

## نویسندگان

حسن منافی او<sup>۴\*</sup>  
روح‌اله کاشانکی او<sup>۲</sup>  
سیامک نورایی<sup>۳</sup>

hasan\_manafi2000@yahoo.com



## اندازه‌گیری نیتروژن، کربن و هیدروژن با استفاده از روش احتراق - کروماتوگرافی گازی

## چکیده

در این مقاله اندازه‌گیری مقدار نیتروژن، هیدروژن و کربن براساس روش احتراق تشریح شده است. برای این کار گازهای حاصل از احتراق نمونه مورد نظر توسط کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفته و مقادیر  $\text{CO}_2$ ،  $\text{N}_2$ ،  $\text{H}_2\text{O}$  بدست می‌آید. در نهایت از روی این مقادیر، می‌توان عناصر نیتروژن، هیدروژن و کربن را اندازه‌گیری کرد. برای اکسایش کامل نمونه، از گاز اکسیژن و به‌عنوان فاز متحرک از گاز هلیوم با خلوص بالا استفاده می‌شود. احتراق آبی نمونه با استفاده از کاتالیست‌های اکسایش توسعه‌یافته، بهبود می‌یابد. این عوامل همانند اکسید کروم فاقد جذب سطحی و مقاوم حرارتی بوده و دانه‌ای با سطح فعال بالا است. مس عمل‌آوری شده با نقره به‌منظور عامل کاهنده استفاده می‌شود. ترکیبات گازی ناخواسته با استفاده از  $\text{CO}_2/\text{O}_2$  حاوی نقره حذف می‌شوند. اندازه‌گیری کمی براساس انتگرال‌گیری از سیگنال به‌دست آمده حاصل می‌شود. فرآیند آنالیز با استفاده از پتانسیومتر کنترل می‌شود. احتراق کامل و پاسخ خطی آشکارساز در محدوده ۰.۱ تا ۳ میلی‌گرم از نمونه حاصل می‌شود. به غیر از توزین نمونه و محاسبه نتایج از روی انتگرال تمام مراحل کار به‌صورت اتوماتیک کنترل و انجام می‌شود.

## واژه‌های کلیدی

کروماتوگرافی گازی،  
آنالیز عنصری،  
احتراق

ترکیبات آلی اغلب از عناصر کربن، هیدروژن، نیتروژن و اکسیژن ساخته شده‌است لذا به‌منظور تعیین فرمول مولکولی ترکیبات ناشناخته و سنتزی، یا به‌منظور کنترل کیفیت محصولات در خط تولید، نیاز به یک روش سریع، تکرارپذیر و آسان برای تعیین هم‌زمان درصد عناصر تشکیل‌دهنده است. پرکاربردترین روش‌ها در این زمینه، پیرولیز سریع نمونه و بررسی گازهای حاصل از احتراق نمونه بوده و وجه مشترک در این روش‌ها، اندازه‌گیری عناصر برپایه گازهای حاصل از احتراق نمونه است (کربن براساس میزان  $\text{CO}_2$ ، هیدروژن با  $\text{H}_2\text{O}$ ، نیتروژن با  $\text{NO}_x$  و سولفور با  $\text{SO}_2$  تشکیل شده محاسبه می‌شود). موانع موجود بر سر راه تلفیق دو روش شامل موارد ذیل است:

- احتراق آبی نمونه و تزریق مخلوط همگن گازهای حاصل از احتراق و فاز متحرک؛
- قدرت اکسیدکنندگی دستگاه به‌طوری که بتواند منجر به احتراق کامل نمونه شود؛
- سختی جداسازی تک مرحله‌ای مخلوط گازهای احتراق شامل  $\text{CO}_2$ ،  $\text{N}_2$ ،  $\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{SO}_2$ ؛
- جذب سطحی محسوس که باعث تداخل در جداسازی می‌شود؛
- نسبی بودن اندازه‌گیری یعنی مقایسه سطح زیر پیک نمونه و استاندارد؛
- پایداری سیستم و مشکلات مربوط به ناخالصی‌های حاصل از افزودنی‌های دستگاه احتراق.

