнели и чувствительность детектора падала. В оптической системе ИК-детектора новой серии multi N/C® лучи собираются в пучок с помощью специальной линзы, проходят через анализируемый газ и идут на детектор. Современные детекторы имеют большой срок службы, поскольку линза выполнена из стекла со специальным кварцевым покрытием, и со временем чувствительность оптической системы не меняется. Источником света является высокоинтенсивный

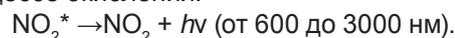
пульсирующий излучатель. Пульсация источника обеспечивает последовательную запись темного и аналитического сигналов, а высокая интенсивность в сопряжении с новой системой регистрации – более высокую чувствительность анализа. Так при переходе от TCD к ИК-детектору интервалы определения изменяются соответственно: для серы с 0.03-1.2 мг до 0.5-600 мкг, для кислорода с 0.03-5 мг до 0.005-2 мг (Elementar Analysensysteme GmbH, Германия). Для измерения интенсивности светового потока, прошедшего через анализируемый газ, используется пиродетектор, чувствительность которого регулируется электроникой и позволяет без разбавления определять концентрацию углерода от нескольких ppm до десятков процентов.

Стабильность показаний ИК-детектора во многом зависит от скорости течения анализируемого газа. Любые флуктуации потока на этапе ввода образца в систему, вызванные такими процессами, как испарение, конденсация и изменение скорости введения, влияют на правильность и воспроизводимость конечных результатов. Применение техники VITA позволяет с помощью высокоточного цифрового расходомера параллельно показаниям ИК-детектора регистрировать скорость потока газа и учитывать ее при формировании интегрального пика. На основании полученных данных программа с помощью специальных математических алгоритмов производит нормализацию сигнала и приводит его к такой форме, как если бы поток газа был постоянным в течение длительного времени.

Метод хемилюминесцентного детектирования (CLD) заключается в сжигании образцов в среде чистого кислорода при высокой температуре с образованием NO и окислением NO с помощью озона до NO₂



и измерением интенсивности хемилюминесценции в красной и инфракрасной области, возникающей в процессе окисления:



Интенсивность хемилюминесцентного свечения (химической люминесценции) с максимумом в области 1200 нм, пропорциональная концентрации оксида азота, регистрируется фотоумножителем, используемым в качестве детектора.

CLD применяется в анализаторах фирмы Analytik Jena (Германия) для определения азота.

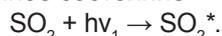
Пламенный фотометрический детектор (FPD) представляет собой ионизационно-плазменную ячейку, соединенную с оптической системой, измеряющей силу свечения водородного пламени в момент сгорания в нем анализируемых образцов. В восстановительном пламени образуется возбужденная сера (S₂*), характерную хемилюминесцентную эмиссию которой детектируют на длине волны 394 нм. В работе [37] отмечены преимущества применения FPD для определения серы на уровне нанogramмовых содержаний: пределы обнаружения

для твердых веществ составили 1.2 нг S, для жидкостей 0.2 нг S в сравнении с TCD.

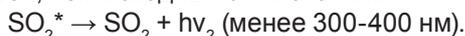
Метод ультрафиолетовой флуоресценции (UVF) является одним из самых надежных и универсальных для определения микросодержаний серы в самых различных продуктах. На этом методе основано определение серы в анализаторах MultiTek фирмы Antek (США). При использовании этого метода детектирования серусодержащий образец сжигают в среде чистого кислорода при высокой температуре с образованием SO_2 в реакционной камере



Далее образовавшийся SO_2 поступает в ультрафиолетовый детектор, где он облучается ультрафиолетовым светом. Молекулы SO_2 поглощают энергию ультрафиолетового излучения и переходят в возбужденное состояние

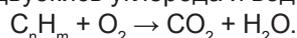


Поскольку возбужденное состояние молекулы неустойчиво, возбужденный SO_2^* мгновенно распадается с испусканием света с длиной волны большей, чем исходный УФ-источник



Излучение фиксируется с помощью чувствительного к синим лучам фотоумножителя. Количество излучаемого света пропорционально общему количеству SO_2 , присутствующего в газе, что в свою очередь соответствует общей сумме серы в образце.

Одновременно при сжигании углеводородов образуются двуокись углерода и вода:

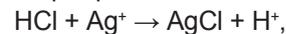


Образующуюся воду, в которой может растворяться образовавшаяся двуокись серы, удаляют, пропуская газовый поток через мембранный осушитель. Действие мембранного осушителя основано на диффузии молекул воды через трубчатый полимерный материал PermPure, проницаемый для воды, но не проницаемый для газа. Продиффундировавшая вода удаляется встречным потоком сухого газа. Используется либо газ с выхода детектора, пропущенный через поглотитель влаги, либо отдельный поток сухого газа. Некоторые производители последовательно с мембранным осушителем устанавливают сернокислотный барботер для более полного удаления влаги.

