

УДК 661.718:541.61:543.842:543.843:543.846

CHN-АНАЛИЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ ПРЕКУРСОРОВ© 2010 **О.С. Кошчева***, **А.П. Зубарева**, **А.И. Сапрыкин***Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 5 ноября 2009 г.**С доработки — 15 апреля 2010 г.*

Предложена оптимизированная и унифицированная методика CHN-анализа функциональных материалов, позволившая повысить точность результатов за счет полноты сгорания проб и улучшения разрешения пиков С и N. Полученные результаты содержания углерода, азота и водорода хорошо согласуются с расчетными и в большинстве случаев подтверждаются структурными исследованиями.

Ключевые слова: функциональные материалы, CHN-анализ.

CHN-анализ — один из важных методов определения основного состава функциональных материалов. Знание процентного содержания азота, углерода и водорода позволяет подтвердить предположительную формулу соединения, а в случаях веществ с неопределенной стехиометрией, таких как нанотрубы и координационные полимеры, несет важную информацию о реальном составе полученного материала. При массовом CHN-анализе возникают проблемы, обусловленные высоким расходом катализаторов окисления и восстановления. Анализ функциональных материалов требует высокой точности. Неудовлетворительная точность анализа может быть обусловлена неполным сгоранием проб или погрешностью интегрирования пиков при их плохом разрешении. Для уменьшения погрешности результатов и снижения расхода катализаторов окисления и восстановления нами предложена усовершенствованная методика CHN-анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

CHN-анализ выполняли на приборе фирмы EuroVector EA 3000 (Италия), оснащенном газохроматографической колонкой длиной 2 м. В основе действия элементного анализатора EuroEA-3000 лежит принцип динамического сжигания пробы на катализаторе окисления в потоке гелия при введении порции кислорода с последующим восстановлением окислов азота до молекулярного азота и утилизацией избытка кислорода на гранулированной меди и хроматографическим разделением образующихся газообразных продуктов (CO₂, SO₂, H₂O, N₂) с их детектированием при помощи катарометра. Взятие навесок проб для анализа и стандартов в оловянные капсулы проводили на микровесах Sartorius CP2P (Германия).

Предлагаемые нами усовершенствования методики CHN-анализа приведены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изменение методики CHN-анализа было аргументировано следующим образом.

Замена оксидной композиции. Оксид хрома в составе оксидной композиции при высокой температуре окислительной печи вызывает коррозию кварцевого реактора (кварц мутнеет и крошится). Кроме того, использование оксида хрома и оксида кобальта на серебре в качестве

