

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
KEEMIA- JA MATERJALITEHNOLOOGIA TEADUSKOND
KEEMIASTEHNIKA INSTITUUT
KEEMIASTEHNIKA ÕPPETOOL

**LÄMMASTIKU ANALÜSAATORI „TURBO N4040” MODIFIKATSIOONI
UURIMINE**

Magistritöö

Sergei Bogdanov

Juhendaja: Viktor Buts, Costech Micronanalytical OÜ,
tegevjuht

Kaasjuhendaja: Jelena Veressinina,
Keemiatehnika instituudi lektor

Keemia- ja keskkonnakaitse tehnoloogia õppekava KAKM02/09

2014

Autorideklaratsioon

Deklareerin, et käesolev magistritöö, mis on minu iseseisva töö tulemus, on esitatud Tallinna Tehnikaülikooli magistrikraadi taotlemiseks ja et selle alusel ei ole varem taotletud akadeemilist kraadi.

Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud või (avaldamata tööde korral) toodud autorlus välja põhitekstis.

Sergei Bogdanov

Оглавление

Оглавление.....	3
Использованные сокращения и аббревиатуры.....	4
1. Введение	5
2. Инструментальные методы определения азота	7
2.1. Классификация инструментальных методов	7
2.2. Достоинства и недостатки инструментальных методов.....	7
2.3. Методы определения азота	8
2.3.1. Восстановительный метод гидрирования Тер-Мейлена (предложен в 1940 г.).....	9
2.3.2. Метод Кьельдаля (предложен в 1883 г.).....	9
2.3.3. Метод Дюма (предложен в 1831 г.).....	10
2.3.3. Метод Дюма — Прегля—Коршун	12
3. Принцип работы. Технологическое устройство прибора.....	14
3.1. Технические характеристики [16].....	15
3.2. Внешний вид прибора	16
3.3. Принцип работы [16]	17
4. Тестирование и анализ проб на приборе [16]	23
4.1. Подготовка проб для проведения анализа.....	23
4.2. Расход кислорода и определение кислородного фактора.....	25
4.3. Калибровка	26
5. Технические сложности, возникшие при тестировании веществ с высоким содержанием водорода и влаги.	31
5.1. Решение проблемы	32
5.2. Тестирование водного конденсатора.	36
5.3. Калибровка прибора без водного конденсатора.....	41
5.4. Калибровка прибора с водным конденсатором.....	42
5.5. Результаты	42
6. Заключение	44
7. Kokkuvõtte.....	46
8. Использованная литература	48

Использованные сокращения и аббревиатуры

AS – Autosampler, автодозатор

LF – Left Furnance, реактор окисления

RF – Right Furnance, реактор восстановления

TCD – Thermo Conductivity Detector, термокондуктивный детектор

F1 - мембранный фильтр

F2 - водная ловушка

F3 - адсорберы углекислого газа

EDTA - этилендиаминтетрауксусная кислота

A - массовый процент азота в пробе,

B - отклик детектора на азот в пробе минус отклик холостого опыта, мВ × сек

C - отклик детектора на азот в стандарте минус отклик на холостой опыт, мВ × сек

D - масса пробы, мг

E - масса стандартного вещества, мг

F – процент азота в стандартном веществе, в массовых %

m - вес пробы вещества с известной химической формулой, мг

f - фактор кислорода, мл/мг

Q - расход кислорода, мл/мин

V₀ - минимальный объём кислорода, мл

V_m - молярный объём кислорода при стандартных условиях, мл/ммоль

M - молярная масса вещества в пробе, мг/ммоль

1. Введение

Химический анализ является инструментом, при помощи которого осуществляется производственный контроль и контроль качества продукции в различных сферах пищевой промышленности. Результаты химического анализа в некотором роде являются основой для поиска мест, содержащих полезные ископаемые. С помощью химического анализа контролируется загрязнённость среды, в которой мы живём. Например, знание состава почвы, удобрения, корма и продукции сельского хозяйства необходимо для оценки уровня развития аграрной промышленности. Так же химический анализ имеет широкое применение в таких областях науки, как медицина, биология, биотехнология.[1]

Аналитика определяет химический состав вещества и, в некоторой степени, его химическое строение. Аналитические методы анализа способны показать какие компоненты присутствуют в веществе и узнать, в каком виде элемент находится в веществах и, например, определить степень его окисления или как он располагается в пространстве. [2]

Аналитический анализ можно разделить на два вида: качественный и количественный. Характерными чертами качественного анализа являются чувствительность и специфичность, в то время как наиболее важной характеристикой количественного анализа выступает точность.

Ввиду нескольких специфических особенностей в аналитической химии особое внимание уделяется анализу органических веществ.

Довольно быстрый темп в развитии органической химии, положенный в двадцатом веке, был бы невозможен без открытия и усовершенствования аналитических методов. В настоящее время при анализе органических соединений чаще всего применяются физические и физико-химические методы, но несмотря на это, химические методы анализа по-прежнему востребованы и постоянно развиваются. Например, старейшим количественным методом органической химии с использованием в его основе классических методов анализа, является элементный анализ. Классические методы анализа в наше время достигли такого уровня, что сводят к минимуму участие человека в процессе анализа.

В ходе элементного анализа органических веществ определяется количественное содержание органических элементов (N, C, P, S) в веществе, а также галоген-элементов

(Br, F, Cl) и тяжёлых металлов. В основе методов элементного анализа лежит разложение вещества в результате либо окисления, либо восстановления, после чего определяется количественное содержание получившихся в ходе распада элементных форм.

Процесс развития элементного анализа органических веществ следует разделить на несколько этапов: появление микроаналитических методов, их усовершенствование, переход на быстрые способы разложения, инструментализация, автоматизация инструментальных процессов.