Метод ультрафиолетовой флуоресценции не требует применения водных растворов, способных активно поглощать оксиды серы. Поэтому приборы, реализующие его, могут комплектоваться детектором для одновременного определения азота хемилюминисцентным методом из той же пробы.

При использовании для детектирования микрокулонометрии можно определять содержания хлора. Полученный после сжигания хлорсодержащего образца хлористый водород освобождается от влаги. Трубки, по которым проходит газ из реактора сжигания в сосуд с серной кислотой, подогреваются для предотвращения образования конденсата. Это повышает качество определения хлора и уменьшает эксплуатационные расходы. Интенсивность подогрева контролируется системой са-

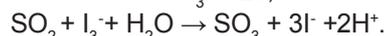
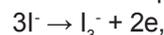
моконтроля **SCS** (Self Check System). Осушенный хлористый водород далее поступает в микрокулонометрическую ячейку, состоящую из трех самостоятельных электродов: платинового, серебряного (для генерации катионов серебра $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + e$) и сенсорного. В ячейке анионы хлора связываются с катионами серебра, находящимися в растворе



что приводит к изменению разности потенциалов между электродами. При изменении потенциалов образуется ток, который регистрируется усилителем.

Поскольку определение хлора посредством кулонометрии является абсолютным методом, градуировка не требуется. Количество хлора рассчитывается исходя из количества электричества, затраченного на титрование.

Аналогичный способ детектирования может быть применен и для определения серы, с той лишь разницей, что SO_2 , полученный после сжигания содержащего серу образца и поступающий в кулонометрическую ячейку, автоматически оттитровывается сгенерированными в ней трийодид-ионами I_3^- :



Технология ионной хроматографии (**СIC**) продуктов пиролиза используется в приборах компаний Antek и позволяет проводить полностью автоматический анализ твердых и высоковязких образцов на содержание галогенов и серы в сложных матрицах.

Фирма Analytik Jena (Германия) использует в своих анализаторах широкодиапазонные детекторы HiPerSens® Detection с регулируемой чувствительностью, которые позволяют работать без разбавления проб, обеспечивая линейность в широком диапазоне концентраций: от ультраследовых (ppb) до высоких процентных содержаний. Возможность анализа без разбавления не только сокращает длительность анализа и эксплуатационные расходы, но также исключает источник внесения дополнительных погрешностей в определение. В результате в рамках одной методики становится возможным определять различные концентрации анализируемого вещества.

Электрохимический твердотельный детектор (**CHD**) фирма Analytik Jena (Германия) применяется для определения азота. Детектор состоит из индикаторного и рабочего электродов, на которых происходят следующие процессы:

Равновесный процесс:



Индикаторный электрод: Рабочий электрод:
 $\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + 3\text{H}^+ + 3e$ $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}.$

В табл. 2 и 3 приведены основные технические и аналитические характеристики наиболее широко используемых элементных анализаторов с конфигурацией CHN, CHNS и CHNS/O и CHNS/O/X.

Таблица 2

Table 2

Технические и аналитические характеристики многоэлементных анализаторов типа CHN, CHNS и CHNS/O

Technical and analytical characteristics of the multi-element analyzers such as CHN, CHNS and CHNS/O

Основные блоки	Основные технические и аналитические характеристики	Компания-производитель и модель прибора					
		Thermo Scientific (США) FlashSmart	CE Instruments (Италия)	EuroVector (Италия) EuroEA3000	Perkin Elmer (США) 2400 Series II	Exeter Analytical (Великобритания) CE440	LECO (США) TruSpec Mi-cro
Блок ввода образцов (проб)	Автомат подачи пробы	MAS Plus Autosampler	AS 23 и AS 50	–	–	–	–
	Количество проб	32	23 и 50	80	60	120	30–120
Реакторный блок	Количество реакторов	1	2	1	2	2	U-образный
	Конструкция реактора	Вертикальный	Вертикальный	Вертикальный	Вертикальный	Вертикальный	Вертикальный
Газ-носитель	Температура, °С	1060	1100 -1200	До 1100	100-1100	975	До 1050 (1450 в до-полнительном модуле S)
	В режимах CHN и CHNS В режиме O	He	He	He	He или Ar He – для Ag-контейнеров; смесь He : H ₂ (95 % : 5 %) – для Sn-контейнеров	He	He
Блок разделения продуктов сжигания	Тип	1 ГХ колонка	2 колонки	1 ГХ колонка	1 ГХ колонка (фронтальная)	Ловушки	–
	Время разделения	–	–	От 200 до 280–300 с	–	–	–