در سال‌های ۱۹۶۰ تا ۱۹۷۰ مقالات زیادی در زمینه تلفیق پیرولیز با دستگاه‌های کروماتوگرافی گازی منتشر گردید [۱ و ۲]. معایب فوق موجب شد تا مطالعات بیشتری در زمینه توسعه این روش صورت پذیرد. توسعه صورت گرفته شامل موارد ذیل است:

- اندازه‌گیری مستقیم آب و بدون تبدیل با آشکارساز رسانش گرمایی [۳]؛
- افزایش توان اکسندگی دستگاه [۴]؛
- استفاده از فاز ساکن جدید در دستگاه کروماتوگرافی [۵]؛
- سیستم انتگرال‌گیری دیجیتالی از سیگنال [۶]؛
- استفاده از دستگاه نمونه‌گیری خودکار [۷]؛
- حذف مواد شیمیایی اکسیدکننده [۸].

در این مرحله تک تک گازهای حاصل از احتراق از هم جدا شده و به‌صورت مجزا برای تولید سیگنال مربوطه وارد TCD می‌شوند. حال براساس کروماتوگرام به‌دست آمده، شناسایی کیفی و اندازه‌گیری کمی صورت می‌گیرد. براین اساس، با استفاده از نمونه استاندارد با درصد مشخصی از نیتروژن، کربن و هیدروژن برای محاسبه فاکتور تصحیح استفاده می‌شود.

## کاربردهای روش

آنالیز عنصری با این روش شامل گستره وسیعی از ترکیبات زیر است:

- دارویی و شیمیایی؛
- آلی فلزی، برش نفتی، کاتالیست‌ها، ترکیبات نانو ساختار؛
- محصولات سنتزی؛
- پلیمری، صنایع لاستیک‌سازی، تفلونی؛
- ذغال سنگ و مشتقات روغنی؛
- مواد دیرگداز، گرافیت، کک، روغن سوخته.

## اصول روش

ماده موردنظر در یک ظرف فلزی (قلع، نقره، آلومینیوم) سبک وزن و قابل اکسید شدن بسته‌بندی شده و از طریق ورودی دستگاه به داخل یک لوله کوارتزی عمودی با دمای حدود ۱۲۰۰ درجه سلسیوس انداخته می‌شود. جریان ثابتی از گاز هلیوم از درون این لوله کوارتزی که لوله احتراق نام دارد، عبور داده می‌شود. نمونه در حضور گاز اکسیژن به‌عنوان عامل اکسند در دمای بالای لوله احتراق، به‌صورت آبی و در یک لحظه می‌سوزد. واکنش احتراق به‌صورت معادله زیر است. ماده پرکننده لوله بر حسب نوع طراحی دستگاه، می‌تواند دی کرومات، اکسید نیکل یا اکسید مس باشد [۴، ۸ و ۱۲].

### معادله (۱)



مخلوط گازی حاصل از احتراق، از داخل لوله کوارتزی دیگری که لوله احیاء نامیده می‌شود و دارای دمایی حدود ۶۰۰ درجه سلسیوس است که با فلز مس پر شده‌است، عبور داده شده تا هم گاز اکسیژن اضافی حذف شود و همچنین ترکیبات مختلف از نیتروژن در مخلوط گازی به‌صورت زیر به گاز نیتروژن کاهیده شوند.

### معادله (۲)



حال این مخلوط گازی بر حسب مدل دستگاه و سال ساخت به‌منظور جداسازی، وارد ستون کروماتوگرافی که با ماده پلیمری به نام وینیل اتیل بنزن-دی وینیل بنزن پر شده، می‌شود.

$$\text{Fn:W} \times \text{Nitrogen contente/In}$$

$$\text{Fc:W} \times \text{carbone contente/In}$$

$$\text{FH:W} \times \text{Hydrogene contente/In}$$

$$\% X = \text{FX} \times \text{In/W}$$

نمونه‌ای از کروماتوگرام به‌دست آمده در شکل (۲) نشان داده شده‌است.

## بهینه سازی روش

براساس تجربه‌های به‌دست آمده حاصل از سال‌ها تحقیق در زمینه تلفیق روش پیرولیز و کروماتوگرافی گازی عوامل قابل تغییر در این روش برای حصول نتایج دقیق و تکرارپذیر شامل میزان ماده توزین شده، خلوص گازهای به‌کار رفته، نوع ظرف نمونه، کاتالیست به‌کار رفته در مرحله احتراق و دمای لوله احتراق<sup>۶</sup> و دمای لوله احیاء<sup>۷</sup> است.