2. Инструментальные методы определения азота

2.1. Классификация инструментальных методов

Инструментальные методы анализа можно классифицировать следующим образом [3] :

- оптические - такие методы базируются на измерении оптических свойств веществ;
- электрометрические - основаны на измерении электрических параметров веществ;
- резонансные - при измерении используется так называемое явление резонансного поглощения веществом электромагнитного поля;
- радиометрические - количество и процессы происходящие в веществе изучаются исходя из радиоактивности самих веществ, или путем введения в него радиоактивных меток;
- термические – изучаются термодинамические свойства веществ и их изменения в ходе различных процессов;
- хроматографические - основаны на хроматографических методах разделения с одновременным использованием различных детекторов разделённых веществ
- масс-спектральные - используются при измерениях масс ионизированных частиц молекул веществ
- ультразвуковые - основаны на измерении скорости ультразвука в растворах веществ, при этом скорость пропорциональна концентрации вещества в растворе.

2.2. Достоинства и недостатки инструментальных методов

У различных инструментальных методов есть как свои достоинства, так и недостатки. Например, достоинствами современных инструментальных анализов являются - время выполнения анализа и более высокая чувствительность (также преимуществом является возможность анализировать пробы твёрдых почв,

предварительно их не разлагая), измерение сразу нескольких показателей, способность находиться в рабочем автоматическом режиме, исключая присутствие оператора. [4]

К недостаткам следует отнести: довольно сложное и, с экономической точки зрения, дорогостоящее оборудование и материалы, используемые при анализе, также потребность в наличии квалифицированного рабочего персонала, занимающегося обслуживанием оборудования, и низкая воспроизводимость результатов.

Помимо чисто химических и чисто инструментальных методов, используются комбинированные методы, которые включают в себя как преимущества одних, так и других методов. В пример можно привести существующие установки кислотно-основного титрования, где потенциометрическим методом фиксируются точки эквивалентности, или же автоматизированные установки, служащие для определения количества азота по Кьельдалю и другие. При этом, используя инструментальные методы, невозможно обойтись без образцов и растворов стандарта, для приготовления которых зачастую используется гравиметрический или титриметрический анализ. В современной лабораторной практике при решении различных задач используются обычно обе группы аналитических методов, но для каждого конкретного случая применяется тот метод, который лучше всего подходит для поставленной задачи.

2.3. Методы определения азота

Азот является одним из важнейших элементов, входящих в состав органических соединений, который присутствует во многих веществах природного происхождения, а также в составе биологически-активных веществ. В органических веществах, содержащих азот, присутствуют разные функциональные группы: карбимидная, гетероциклическая, гидразинная, изоцианатная, N-оксидная, амино-, изоциано-, циано-, азидо-, азо-, азокси-, гидразо-, лактамная, нитро-, аммонийная.[9]

В ходе полного разрушения органического вещества азот способен выделяться в виде оксидов, элементного азота, дициана и аммиака. Образование таких веществ во многом зависит от вида разрушения веществ, содержащих азот, а также от вида связи азота в молекуле. [5]

Применяются как окислительные, так и восстановительные способы разрушения веществ, содержащих азот. В органических веществах азот определяется

тремя известными методами, которые основаны на разных принципах: метод Кьельдаля, методы Дюма и Тер-Мейлена.

2.3.1. Восстановительный метод гидрирования Тер-Мейлена (предложен в 1940 г.)

Суть метода заключается в том, что органическое вещество пиролизуется в потоке водорода, после чего образовавшиеся продукты пропускаются при температуре 350°C сквозь слой никельмагниевого катализатора, в ходе чего азот преобразуется в аммиак, и далее, после поглощения, количество аммиака определяется с помощью титрования или же другого способа. Преимущество данного метода заключается в скорости анализа и довольно простом аппаратном оформлении. Но на практике данный метод не нашёл широкого использования. [12]

2.3.2. Метод Кьельдаля (предложен в 1883 г.)

В основе этого метода лежит минерализация органических веществ в результате кипячения их в концентрированной серной кислоте, используя катализаторы и окислители. При этом азотосодержащее вещество разлагают при помощи кипячения самого вещества с концентрированной серной кислотой с использованием различных катализаторов - сульфатов Hg, Cu, K, Na, повышающих температуру кипения раствора. Образующийся в данном процессе сульфат аммония при подщелачивании преобразуется в аммиак, отгоняемый парами воды и ацидиметрически определяемый оттитровыванием избытка стандартного раствора кислоты, поглощающей аммиак, или же йодометрически, когда йодат калия поглощает аммиак в присутствии серной кислоты. [5]

В роли разлагающего реагента применяется не только концентрированная серная кислота, но и также смеси с хлорной, азотной кислотами и H_2O_2 . При низких температурах с помощью этих смесей осуществляется окисление органических веществ. [5]

Данный метод не нуждается в сложной аппаратуре. Для микроопределения используются длинногорлые колбы с объёмами до 50 мл, куда помещаются вещества,

избыток серной кислоты, катализаторы - сульфаты калия, меди, натрия и другие, окислители, сокращающие время разложения, такие как пероксид водорода. Колбы нагреваются до 400°C. Время, уходящее на полное разложение вещества зависит от его природы и варьируется в промежутке от 15 мин. до 3-х часов. Когда в растворе исчезают образовавшиеся первоначально частицы угля, то процесс разложения вещества считается завершившимся. После с помощью водяного пара удаляется аммиак, определяемый впоследствии различными способами. [5]