Блок детектирования*	-	для NCS: TCD; для CHNS: TCD; для S: FPD	TCD	TCD	TCD	TCD	TCD	TCD	для CH: ИК; для N: TCD; для S: ИК
Тип образца	Агрегатное состояние	Твердые и жидкие	Твердые и жидкие	Твердые и жидкие	Твердые и жидкие	Твердые и жидкие	Твердые и жидкие	Твердые и жидкие	Твердые и жидкие
	Тип матрицы	Органические и неорганические	-	Органические и неорганические	Органические и неорганические	Органические и неорганические	Органические и неорганические	Органические и неорганические	Органические и неорганические
Масса навески		0.1 – 100 мг	-	-	-	0.1 – 500 мг	От 1-5 мг до 500 мг для образцов с низким содержанием С	Твердые – до 750 мг; жидкие – до 1 мл	1 – 10 мг
Материал капсул		Олово – для CHNS, серебро - для O	Ag	Sn, Ag	Sn, Al, Ag	Sn, Al	Sn, Al	Sn, Ag, керамика	
Определяемые элементы		CHNS/O	CHN; O или S	CHNS; O или S.	CHN; N	CHNS (опции: O)	CHN/O/S	CHN (опции: S)	CHNS (опции: O)
Время анализа		CHN: менее 7 мин, CHNS и NCS: менее 10 мин, O: менее 5 мин	-	CHNS: менее 5 мин O: менее 2 мин	CHN: менее 5 мин O: менее 2 мин	CHN < 6 мин CHNS – 8 мин. CHNS/O – 4 мин.	CHN: менее 5 мин	CHN: 4-5 мин S: менее 2 мин	CHNS: 4 мин O: 2 мин
Диапазоны концентраций определяемых элементов		для твердых проб: 100 ppm – 100 %; для жидких проб: 1–10 ppm	C 15-85 % H 1.5-15.0 % N 5.5-80.0 %	CHNO 0.001-100 %	CHNO	C 0.001- 3.6 мг, H 0.001-1.0 мг, N 0.001- 6.0 мг, S 0.001- 2.0 мг O 0.001- 2.0 мг	100 ppm – 100 %	C: 50 ppm – 50 % H: 200 ppm – 50 % N: 80 ppm – 50 %	

Применения: * TCD – детектор теплопроводности (катарометр); FPD – пламенный фотометрический детектор; «-» – данные отсутствуют.

Таблица 3

Table 3

Технические и аналитические характеристики многоэлементных анализаторов типа CHNS/O/X

Technical and analytical characteristics of CHNS/O/X multi-element analyzers

Основные блоки	Технические и аналитические характеристики	Компания-производитель и модель прибора			
		Antek (США)	Elementar Analysensysteme GmbH (Германия)	Analytik Jena (Германия)	
Блок ввода образцов (проб)	Ручной	Multitek	vario MICRO cube	vario EL cube	multi EA 5000 multi EA 4000
	Автоматический	-	-	-	Только жидкие образцы. Автоинжектор – полуавтоматический ввод пробы, автодозатор серии APG
Реакторный блок	Модель	-	VLS (Vario Liquid Sampler)	-	MMS 5000
	Число проб, шт.	105	120/80	39/79	Образцы: жидкие – 112 шт.; твердые – 35 шт.
	Число реакторов	-	2	2	1
Блок разделения продуктов сжигания	Конструкция реактора	С горизонтальной или вертикальной пиролитической печью	Вертикальная	Вертикальная	Сдвоенная печь
	Температура, °С	1075 ± 25	1200-1600	1200-1600	700-1100
Блок детектирования*	Галогены: СІС	S: UVF; N: CLD; Галогены: СІС	на одной колонке	TPD	-
			на трех колонках	CHNS: TCD; S и O: ИК-детектор или TCD; Cl: электрохимический детектор;	N: CLD или CHD; S: UVF; C: NDIR; Cl: кулонометрически
					S C: NDIR (одновременно); Cl: кулонометрически (последовательно)