* E-mail: koshcheeva@ngs.ru

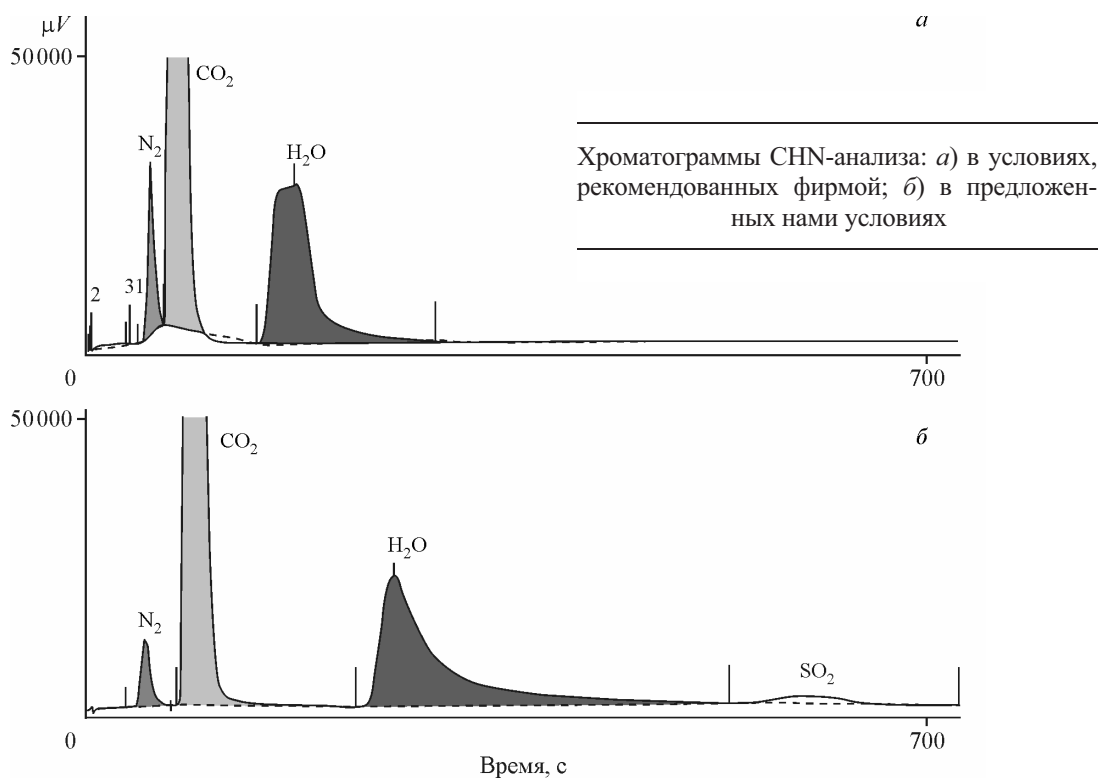
Т а б л и ц а 1

Сравнение условий CHN-анализа, рекомендуемых фирмой EuroVector и предложенных в работе

Методика CHN-анализа EuroVector	Предлагаемые изменения методики CHN-анализа
1. Катализатор окисления: Cr_2O_3 , $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ag}$, катализатор восстановления: медные гранулы или проволока	1. Катализатор окисления: WO_3 , катализатор восстановления: медные гранулы или проволока с добавлением кварцевой крошки в верхнем слое меди
2. Двухреакторный режим (катализаторы окисления и восстановления загружают в разные реакторы)	2. Однореакторный режим (катализаторы окисления и восстановления загружают последовательно в один реактор)
3. Газохроматографическая (ГХ) колонка длиной 2 м	3. Газохроматографическая колонка длиной 1 м
4. Температура ГХ колонки 115 °С	4. Температура ГХ колонки 80 °С
5. Температура окислительного реактора 1150 °С, температура восстановительного реактора 800 °С	5. Температура реактора 1000 °С
6. Давление He 80 кПа (поток около 120 мл/мин)	6. Давление He 22—25 кПа (поток 41—43 мл/мин)
7. Давление кислорода, $\Delta P(\text{O}_2)$, 30 кПа	7. Давление кислорода, $\Delta P(\text{O}_2)$, 20 кПа
8. Градуировка по 5—6 навескам ацетанилида	8. Градуировка по трем стандартным образцам (мочевина, ацетанилид и атропинсульфат)

катализаторов окисления не дает возможности определения серы из-за удерживания оксида серы на серебре (см. рисунок). Как катализатор окисления мы использовали оксид вольфрама высокой чистоты, получаемый по методике [1] из паравольфрамата аммония. Оксид вольфрама, в отличие от оксида хрома, не вызывает коррозии кварцевого реактора при высоких температурах и в однореакторном режиме не удерживает серу, что дает принципиальную возможность ее определения.