Этот метод прекрасно подходит для определения образовавшегося аммиака в результате разложения аминов, нитрилов и амидов. Из таких азот-содержащих соединений как - гидразо-, нитрозо-, азо- и других сульфат аммония количественно не образуется, так как вместо этого частично образуются оксиды азота, элементный азот, HNO_3 , которые при температуре 340°C улетучиваются из раствора серной кислоты. Следовательно, данные вещества нуждаются в более эффективных катализаторах или в использовании других методов. В случае присутствия в пробе других форм азота для его определения целесообразно использовать модифицированный метод Кьельдаля, в котором одновременно с минерализацией пробы происходит восстановление всех форм азота до аммиака при помощи металлического цинка. [15]

Модификация метода Кьельдаля считается довольно универсальной, благодаря его высокой точности и высокой воспроизводимости. Однако для проведения данного метода требуется достаточно много времени и сам процесс довольно трудоёмок. [11]

2.3.3. Метод Дюма (предложен в 1831 г.)

Метод Дюма основан на сжигании вещества, которое смешано с оксидом меди, в атмосфере углекислого газа, при температурах от 550 до 600°C. Дюма заполнил трубку металлической медью - средством, способным восстанавливать оксиды азота до элементного азота, собирающегося в азотомере и определяющегося волнометрически. Относительно микроанализа метод Дюма был модифицирован Преглем и является довольно универсальным. В основу дальнейшего развития метода легло важное изменение, состоящее в том, что сжигание вещества проводится не только при помощи оксида меди, но и с добавлением в углекислый газ, который используется в качестве газа-носителя определённого количества O_2 . В современных приборах для получения CO_2 применяется сухой лёд, прошедший соответствующую очистку. [10]

Данный метод достаточно универсален, но несмотря на это при его применении можно столкнуться со многими трудностями, так как распад веществ, содержащих азот, при нагреве протекает по-разному. Помимо элементного N, при распаде веществ могут образоваться соединения N с O₂, H₂ и C. Сжигание в потоке углекислого газа, используя твёрдые окислители, провести количественно довольно затруднительно. В основном самые стандартные ошибки возникают из-за свойств анализируемого соединения, характера его разложения под действием тепла, и способа сжигания. [5]

В ходе сжигания вещества, содержащего азот, происходит несколько процессов: термический распад азотсодержащего соединения и его последующее окисление, как самого соединения, так и получившихся в результате разложения продуктов. После количественного сгорания в образовавшихся газах должны отсутствовать соединения которые не окислились полностью. После полного окисления в образовавшихся газообразных продуктах находятся только, углекислый газ, азот и оксид или диоксид азота. При сжигании некоторых веществ, содержащих азот, может возникнуть вероятность неполного окисления углеводородов или нитрильной группы. Это зависит от физических свойств и структуры вещества, которое анализируют. [5] На количество оксидов азота, которые образуются после сгорания влияет то, в какой функциональной группе находится азот в соединении. Например, после сжигания нитросоединений, эфиров азотной и азотистой кислот, нитрозосоединений образуется довольно много оксидов азота, в свою очередь, после сжигания гетероциклических соединений, образуется малое количество оксидов азота, после горения аминов, иминов и гидразинов, оксидов азота практически не образуется. Также количество образовавшихся оксидов азота зависит от летучести и температуры кипения вещества. Например, с ростом летучести растёт и количество образующихся оксидов азота. Учитывая данное обстоятельство, в ходе сгорания в большей мере осуществляется окисление на твёрдом окислителе, а пиролиз проходит в меньшей степени. Недоокисление углерода в веществе приводит к недостоверным результатам по азоту, которые оказываются либо завышенными, либо заниженными. Вещества которые содержат в себе более одной метильной группы, или углеводородные цепи, а так же несколько отделяющихся карбонильных групп, разлагаются с образованием CH₄, CO и других соединений, которые щелочь не может поглотить, в результате чего данные по азоту завышаются. Исходя из этого метод всё время совершенствуется прежде всего на этапе разложения вещества. Существенное изменение в методе заключалось в сжигании пробы вещества как при помощи оксида меди, так и в ходе добавления

небольшого количества кислорода в поток углекислого газа - газа-носителя. Кислород, который оставался непрореагировавшим, впоследствии поглощался металлической медью, которую содержал поглотительный слой. Использование кислорода заметно улучшало распад вещества. Существуют также более эффективные катализаторы окисления чем оксид меди, например, оксиды кобальта (2,3), оксид никеля, магния, свинца и другие. [5]

2.3.3. Метод Дюма — Прегля—Коршун

Важным также было применение принципа пиролитического горения вещества в анализе азота по методу Дюма, введенное школой Коршун. Как уже упоминалось, соотношение оксидов азота и элементного азота, которые образуются в результате разложения образца, зависит как от вида связи азота в молекуле, так и от выбранного метода сжигания вещества. Например, в ходе медленного испарения вещества на нагретый окислитель образуется большое количество оксидов азота, так как, в основном, происходит окисление, но в процессе пиролитического сожжения в полужамкнутой зоне преобладают реакции термического разложения и в продуктах получается значительно меньше оксидов.

Этот метод основан на сжигании вещества в атмосфере углекислого газа в контейнере, сделанном из кварца и заполненным окислителем. В свою очередь контейнер помещается в трубку сжигания, которая заполнена двумя слоями оксида меди, между которыми расположен слой восстановленной меди. Оксид меди используется для доокисления образовавшихся в ходе сгорания вещества газообразных продуктов до углекислого газа, а медь восстанавливает образовавшиеся оксиды N. В результате, горение вещества в данных условиях способствует переходу азота из вещества в элементный N, вытесняющийся с потоком углекислого газа в азотомер и определяемый газовольюмометрически. [5]

Одними из самых сложных веществ для анализа считаются полимеры и соединения фторорганики. Переход на сжигание с оксидом никеля при высоких температурах, значительно упрощает их анализ. Выяснилось, что оксиды никеля, при добавлении к ним оксидов магния количественно поглощают фтор. [5]

Для того, чтобы получить азот в виде элементного азота, оксиды азота, которые образуются в процессе горения, восстанавливаются с помощью редуцированной

металлической меди при температурах от 550 до 800°C, а избыток кислорода, в свою очередь, также удаляется редуцированными гранулами меди.