Газ-носитель		Ag или He	He (Ag – альтернативный вариант)	Ag	Ag
Тип образца	Агрегатное состояние	Жидкости, твердые, газы, сжиженные газы	Твердые и жидкие	Твердые, жидкие, газы, сжиженные газы	Твердые
	Тип матрицы		Органические и неорганические	Органические и неорганические	Органические и неорганические
Масса (объем) навески	Жидкие: 1-20 мкл Твердые: до 0.5 г		0.03-10 мг Твердые: от 0.5 мг до 200 мг. Жидкие: от 25 мкл до 200 мкл	100 мг	до 3 г
Материал капсул	–	–	Sn	–	–
Время анализа	3-4 мин для жидкости/газа; 2-15 мин для твердых/вязких образцов (при вводе в лодочке) 15-30 мин галогены		Около 10 мин для CHNS	Вертикальный режим: NSC – 4 мин; CI – 8 мин. Горизонтальный режим: NSC – 9 мин.; CI–10 мин	C/S: 2-3 мин CI: 3-10 мин
Определяемые элементы	N, S и галогены		C, H, N, S (дополнительные опции: O, Cl)	C, N, S, Cl	C, S, Cl
Диапазоны концентраций определяемых элементов	N: 0.20-5000 ppm (от ppb до 17 %) S: 0.20-5000 ppm (от ppb до 40 %) Галогены: 0.5-10000 ppm (от ppb до 1 %)		C: 0.03-7 мг (100 %), H: 0.03-0.5 мг (100 %), N: 0.03-1.1 мг (100 %), S: 0.03-1.2 мг (100 %) на TCD или 0.5-600 мкг на ИК, O: 0.03-5 мг на TCD и 0.005-2 мг на ИК, Cl: 1-50 мкг	CI: 100 ppb – 10 % S: 10 ppb – 1 % N: 30 ppb – 1 %	C: 0 – 100 % S: 0 – 20 % Cl: 0 – 20 %

Примечания: TCD – детектор теплопроводности (катарометр); NDIR – недисперсионный ИК-детектор; UVF – метод ультрафиолетовой флуоресценции; CLD – хемиллюминесцентный детектор; SHD твердотельный электрохимический детектор; CIS – ионная хроматография. TPD – метод температурно-программируемой десорбции; «←» – данные отсутствуют.

5. ГРАДУИРОВКА

Количественное определение содержания элементов требует градуировки прибора. Для ее осуществления необходимы высокочистые стандартные образцы с установленным содержанием элементов. Стандартные образцы для элементного анализа выпускают фирмы Elemental Microanalysis (г. Девон, Великобритания) [34], LECO [38], ИОС им. И.Я. Постовского УрО РАН [39] и др.

В табл. 4 приведены составы стандартных образцов, используемых фирмой Exeter Analytical Inc для элементного анализа [40].

Таблица 4

Состав стандартных образцов для элементного анализа фирмы Exeter Analytical Inc.

Table 4

Composition of the standard samples by Exeter Analytical Inc. for the elemental analysis

Стандарт	Массовая доля, %				
	C	H	N	O	S
Ацетанилид	71.09	6.71	10.36	11.84	–
Антрацен	94.34	5.66	–	–	–
Атропин	70.56	8.01	4.84	16.59	–
Кислота бензойная	68.85	4.95	–	26.20	–
1-Хлор-2,4-динитробензол	35.58	1.49	13.83	31.60	–
Циклогексанон 2,4-динитрофенилгидразон	51.79	5.07	20.14	23.00	–
Цистин	29.99	5.03	11.66	26.63	26.69
S-Бензилтиуроний хлорид	47.40	5.47	13.82	–	15.82
Стеариновая кислота	76.00	12.75	–	11.25	–
Сульфаниламид	41.85	4.68	16.27	18.58	18.62

6. ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ

Многоканальный интерфейс соединяет анализатор с ПК. С помощью программного обеспечения (ПО) задается и контролируется каждый параметр, ведется мониторинг всех зон прибора, требующих периодического технического обслуживания, выполняется тест на утечки, протоколирование всей информации, связанной с состоянием прибора. Пакет программного обеспечения обычно располагает богатой библиотекой готовых к использованию методик, осуществляет управление прибором, сбор данных из детекторов, калибровку и генерирует отчеты. Возможны также дистанционные диагностика и управление анализатором через Интернет.