### ○ میزان ماده آنالیزی

مهمترین و تاثیرگذارترین عامل در بحث دقت و تکرارپذیری نتایج، وزن نمونه است که بر حسب نوع نمونه از ۰/۱ میلی‌گرم برای ترکیبات با درصد کربن بالا، دیرگداز و پراثرژی و تا ۳ میلی‌گرم برای نمونه‌های معمولی است [۸]. اصل اساسی، احتراق کامل و آبی نمونه بدون اثر حافظه است.

### ○ نوع ظرف نمونه به‌کار رفته:

سیستم نمونه‌گیری در این روش به شکل مایع و جامد است. بدیهی است آنالیز ترکیبات فرار با فشار بخار بالا می‌تواند به نتایج نادرست و تکرارناپذیر منجر شود؛ لذا به‌منظور به حداقل رساندن این مشکل از فویل نقره استفاده می‌شود ولی متأسفانه در دمای به‌کار رفته اکسید نمی‌شود. قلع پرکاربردترین ظرف است؛ این ظرف نمونه در زمان احتراق، ابتدا ذوب و سپس به‌طور کامل اکسید شده و منجر به احتراق آبی نمونه می‌شود. آلومینیوم در اتمسفر اکسیژن، بدون ذوب شدن، سریع اکسید می‌شود اما اکسید شدن

قلع قدری بیشتر طول می کشد.

### ○ تنظیم دمای بهینه:

دمای لوله احتراق تعیین کننده است چرا که دمای بالا منجر به خرابی کاتالیست ها شده و دمای پایین سبب احتراق ناقص نمونه، نتایج نادرست و پدیده اثر حافظه می شود. بدیهی است دمای بهینه بر حسب نمونه می تواند متفاوت باشد، گستره دمایی به کار رفته از ۹۰۰ تا ۱۱۰۰ درجه سلسیوس است.

دمای لوله احیاء معمولا ۵۵۰ تا ۶۰۰ درجه سلسیوس است؛ دمای پایین، منجر به کاهش عملکرد کاتالیست ها می شود. دمای ستون کروماتوگرافی باید در حدود ۱۵۰ درجه سلسیوس باشد.

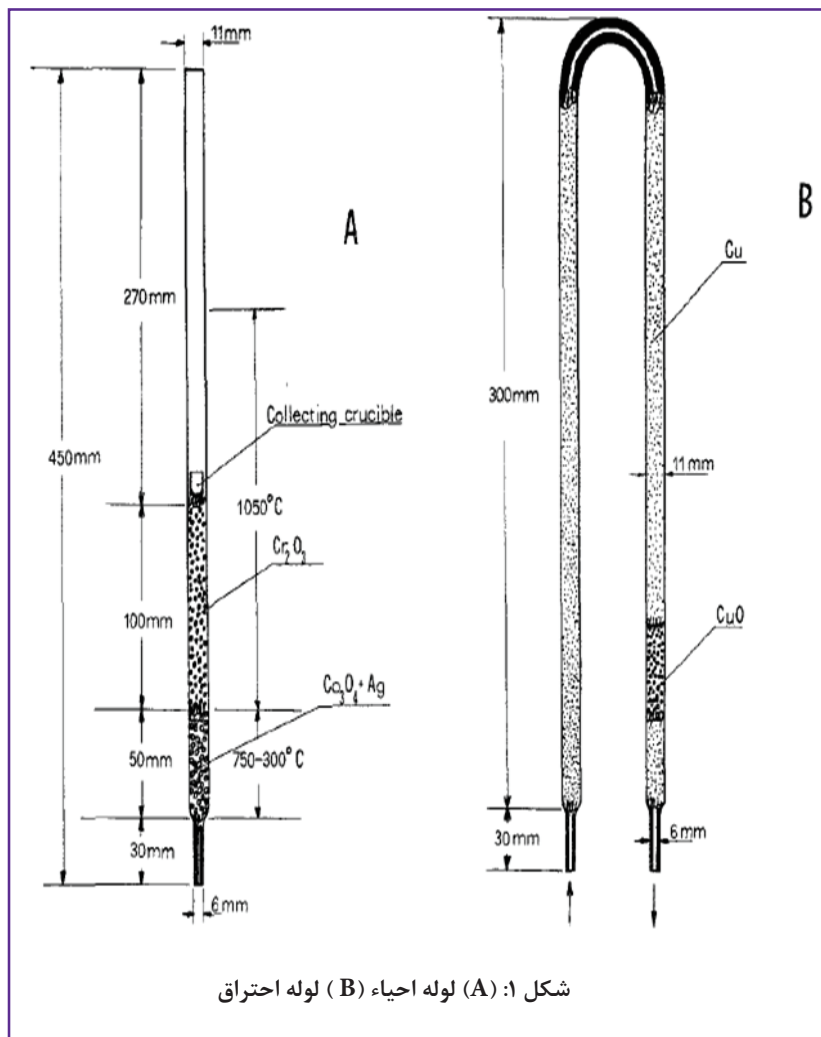
### ○ نوع کاتالیست:

ترکیبات به کار رفته به عنوان کاتالیست احتراق باید دارای شرایط زیر باشد:

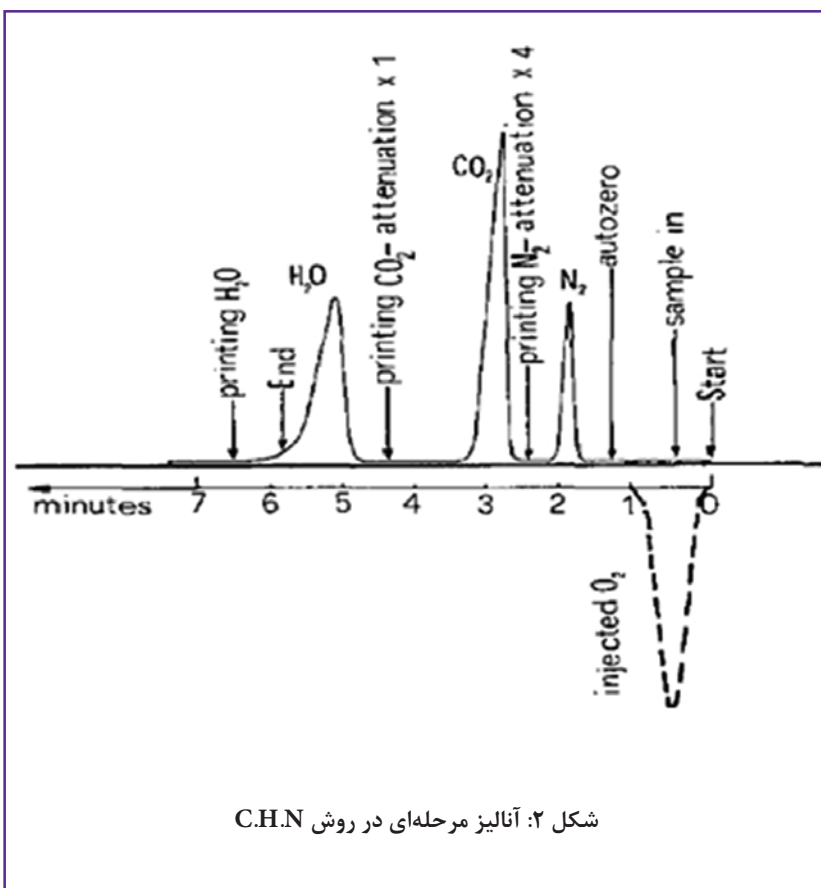
۱. اکسایش سریع نمونه؛
۲. پایداری فیزیکی و شیمیایی در دمای بالا؛
۳. عدم جذب سطحی گازهای احتراق؛
۴. مقاومت مکانیکی خوب؛
۵. عدم واکنش با کوارتز.

معمولا از  $\text{NiO}$ ،  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  و  $\text{CuO}$  به عنوان کاتالیست های احتراق استفاده می شود. از  $\text{CO}_3\text{O}_4$  نمی توان دردهماهای بالاتر از ۷۵۰ درجه سلسیوس استفاده کرد. ترکیب  $\text{NiO}$  کاتالیست بسیار خوبی بوده و در دماهای بالا پایداری خوبی از خود نشان می دهد ولی متاسفانه با بدنه لوله (کوارتز) واکنش داده و موجب تخریب آن می شود. کاتالیست  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  همه شرایط یک کاتالیست مناسب را دارا است اما سایت های جذب بالایی داشته و منجر به جذب سطحی گازهای حاصل از احتراق می شود. کاتالیست به کار رفته در ستون کاهش، معمولا مس فلزی است که مهمترین مشکل در این بخش، جذب سطحی گازهای حاصل از احتراق است که هر چه دما بالا رود میزان جذب سطحی هم کاهش خواهد یافت.