В настоящее время металлическая медь является наиболее эффективным восстановителем, хотя учёные проводили исследования в данном направлении. Например, металлическая медь была заменена металлическим никелем, который при более высоких температурах выдавал более точные результаты, но процесс работы с никелем трудоёмок, так как он горит на воздухе. [5]

Впоследствии основные исследования учёных по определению азота, направлялись на поиски замены вида окончания волнометрического анализа и уменьшения участия человека в процессе работы. Автоматизация процесса анализа азота по методу Дюма-Прегля длилась на протяжении многих лет. Например, существующий анализатор азота, сделанный Колеманом, нельзя назвать полностью автоматизированным прибором. Количество азота в анализаторе измеряется при помощи двигающегося поршня, находящегося в цилиндре и соединенного с устройством, которое считывает информацию. Недостатком этого прибора являлась слишком низкая чувствительность. После изобретается аппаратура включающая в себя газохроматографическое детектирование и разложение в среде различных газов - He, H₂, O₂, но работающая в полуавтоматическом режиме. Впоследствии появились полностью автоматизированные приборы для анализа азота или C, H₂ и N из одного образца вещества, которые в наше время выпускают ряд фирм. [5]

Несмотря на то, что в наше время существует множество разновидностей автоматических анализаторов, в аналитической практике по-прежнему используются разные модификации ручных методов анализа азота по Дюма.

Существует достаточно много фирм занимающихся производством газовых анализаторов и распространяющих свою продукцию по всему миру, например: Gerhardt, WITT, TVOC, MC "Сервис" и другие. Одной из таких фирм является Costech Microanalytical, занимающаяся производством белкового анализатора "TURBO N 4040". Далее речь пойдёт о данном приборе.

3. Принцип работы. Технологическое устройство прибора

Прибор “TURBO N 4040” Protein Analyzer предназначен для количественного определения Азота/Белка, содержащегося в продуктах питания, в кормах, в почве, в удобрениях и т.д.

Прибор полностью автоматический и позволяет делать в одном цикле непрерывно до 117 анализов, используя три заполненных пробамы диска автодозатора (Autosampler PN120). Диска автодозатора расположены один над другим.

Прибор “TURBO N 4040” полностью цифровой: все важнейшие функции прибора контролируются встроенными микропроцессорами. Задание параметров анализа, контроль за состоянием текущих параметров и проведение самого анализа осуществляется под управлением программы “Turbomaster”, работающей в операционной системе Windows. Процесс измерения в режиме реального времени и расчет содержания Азота/Белка вместе со всей дополнительной информацией непрерывно отображается на экране дисплея и сохраняется в памяти. Результаты измерения могут быть распечатаны в виде протокола измерений. Шаблон протокола может быть модифицирован по согласованию с заказчиком. Программное обеспечение отслеживает также состояние многих компонентов прибора, выявляет аварийные ситуации и помогает в техническом обслуживании прибора. По согласованию с заказчиком производится периодическое обновление программы новыми версиями. [16]

Процесс сжигания проб оптимизирован для уменьшения цены одного анализа и увеличения срока службы окислительного и восстановительного реакторов. Уникальная система двухступенчатого поглощения воды обеспечивает лучшую очистку аналитических газов от следов воды и резко увеличивает сроки непрерывной работы одной упаковки поглотителя.

Шесть трубок адсорберов с поглотителем CO_2 смонтированы в карусели. Это позволяет одновременно производить адсорбцию CO_2 из аналитических газов и производить десорбцию CO_2 из уже заполненных адсорберов. Пока один адсорбер подключен в аналитическую линию и используется для улавливания CO_2 из аналитических газов, остальные пять продуваются чистым гелием с целью десорбции CO_2 , причем три из них находятся в печи дегазации. Десорбированные газы удаляются в атмосферу. Использование карусели позволяет резко сократить время одного анализа.

Прибор “TURBO N 4040” Protein Analyzer является дружелюбным по отношению к пользователю и эффективным в плане цены одного анализа. [16]

3.1. Технические характеристики [16]

Основные параметры:

1. Относительная ошибка измерения: < 0.3 % абс. для 150 mg тестирования стандарта (EDTA)
2. Пределы определения азота в пробе: от 0.01 mg, до 50 mg
3. Вес пробы: от 0.5 mg до 1 g
4. Время анализа: 2 ÷ 4 минуты, в зависимости от веса и типа пробы

Габариты прибора:

1. Ширина: 800 mm
2. Глубина: 370 mm
3. Высота: 500mm +175 mm Autosampler
4. Вес: 65 kg

Технические характеристики прибора

1. Рабочее напряжение: 230 V AC \pm 10%
2. Частота: 50/60 Hz
3. Ток потребления: max 6A
4. Рабочая температура: 15 ÷ 35°C
5. Пределы регулирования температур печек:
6. Печь сжигания: 400 ÷ 1100°C
7. Печь восстановления: 400 ÷ 1100°C
8. Печь десорбции: 50 ÷ 350°C
9. Используемые газы:
 - He 99.999 % чистоты
 - O₂ 99.999 % чистоты
 - Сжатый воздух или техн. N₂ 99.6 % чистоты – без пыли и следов масел и влаги

10. . Входные давления газов:

He	3 bar
O ₂	3 bar
Сжатый воздух или техн. N ₂	4 bar

Требования к компьютеру:

1. минимально Pentium III (400 MHz)
2. дополнительная память 32 Mbytes
3. примерно 20 Mbytes свободного пространства на жестком диске
4. два свободных COM-порта, или COM и USB порт для коммуникации между Turbo N4040 и PC
5. установленный Microsoft Windows 98 или 2000 или XP or Vista
6. установленный Microsoft Excel

3.2. Внешний вид прибора

Внешний вид прибора "TURBO N4040" показан на рис.3.1.