ВЫВОДЫ

В заключение хотелось бы отметить, что автоматизированный элементный анализ продолжает развиваться и совершенствоваться благодаря появлению и внедрению новых технических и аналитических решений. Кроме того, он дополняет такие методы, как масс- и ЯМР-спектрометрия [41], обеспечивая точный количественный анализ содержания основных элементов органического соединения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Analytical Methods Committee. Evaluation of analytical instrumentation. Part XIX CHNS elemental analyzers // *Accred Qual Assur.* 2006. V. 11. N 11. P. 569–576.
2. Gröbel A. Multielementanalysator-Serie multi EA: Trends in der Elementaranalysentechnik. *Labo Online - Analytic, Labortechnik, Life Sciences.* 2008. [Электронный ресурс]: <https://www.labo.de/analyseninstrumente/instrumentelle-analytik---multielementanalysator-serie-multi-ea.htm> (дата обращения 29.09.2017).
3. Hemming P.E. Implications of Instrument Design on CHN Microanalysis Data Quality // *LABMATE UK & IRELAND - AUGUST/SEPTEMBER.* 2015. Sep 01. P. 34-38. [Электронный ресурс]: <https://www.labmate-online.com/article/laboratory-products/3/exeter-analytical-uk-ltd/implications-of-instrument-design-on-chn-microanalysis-data-quality-nbsp/1925> (дата обращения 29.09.2017).
4. Hemming P.E. C,H,N Micro-analysis: a comparative review of the effects of instrument design on analytical performance // *Exeter Analytical (UK) Ltd.* [Электронный ресурс]: <http://www.scs.illinois.edu/microanalysis/instruments/CHN440.php> (дата обращения 29.09.2017).
5. Hemming P.E., Murphy A.F. CHN Analysis // *International LabMate.* 1996. V. 20, № 7. P. 11–12.
6. Гельман Н.Э., Кипаренко Л.М. Автоматический элементный анализ органических соединений // *ЖВХО им. Менделеева.* 1980. Т. 25, № 6. С. 641.
7. Методы количественного органического элементного микроанализа / Гельман Н.Э. [и др.]. М.: Химия, 1987. 295 с.
8. Баженова Л.Н. Количественный элементный анализ органических соединений / Курс лекций. ГОУ ВПО Уральский государственный университет им. А.М. Горького. Екатеринбург, 2008. 356 с. <http://elar.urfu.ru/handle/10995/1399>.
9. Фадеева В.П., Тихова В.Д. Количественный элементный анализ органических веществ и материалов. Учебно-методическое пособие. Новосибирский государственный университет. Новосибирск, 2013. 128 с. <https://search.rsl.ru/ru/record/01007881068>.
10. Фадеева В.П., Тихова В.Д., Никуличева О.Н. Элементный анализ органических соединений с использованием автоматических CHNS-анализаторов // *Ж. аналит. химии.* 2008. Т. 63, № 11. С. 1197–1210.
11. Rezl V., Janák J. Elemental analysis by gas chromatography // *J. Chromatogr.* 1973. V. 81. P. 233–260.
12. Rezl V., Bursa, J. Identification of organic compounds by an elution gas chromatography-reactor-frontal gas chromatography system // *J. Chromatogr. A.* 1976. V. 126 (C). P. 723–730.
13. Rezl V. Automatic C, H, N, O elemental analysis without weighing // *Mikrochim. Acta.* 1978. V. 69, № 5-6. P. 493–506.
14. Rezl V. Elemental analysis of gas chromatographic eluents // *J. Chromatogr.* 1982. V. 251. P. 35–60.