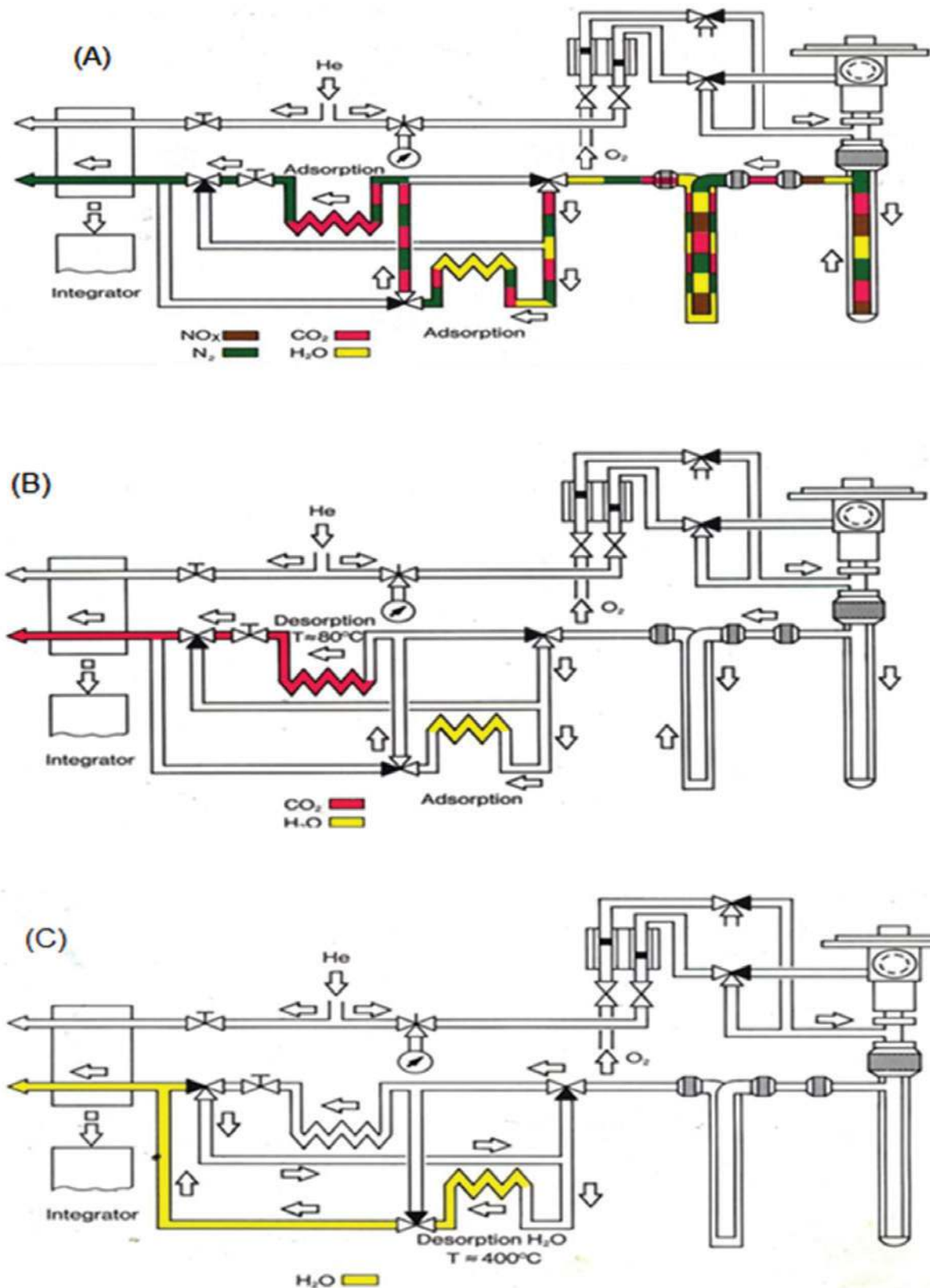
عملکرد مس همراه با پوشش نقره و تراشه کوارتزی افزایش می یابد. نقره موجب کاهش جذب سطحی و تراشه کوارتزی با نسبت (۶:۱V/V) موجب کاهش تشکیل خاکستر می شود و معمولا در لوله احیاء مطابق شکل (۱) مقداری اکسید مس به همراه مس فلزی نیز استفاده می شود.