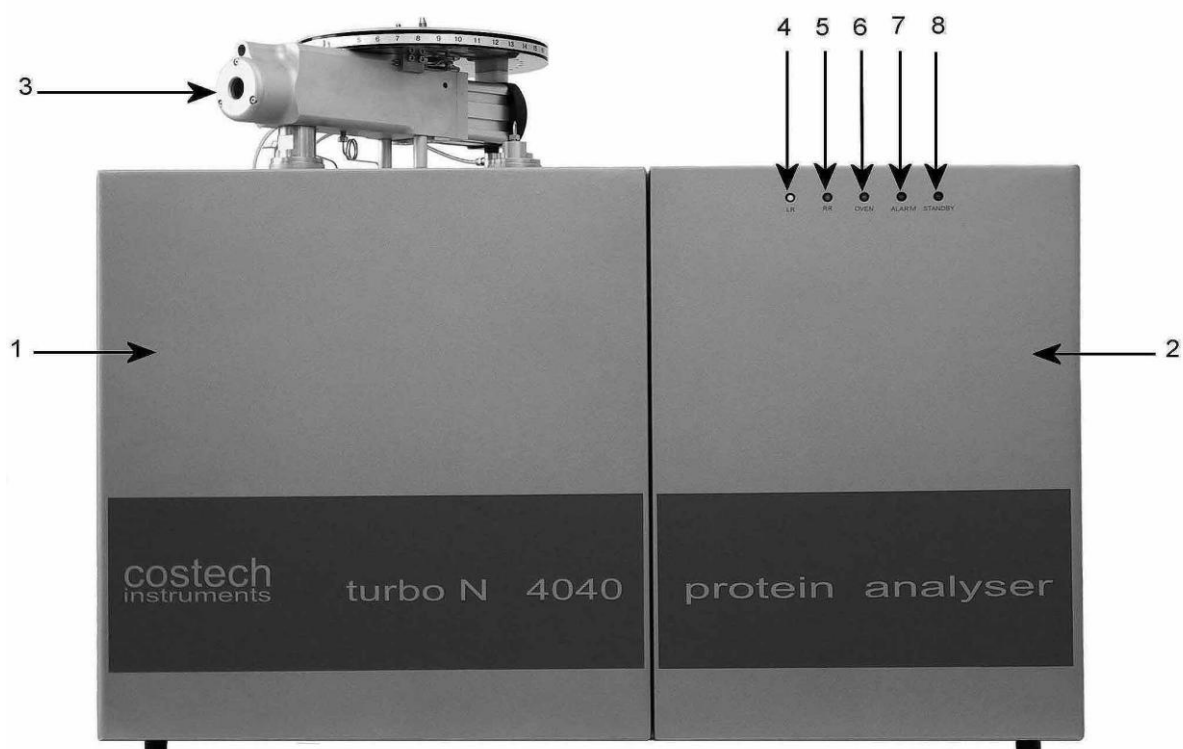


Рис. 3.1. Внешний вид прибора (вид спереди)

Условно прибор “TURBO N 4040” может быть разделен на три зоны:

1. Высокотемпературная зона (окислительная LF и восстановительная RF печи)
2. Зона адсорберов, пневматики и электроники
3. Пневматический автодозатор (Autosampler) PN120 [17]

На правой передней панели находятся следующие LED индикаторы:

4. Состояние окислительной LF печи (зеленый/красный)
5. Состояние восстановительной RF печи (зеленый/красный)
6. Состояние печи дегазации (зеленый/красный)
7. Индикатор тревоги (красный)
8. Индикатор Standby состояния (красный)

3.3. Принцип работы [16]

Принцип работы прибора “TURBO N 4040” основан на методе Дюма (Dumas method) – быстрое сжигание пробы в кислороде с последующим измерением выходного сигнала с помощью термокондуктивного детектора (TCD). Сигнал детектора пропорционален количеству азота в пробе. Упрощенная газовая схема измерения показана на следующем рисунке:

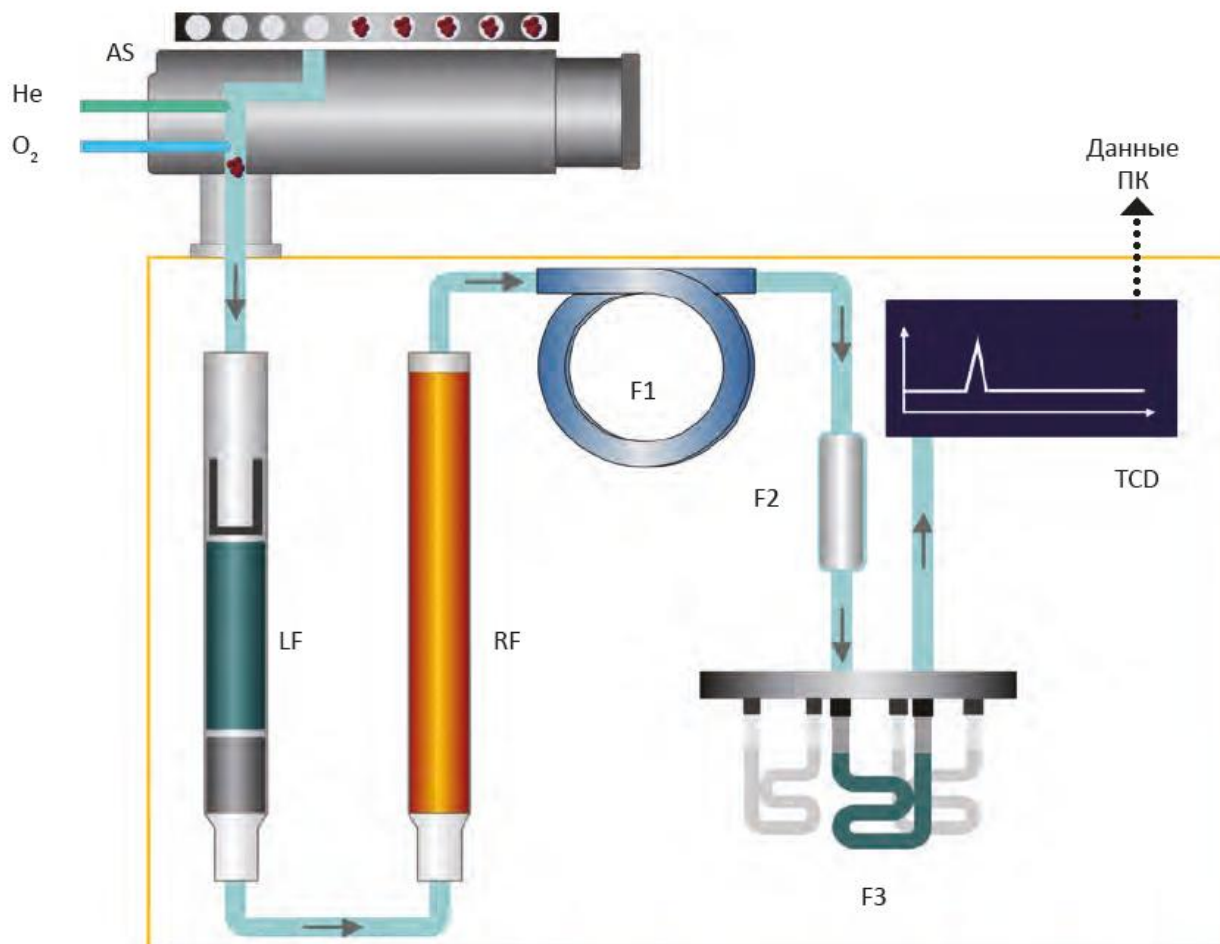


Рис.3.2. Упрощенная схема прибора. AS - автодозатор, LF - окислительный реактор, RF - реактор восстановления, F1 - мембранный фильтр, F2 - водная ловушка, F3 - адсорберы углекислого газа, TCD - термокондуктивный детектор, ПК - компьютер, He и O₂ - переключение газов. [13]

Газ-носитель (гелий) проходит через весь аналитический тракт, включающий автодозатор (AS), окислительный реактор (LF), восстановительный реактор (RF), поглотители для воды (F1 и F2) и CO₂ (F3) и детектор (TCD).

Реактор окисления представляет собой трубку, сделанную из кварцевого стекла, заполненную кварцевой ватой и специфическими катализаторами [18], ускоряющими процесс окисления органики при низких и высоких температурах.

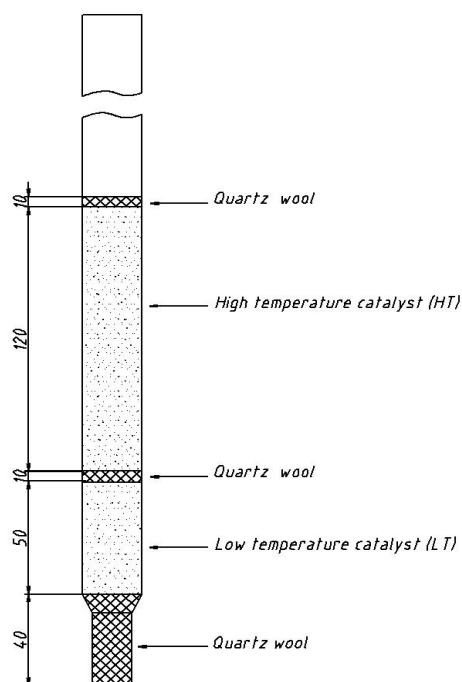


Рис.3.3. Реактор окисления. Quartz wool - кварцевая вата, High temperature catalyst (HT) - высокотемпературный катализатор, Low temperature catalyst (LT) – низкотемпературный катализатор.

Реактор восстановления выглядит аналогично реактору окисления, но внутри, между слоями кварцевой ваты заполнен редуцированными медными гранулами. [16]

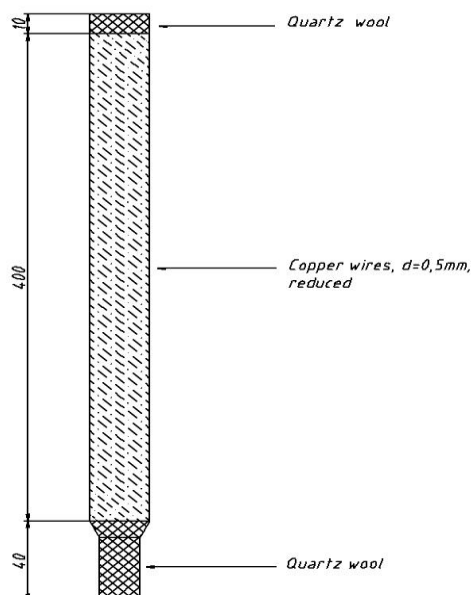


Рис.3.4. Реактор восстановления. Quartz wool - кварцевая вата, Reduced copper wires - восстановленные гранулы меди.