15. Determination of nitrogen in organic compounds and biological samples by gas chromatography after prior degradation into molecular nitrogen with use of solid oxidants / Waśkowski B. [et al.] // *Chem. Anal. (Warsaw)*. 2003. V. 48, № 2. P. 223–231.
16. Kaczmarek J., Gondko R. Automated determination of Sulphur in organic compounds // *Microchim. Acta*. 1986. V. 90. № 3-4. P. 235–250.
17. Ma T.S., Wang C.Y. Organic Elemental Analysis // *Anal. Chem.* 1984. V. 56, № 5. P. 88 R–96 R.
18. Ma T. S. Organic Elemental Analysis // *Anal. Chem.* 1988. V. 60, № 12. P. 175–181.
19. Kudzin Z.H., Waśkowski B. Outline of CHN elementary and CN environmental analysis // *Acta universitatis Iodzensis. Folia chimica*. 2004. V. 13. P. 27–133.
20. Krotz L., Giuzzi G. Thermo Scientific FLASH 2000 CHNS Analyzer: Stability, Linearity, Repeatability and Accuracy // Thermo Fisher Scientific. 2014. P. 1–5. [Электронный ресурс]: https://www.pragolab.cz/files/clanky/2014-07/FLASH2000_parameters.pdf (дата обращения 29.09.2017).
21. Krotz L., Giuzzi G. Organic Elemental Analysis for Carbon Characterization by the Thermo Scientific FLASH 2000 CHNS/O Elemental Analyzer // Thermo Fisher Scientific. Milan. Italy. 2012. P. 1-5. [Электронный ресурс]: <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Application-Notes/AN-42279-OEA-CHNS-Carbon-Fibers-AN42279-EN.pdf> (дата обращения 29.09.2017).
22. Krotz L., Galotta W., Giuzzi G. Stability, Linearity and Repeatability of Nitrogen Determination by Flash Combustion using Argon as Carrier Gas // Thermo Fisher Scientific. Milan. Italy. 2014. P. 1–7. [Электронный ресурс]: <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/posters/PN-42210-Nitrogen-Flash-Combustion-Argon-PN42210-EN.pdf> (дата обращения 29.09.2017).
23. Krotz L., Leone F., Giuzzi G. High Automation of Thermo Scientific FlashSmart CHN/O Analyzer using the Multi-Valve Control (MVC) Module Each // Thermo Fisher Scientific. Milan. Italy. 2016. P. 1-9. [Электронный ресурс]: <https://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/TN-42257-OEA-CHN-O-FlashSmart-MVC-TN42257-EN.pdf> (дата обращения 29.09.2017).
24. Krotz L., Leone F., Giuzzi G. Accurate and Precise Sulfur Analysis using the Thermo Scientific FlashSmart Elemental Analyzer // Thermo Fisher Scientific. Milan. Italy. 2016. P. 1-8. [Электронный ресурс]: <https://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/AN-42266-OEA-Sulfur-FlashSmart-AN42266-EN.pdf> (дата обращения 29.09.2017).
25. [Электронный ресурс]: <https://www.elementar.de/en/products/organic-elemental-analysis.html> (дата обращения 29.09.2017).
26. [Электронный ресурс]: <https://www.eurovector.it/products/> (дата обращения 29.09.2017).
27. [Электронный ресурс]: <http://www.perkinelmer.com/product/2400-chns-o-series-ii-system-100v-n2410650> (дата обращения 29.09.2017).
28. [Электронный ресурс]: http://www.perkinelmer.com/labsolutions/resources/docs/BRO_2400_SeriesII_CHNSO_Elemental_Analysis.pdf (дата обращения 29.09.2017).
29. [Электронный ресурс]: <http://www.ceinstruments.co.uk/elementaloea> (дата обращения 29.09.2017).
30. [Электронный ресурс]: http://www.paclp.com/lab_instruments/brand/antek/ (дата обращения 29.09.2017).
31. [Электронный ресурс]: <http://www.exeteranalytical.co.uk/ce440-elemental-analyser/> (дата обращения 26.12.2017).
32. [Электронный ресурс]: <https://www.analytik-jena.de/en/analytical-instrumentation/products/elemental-analysis-cnsc.html> (дата обращения 29.09.2017).
33. [Электронный ресурс]: http://ru.leco-europe.com/wp-content/uploads/leco_docs/product-files/CHN628-209-218.pdf (дата обращения 22.12.2017).
34. [Электронный ресурс]: [http://elementalmicroanalysis.com/product_list.php?filter=Tin-Capsules-For-Liquids&sub=Sample-Encapsulation-\(Capsules,-Pans,-Discs-And-Squares\)&category=2&filtercategory=110&menu=1](http://elementalmicroanalysis.com/product_list.php?filter=Tin-Capsules-For-Liquids&sub=Sample-Encapsulation-(Capsules,-Pans,-Discs-And-Squares)&category=2&filtercategory=110&menu=1) (дата обращения 29.09.2017).
35. Dugan G., Aluise V.A. An Analyzer for the Dynamic Microdetermination of Carbon, Hydrogen, Nitrogen, Sulfur, and Oxygen // *Anal. Chem.* 1969. V. 41. № 3. P. 495–501.
36. Pella E., Colombo B. Simultaneous C-H-N and S microdetermination by combustion and gas chromatography // *Mikrochim. Acta*. 1978. № 3-4. P. 271–286.
37. Coupling of organic elemental analysis with flame photometry for sulfur determination at the nanogram level / Marçó A. [et al.] // *Analyst*. 2001. V. 126. № 10. P. 1820–1825.
38. [Электронный ресурс]: (<https://www.leco.com/qar-certified-reference-materials#>) (дата обращения 26.12.2017).
39. [Электронный ресурс]: <https://www.ios.uran.ru/files/pdfs/MSO.pdf> (дата обращения 26.12.2017).
40. [Электронный ресурс]: <http://www.exeteranalytical.co.uk/standards/> (дата обращения 29.09.2017).
41. Etherington K.J., Rodger A., Hemming P. CHN microanalysis a technique for the 21st century? // *Lab Plus International*. 2001. February/March. P. 26–27. [Электронный ресурс]: http://midwestlab.com/wp-content/uploads/2013/11/CHN_Analysis.pdf (дата обращения 29.09.2017).