شکل ۱: (A) لوله احیاء (B) لوله احتراق



شکل ۲: آنالیز مرحله ای در روش C.H.N



شکل ۳: آنالیز مرحله ای کربن، هیدروژن و نیتروژن با طراحی شرکت Heraeus

(A) احتراق نمونه، احیاء  $\text{NO}_x$  به  $\text{N}_2$ ، جذب گازهای  $\text{CO}_2$ ،  $\text{H}_2\text{O}$  و اندازه‌گیری نیتروژن با آشکارساز رسانش گرمایی

(B) واجذب  $\text{CO}_2$  و اندازه‌گیری کربن

(C) واجذب  $\text{H}_2\text{O}$  و اندازه‌گیری هیدروژن

روش تعیین کربن، هیدروژن و نیتروژن موجود در نمونه براساس احتراق نمونه و جداسازی گازهای حاصل از احتراق به روش کروماتوگرافی گازی و در نهایت اندازه گیری هدایت حرارتی  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  توصیه می شود. به منظور دستیابی به احتراق آبی همه نوع ترکیب آلی، باید از ظروف فلزی قابل اکسایش برای انتقال نمونه به لوله احتراق استفاده کرد. برای اکسایش کامل نمونه، از گاز اکسیژن و به عنوان فاز متحرک از گاز هلیوم با خلوص بالا استفاده می شود. احتراق آبی نمونه با استفاده از کاتالیست های اکسایش توسعه یافته، بهبود می یابد. این عوامل همانند اکسید کروم فاقد جذب سطحی و مقاوم حرارتی بوده و دانه ای با سطح فعال بالا است. مس عمل آوری شده با نقره به منظور عامل کاهنده استفاده می شود. ترکیبات گازی ناخواسته با استفاده از  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  حاوی نقره حذف می شوند. اندازه گیری کمی براساس انتگرال گیری از سیگنال به دست آمده حاصل می شود. فرآیند آنالیز با استفاده از پتانسیومتر کنترل می شود. احتراق کامل و پاسخ خطی آشکارساز در محدوده ۳-۰/۱ mg از نمونه حاصل می شود. به غیر از توزین نمونه و محاسبه نتایج از روی انتگرال تمام مراحل کار به صورت اتوماتیک کنترل و انجام می شود.

## پی نوشت

۱. کارشناس ارشد شیمی تجزیه، دانشگاه صنعتی مالک اشتر
۲. کارشناس ارشد شیمی تجزیه، پژوهشگاه مواد و انرژی
۳. کارشناس زمین شناسی، پژوهشگاه مواد و انرژی
۴. عضو کارگروه آنالیز عنصری شبکه آزمایشگاهی نانو

5. Thermal Conductivity Detector (TCD)
6. combustion tube
7. Reduction tube

## مراجع

- [1] H.J.Francis, Jr., *Analyt.Chemistry*36, 31A-47A (1964).
- [2] W.Schoniger, *pure Applied Chem.*21,497(1970).
- [3] O.Hinswark, *Chem.Eng.News*41 (4), 62(1963).
- [4] C.D.Miller and J.D Winefordner, *Microchem.J.*8, 334(1964).
- [5] O.L.Hollis, *Analyt.Chemistry*38, 309(1966).
- [6] J.H.Graham, *Microchem.J.*13, 327(1968).
- [7] F.Poy, *Chem.Rdsch.*12, 215(1970).
- [8] G.Dugan and V.A.Aluise, *Analyt.Chemistry*44, 1563(1972).
- [9] V.Rezl, *Microchem.J.*15, 381(1970).
- [10] E.Pella and B.Colombo, *Analyt.Chemistry*44, 1563(1972).
- [11] J.horacek and J.Korbl, *Chem.Ind.London*1958, 101.

- [12] T.Sato, T.Takajashi, and S.Ohkoshi, Japan Analyst 16,309(1967)
- [13] M.L.Tefft and G.M.Gusting, MicrochemJ.10, 175(1966).
- [14] R.Culmo, Microchem, Acta[wien]1969,175.
- [15] J.T.Clerc and W.Simon, Microchem.J.7.422 (1963).
- [16] M.Vecera, Zanalyt.Chem.15, 208(1965).
- [17] A.E.Lawson and J.M.Miller, J.Gas Chromatography 1966,273.
- [18] G.Ingram, Analyst86, 411(1961).
- [19] M.Shimizu and K.Hozumi, Japan Analyst 19,1041(1970)
- [20] R.Stoffel, Mikrochim.Acta[wien]1972,242