Перед вбрасыванием пробы с помощью автодозатора (AS) в окислительный реактор, поток гелия временно переключается на поток кислорода. В результате экзотермической реакции температура в зоне горения повышается до $1700 \div 1800^{\circ}\text{C}$. При такой температуре и с помощью специальных катализаторов (Co_3O_4 , MnO_2 , CuO , WO_3 , Cr_2O_3 - доноры кислорода) проба сгорает и в результате образуется поток элементарных компонентов. После сжигания, поток кислорода переключается снова на поток гелия.

В восстановительном реакторе происходит поглощение избытка кислорода и одновременно восстановление образовавшихся оксидов.

Выделяющаяся в процессе окисления органики вода должна удаляться из газового потока. Для поглощения ее используется мембранный фильтр и водная ловушка.

Вода отделяется от газовой смеси с помощью двух фильтров - F1 and F2. Фильтр F1 это специальный мембранный фильтр типа “MD series Perma Pure Gas Dryer”, который отделяет основное количество воды из аналитических газов.

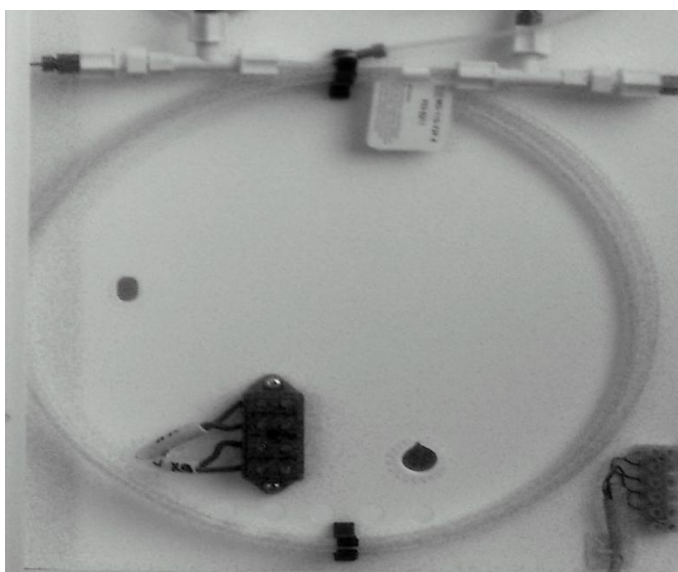


Рис.3.5. Мембранный фильтр типа “MD series Perma Pure Gas Dryer”

MD series Perma Pure Gas Dryer - серия газовых сушилок, использующая эксклюзивную выборочно водопроницаемую мембранную трубку Nafion® для непрерывного удаления только водных паров из газового потока. Эти газовые сушилки работают в широком диапазоне температур, давлений и газовых потоков. [19]

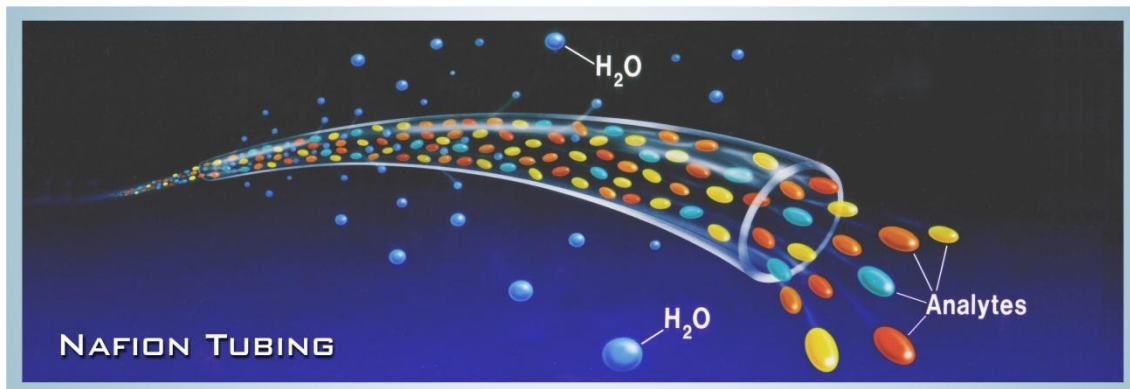


Рис.3.5. Принцип работы мембранной трубки

Газовые сушилки MD-серии транспортируют влажность из одного газового потока в противоточный продувочный газовый поток, также, как оболочка с камерой теплообменника передает тепло. Молекулы воды проникают через стенки трубки Nafion® и испаряются в потоке продувочного газа. Перепад концентраций воды между двумя газовыми потоками способствует реакции, сушка газа или воздуха происходит достаточно быстро. В качестве продувочного газа используется воздух или другой сухой газ. [6]

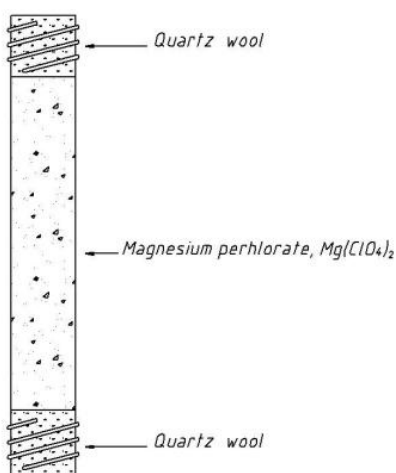


Рис.3.5. Водная ловушка. Quartz wool - кварцевая вата, Magnesium perchlorate - перхлорат магния.