REFERENCES

1. Analytical Methods Committee. Evaluation of analytical instrumentation. Part XIX CHNS elemental analyzers. *Accred Qual Assur.*, 2006, vol. 11, no. 11. pp. 569–576. doi: <https://doi.org/10.1007/s00769-006-0185-x>.
2. Gröbel A. Multielemental analyser-Serie multi EA: Trends in der Elementaranalyse-technik. Available at: <https://www.labo.de/analyseninstrumente/instrumentelle-analytik---multielemental-analyser-serie-multi-ea.htm> (accessed 29.09.2017).
3. Hemming P.E. Implications of Instrument Design on CHN Microanalysis Data Quality (2015). Available at: <https://www.labmate-online.com/article/laboratory-products/3/exeter-analytical-uk-ltd/implications-of-instrument-design-on-chn-microanalysis-data-quality-nbsp/1925> (accessed 29.09.2017).
4. Hemming P.E. C,H,N Micro-analysis: a comparative review of the effects of instrument design on analytical performance. Available at: <http://www.scs.illinois.edu/microanalysis/instruments/CHN440.php> (accessed 29.09.2017).
5. Hemming P.E., Murphy A.F. CHN Analysis. *International LabMate*, 1996, vol. 20, no. 7, pp. 11-12.
6. Gel'man N.Je., Kiparenko L.M. [Automatic element analysis of organic compounds]. *ZhVHO im. Mendeleeva* [Journal of the All-Russian Chemical Society named after Mendeleev], 1980, vol. 25, no. 6, p. 641 (in Russian).
7. Gel'man N.Je., Terent'eva E.A., Shanina G.M., Kiparenko L.M., Rezl V. *Metody kolichestvennogo organicheskogo elementnogo mikroanaliza* [Methods for quantitative organic elemental microanalysis]. Moscow, Khimiia, 1987, 295 p. (in Russian).
8. Bazhenova L.N. *Kolichestvennyi elementnyi analiz organicheskikh soedinenii. Kurs lektsii*. [Quantitative elemental analysis of organic compounds]. Ekaterinburg, GOU VPO