Переход к однореакторному режиму. Двухреакторный режим требует в 4 раза большего расхода катализаторов, чем однореакторный, при этом одной набивки реакторов хватает при-



Т а б л и ц а 2

Стандартные отклонения результатов определения N, C и H в ацетанилиде по рекомендованной и предлагаемой методикам

Элемент	Стандартное отклонение, мас.%	
	методика EuroVector	предлагаемая методика
N	0,11	0,02
C	0,64	0,26
H	0,18	0,20

Примечание. Содержание в ацетанилиде N 10,36, C 71,09, H 6,71 мас.%.
 мерно на ~200 сожжений, тогда как в одnoreакторном — на ~300 сожжений. Причиной более низкого количества возможных сжиганий в двухреакторном режиме является необходимость высокой скорости газа-носителя. Кроме того, при использовании двухреакторного режима в хроматограмме отсутствует пик серы при любой оксидной композиции, что не дает возможности ее определения.

Снижение температуры ГХ колонки. При температуре ГХ колонки 115 °C пики N и C почти сливаются, что вносит большую погрешность в определение этих элементов (больше 0,5 %) (см. рисунок, табл. 2). Снижение температуры ГХ колонки до 80 °C позволяет провести полное разрешение пиков N и C, тем самым повысив точность результатов измерений.

Длина хроматографической колонки, давление гелия и кислорода, температура печи. Использование хроматографической колонки длиной 1 м позволяет снизить давление и поток газа-носителя (гелия) в 4 раза. При этом уменьшается расход гелия и увеличивается полнота сгорания проб. Это дает возможность снизить температуру печи до 1000 °C, продлевая срок ее службы, и реализовать одnoreакторный режим, при котором температура реактора ограничена спеканием меди. Давление кислорода 20 кПА было выбрано во избежание быстрой обработки гранулированной меди.

Построение градуировки и взятие навесок проб. Широкий диапазон градуировки позволяет проводить CHN-анализ вещества с низким содержанием одного элемента и высоким содержанием другого по одной навеске, т.е. сократить число параллельных измерений и тем самым расход пробы и время анализа. Для расширения диапазона градуировочных графиков мы использовали три стандартных образца с разным содержанием определяемых элементов (табл. 3).

Для градуировки брали по 0,5 мг атропинсульфата и мочевины и по 1 мг мочевины и ацетанилида, т.е. маленькие навески стандартных образцов с низким содержанием азота и углерода и большие с высоким. Чтобы результаты CHN-анализа попадали в диапазоны градуировочных графиков для N, C и H, масса навески пробы должна попадать в область пересечения интервалов, рассчитываемых для каждого элемента по формуле:

$$M_{\min}(\text{ст.обр.}) \cdot \frac{C_{x,\min}(\text{ст.обр.})}{C_x(\text{пр.})} \div M_{\max}(\text{ст.обр.}) \cdot \frac{C_{x,\max}(\text{ст.обр.})}{C_x(\text{пр.})},$$

где $M_{\min}(\text{ст.обр.})$ — минимальная и $M_{\max}(\text{ст.обр.})$ — максимальная масса навески стандартного образца; $C_{x,\min}(\text{ст.обр.})$ — минимальное и $C_{x,\max}(\text{ст.обр.})$ — максимальное из трех стандартных образцов содержание элемента в мас.%; $C_x(\text{пр.})$ — предполагаемое содержание элемента в пробе в мас.% (x — N, C или H).

Опыт показал, что предложенная методика позволяет проводить CHN-анализ широкого круга функциональных материалов и их прекурсоров, таких как углеродные нанотрубы (УНТ), модифицированный аэросил, катализаторы, прекурсоры наноразмерных твердых растворов металлов, комплексные соединения, обладающие магнитными свойствами, пористые координационные полимеры для стереоселективной сорбции и катализа, химические сенсоры, люминесцентные материалы, прекурсоры для получения смешанных металлоксидных керамик. В табл. 4 приведены результаты CHN-анализа некоторых из них. Полученные результаты совпадают с расчетным или ожидаемым содержанием элементов. В большинстве случаев результаты соответствуют брутто-формуле, подтвержденной рентгеноструктурными исследованиями.