- Ural'skii gosudarstvennyi universitet im. A.M. Gor'kogo, 2008, 356 p. (in Russian). <http://elar.urfu.ru/handle/10995/1399>.
9. Fadeeva V.P., Tihova V.D. *Kolichestvennyi elementnyi analiz organicheskikh veshchestv i materialov* [Quantitative elemental analysis of organic substances and materials]. Uchebno-metodicheskoe posobie. Novosibirsk, Novosibirskii gosudarstvennyi universitet, 2013, 128 p. (in Russian). <https://search.rsl.ru/ru/record/01007881068>.
 10. Fadeeva V.P., Tikhova V.D., Nikulicheva O.N. [Elemental analysis of organic compounds with the use of automated CHNS analyzers]. *J. Anal. Chem.*, 2008, vol. 63, no 11, pp. 1094-1106. doi: 10.1134/S1061934808110142.
 11. Rezl V., Janák J. [Elemental analysis by gas chromatography]. *J. Chromatogr.*, 1973, vol. 81, pp. 233-260. doi: 10.1016/S0021-9673(01)95062-9.
 12. Rezl V., Bursa, J. [Identification of organic compounds by an elution gas chromatography-reactor-frontal gas chromatography system]. *J. Chromatogr. A*, 1976, vol. 126 (C), pp. 723-730. doi: 10.1016/S0021-9673(01)84115-7.
 13. Rezl V. Automatic C, H, N, O elemental analysis without weighing. *Mikrochim. Acta*, 1978, vol. 69. no. 5-6. pp. 493-506. doi: 10.1007/BF01201603.
 14. Rezl V. Elemental analysis of gas chromatographic eluents. *J. Chromatogr.*, 1982, vol. 251, pp. 35-60. doi: 10.1016/S0021-9673(00)98507-8.
 15. Waśkowski B., Kudzin Z.H., Ciesielski W., Kowalski J.P. [Determination of nitrogen in organic compounds and biological samples by gas chromatography after prior degradation into molecular nitrogen with use of solid oxidants]. *Chem. Anal. (Warsaw)*, 2003, vol. 48, no. 2, pp. 223-231.
 16. Kaczmarek J., Gondko R. Automated determination of Sulphur in organic compounds. *Mikrochim. Acta*, 1986, vol. 90, no. 3-4. pp. 235-250. doi: 10.1007/BF01364304.
 17. Ma T.S., Wang C.Y. Organic Elemental Analysis. *Anal. Chem.*, 1984, vol. 56, no. 5, pp. 88 R-96 R. doi: 10.1021/ac00269a008.
 18. Ma T.S. Organic Elemental Analysis. *Anal. Chem.*, 1988, vol. 60, no. 12, pp. 175-181. doi: 10.1021/ac00163a013.
 19. Kudzin Z.H., Waśkowski B. Outline of CHN elementary and CN environmental analysis. *Acta universitatis Iodzensis. Folia chimica*, 2004, vol. 13, pp. 27-133.
 20. Krotz L., Giuzzi G. Thermo Scientific FLASH 2000 CHNS Analyzer: Stability, Linearity, Repeatability and Accuracy (2013). Available at: https://www.pragolab.cz/files/clanky/2014-07/FLASH2000_parameters.pdf (accessed 29.09.2017).
 21. Krotz L., Giuzzi G. Organic Elemental Analysis for Carbon Characterization by the Thermo Scientific FLASH 2000 CHNS/O Elemental Analyzer (2012). Available at: <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Application-Notes/AN-42279-OEA-CHNS-Carbon-Fibers-AN42279-EN.pdf> (accessed 29.09.2017).
 22. Krotz L., Galotta W., Giuzzi G. Stability, Linearity and Repeatability of Nitrogen Determination by Flash Combustion using Argon as Carrier Gas (2014). Available at: <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/posters/PN-42210-Nitrogen-Flash-Combustion-Argon-PN42210-EN.pdf> (accessed 29.09.2017).
 23. Krotz L., Leone F., Giuzzi G. High Automation of Thermo Scientific FlashSmart CHN/O Analyzer using the MultiValve Control (MVC) ModuleEach (2016). Available at: <https://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/TN-42257-OEA-CHN-O-FlashSmart-MVC-TN42257-EN.pdf> (accessed 29.09.2017).
 24. Krotz L., Leone F., Giuzzi G. Accurate and Precise Sulfur Analysis using the Thermo Scientific FlashSmart Elemental Analyzer (2016). Available at: <https://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/AN-42266-OEA-Sulfur-FlashSmart-AN42266-EN.pdf> (accessed 29.09.2017).
 25. Available at: <https://www.elementar.de/en/products/organic-elemental-analysis.html> (accessed 29.09.2017)
 26. Available at: <https://www.eurovector.it/products/> (accessed 29.09.2017)
 27. Available at: <http://www.perkinelmer.com/product/2400-chns-o-series-ii-system-100v-n2410650> (accessed 29.09.2017)
 28. Available at: http://www.perkinelmer.com/labsolutions/resources/docs/BRO_2400_SeriesII_CHNSO_Elemental_Analysis.pdf (accessed 29.09.2017)
 29. Available at: <http://www.ceinstruments.co.uk/elementaloea> (accessed 29.09.2017)
 30. Available at: http://www.paclp.com/lab_instruments/brand/antek/ (accessed 29.09.2017)
 31. Available at: <http://www.exeteranalytical.co.uk/features-brochure-2/> (accessed 29.09.2017)
 32. Available at: <https://www.analytikjena.de/de/analyticalinstrumentation/produkte/elementaranalyse-cnsc.html> (accessed 29.09.2017)
 33. Available at: http://ru.leco-europe.com/wp-content/uploads/leco_docs/product-files/CHN628-209-218.pdf (accessed 22.12.2017).
 34. Available at: [http://elementalmicroanalysis.com/product_list.php?filter=Tin-Capsules-For-Liquids&sub=Sample-Encapsulation-\(Capsules,-Pans,-Discs-And-Squares\)&category=2&filtercategory=110&menu=1](http://elementalmicroanalysis.com/product_list.php?filter=Tin-Capsules-For-Liquids&sub=Sample-Encapsulation-(Capsules,-Pans,-Discs-And-Squares)&category=2&filtercategory=110&menu=1) (accessed 29.09.2017)
 35. Dugan G., Aluise V.A. An Analyzer for the Dynamic Microdetermination of Carbon, Hydrogen, Nitrogen, Sulfur, and Oxygen. *Anal. Chem.*, 1969, vol. 41, no. 3, pp. 495-501. doi: 10.1021/ac60272a029.
 36. Pella E., Colombo B. Simultaneous C-H-N and S microdetermination by combustion and gas chromatography. *Mikrochim. Acta*, 1978, no. 3-4, pp. 271-286. doi: 10.1007/BF01201732.
 37. Marcó A., Compañó R., Rubio R., Casals I., Krotz L., Ragaglia L., Giuzzi G. Coupling of organic elemental analysis with flame photometry for sulfur determination at the nanogram level. *Analyst*, 2001, vol. 126, no. 10, pp. 1820-1825. doi: 10.1039/b104139h.
 38. Available at: (<https://www.leco.com/qar-certified-reference-materials#>) (accessed 26.12.2017).
 39. Available at: <https://www.ios.uran.ru/files/pdfs/MSO.pdf> (accessed 26.12.2017).
 40. Available at: <http://www.exeteranalytical.co.uk/standards/> (accessed 29.09.2017).
 41. Etherington K.J., Rodger A., Hemming P. CHN microanalysis a technique for the 21st century? (2001). Available at: http://midwestlab.com/wp-content/uploads/2013/11/CHN_Analysis.pdf (accessed 29.09.2017).