Т а б л и ц а 3

Теоретическое содержание N, C и H в стандартных образцах, мас.%

Элемент	Атропин-сульфат	Ацетанилид	Мочевина
N	4,0	10,4	46,65
C	58,8	71,1	20,0
H	7,25	6,7	6,7

Т а б л и ц а 4

Примеры CHN-анализа функциональных материалов

Тип функционального материала	Примеры	Ссылка	N, мас.%	C, мас.%	H, мас.%	Примечание
Азотсодержащие УНТ	CN _x		3,5 3,5	72,6 72,8	—	Неизвестный состав
Модифицированный аэросил	Аэросил Н-20		0,2 0,2	1,2 1,2	0,3 0,3	Результаты совпали с предполагаемыми
	Аэросил Б/д		0,05	0,05	0,06	
Катализаторы	W ₃ S ₄ (PPh ₃) ₃ Br ₃ (PhCHONCOO)(MeCN)	[2]	0,6 0,7	40,8 40,5	2,8 2,9	Результаты соответствуют составу, подтвержденному структурными исследованиями
	Fe ₃ Te(CO) ₉ AsI	[3]	—	16,7 17,0	—	
	Fe ₃ (CO) ₉ TeAs-Py	[3]	2,0 2,0	24,5 24,0	0,8 0,6	
Прекурсоры наноразмерных твердых растворов металлов	[Au(C ₄ N ₃ H ₁₃)Cl](ReO ₄) ₂	[4]	5,0 5,0	5,7 5,8	1,6 1,6	
	Комплексы, обладающие магнитными свойствами	(Cu ₂ L ₂ Br ₄) _n , где L = C ₁₃ N ₆ H ₁₀ , CuC ₁₃ H ₁₀ N ₆ Br ₂	[5]	17,7 17,7	32,6 33,0	
CuLCl ₂ , где L = C ₁₁ N ₄ H ₁₄ I ₂ , CuC ₁₁ H ₁₄ Cl ₂ I ₂ N ₄		[6]	9,3 9,5	22,2 22,4	2,5 2,4	
Пористые координационные полимеры для стереоселективной сорбции и катализа		Co ₂ (C ₄ H ₅ O ₄ N) ₂ (C ₁₀ H ₈ N ₂)	[7]	10,1 10,5	40,6 40,3	

Примечание. Жирным шрифтом выделено расчетное содержание элементов.

Разработана унифицированная методика, позволяющая повысить точность результатов CHN-анализа. Правильность предложенной методики и ее применимость для широкого круга функциональных материалов подтверждаются согласием результатов CHN-анализа с расчетными или предполагаемыми значениями и с рентгеноструктурными данными. Ограничением методики являются пробы с высоким содержанием фтора (> 40 %) и определение водорода с низким процентным содержанием (< 0,5 %) в пробах графита.

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории микроанализа ИОХ СО РАН, В.Д. Тиховой и В.П. Фадеевой за предоставленные консультации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов И.М., Стенин Ю.Г., Шлегель В.Н. и др. // Неорган. материалы. – 2008. – 44, № 12. – С. 1 – 5.
2. Адонин С.А. // Материалы XLVII междунар. науч. студен. конф. "Студент и научно-технический прогресс". – Новосибирск, 2009. – С. 122.
3. Ильин И.Ю. // Материалы XLVII междунар. науч. студен. конф. "Студент и научно-технический прогресс". – Новосибирск, 2009. – С. 129.
4. Байдина И.А., Макотченко Е.В., Шушарина Е.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2010. – 51, № 2. – С. 544 – 551.
5. Лидер Е.В., Потапов А.С., Пересыпкина Е.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2007. – 48, № 3. – С. 543 – 547.
6. Вировец А.В., Пирыжев Д.А., Лидер Е.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2010. – 51, № 1. – С. 98 – 104.
7. Юткин М.П., Завахина М.С., Самсоненко Д.Г. и др. // Изв. АН. Сер. химии. – 2010. – № 4.