Второй поглотитель F2 заполнен адсорбентом (перхлорат магния) и до 100% улавливает следы воды.

Углекислый газ улавливается из аналитических газов при помощи специальных CO₂ адсорберов F3. Они регенерируются в специальной печи дегазации. Адсорберы представляют собой изогнутые трубки, заполненные веществом, адсорбирующим CO₂ и кварцевой ватой.

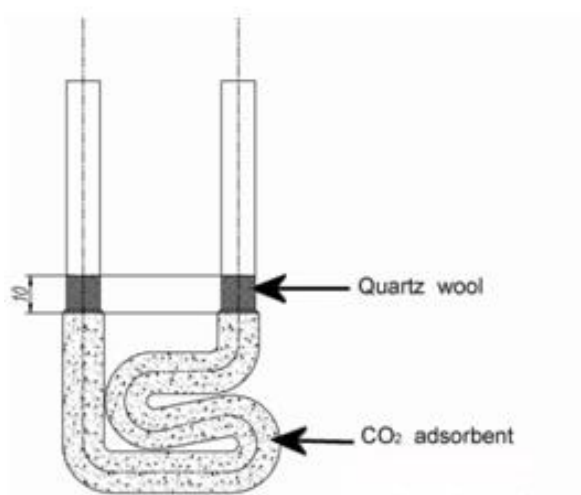


Рис.3.5. Трубка адсорбера CO₂. Quartz wool - кварцевая вата, CO₂ adsorbent – адсорбент углекислого газа.

Оставшиеся в аналитических газах азот и гелий проходят через детектор. Принцип работы термокондуктивного детектора основан на изменении теплопроводности газового потока. Поток гелия, поступающий в детектор имеет определённый коэффициент теплопроводности, при попадании азота, имеющего другой коэффициент теплопроводности, в поток гелия, детектор фиксирует изменение теплопроводности потока. Выходной сигнал детектора при этом пропорционален концентрации азота в пробе.

4. Тестирование и анализ проб на приборе [16]

Для проведения анализов при помощи прибора "TURBO N4040" Белковый анализатор необходимо предварительно откалибровать по стандартному веществу, для получения калибровочных кривых, используемых в качестве доверительных данных в последующих анализах различных веществ. Поскольку анализ вещества на приборе происходит с использованием маленьких проб, то процедура их подготовки к анализу является важной составляющей процесса тестирования.

4.1. Подготовка проб для проведения анализа

Специфика прибора позволяет анализировать большое количество различных веществ. Белковый анализатор может определять процент содержания протеина в зерне и зернопродуктах, яйцах и яйцепродуктах, молоке и молочных продуктах, мясе и мясных продуктах, сырье для пивоваренной промышленности, кормах для животных, крахмале, солоде, сусле, пиве, пшенице, масличных семенах и многих других. Также, учитывая достаточно широкий профиль, анализатор способен определять процентное содержание азота в почвах (удобрениях), воде, улучшенных почвах, культурных средах, субстратах, удобрениях, моче, целлюлозе, бумаге, нефти, табаке, кофе, пластике, взрывчатых веществах и многих многих других веществах. [14]

Взвешивание проб является важной процедурой перед началом калибровки прибора. Перед взвешиванием образцы проб должны быть надлежащим образом гомогенизированы. Образцы почвы и растений должны быть предварительно высушены в печи за день до проведения анализа. Если образцы проб содержат такие формы азота, как аммиак, которые теряются в печи в процессе сушки, то следует использовать сублимационную сушку. Высушенные образцы почвы измельчают до консистенции порошка с размером частиц 250 мкм или меньше с помощью шаровых мельниц. Гранулы образцов овощей могут быть немного больше. В образцах должны отсутствовать большие кусочки исследуемого материала. Количество подготовленного вещества должно хватать для хорошей гомогенизации, а также количества гомогенизированного материала должно хватать на необходимое для проведения полноценного анализа количество проб.

При взвешивании проб используются аналитические весы, измерительная точность которых достигает 0,001 мг. Пробы взвешиваются в специальных капсулах, сделанных из фольги. Данные о весе пробы вносятся в таблицу в программу, работающую с прибором.

Row	Date	Time	Weight [mg]	Sample Name	Submitter	Type	Standard Name	Category
29	26.05.2006	14:13:55	9,948	EDTA				A 1,0
30	26.05.2006	14:16:20	5,324	EDTA				A 1,0
31	26.05.2006	14:18:43	4,959	EDTA				A 1,0
32	26.05.2006	14:21:04	3,050	EDTA				A 1,0
33	26.05.2006	14:23:30	2,706	EDTA				A 1,0
34	26.05.2006	14:25:52	2,806	EDTA				A 1,0
35				EDTA				A 1,0
36				EDTA				A 1,0
37				EDTA				A 1,0
38				EDTA				A 1,0
39				EDTA				A 1,0
40				EDTA				A 1,0
41				EDTA		Unknown		A 1,0
42				EDTA		Unknown		A 1,0

Weighing Samples X

Current Row: **35** Samples Weighed: **0**

Push PRINT Button on the Balance to Enter
Sample Weight(s).

To Stop Weighing Push OK.

Рис.4.1. Программная таблица с данными о пробах

После заполнения всех необходимых данных в таблице, пробы помещаются в ячейки автодозатора (Autosampler) в порядке внесения их веса в таблицу. Рабочее состояние прибора должно быть стабилизировано перед началом калибровки или анализа проб. Соответственно, для этого вначале прибор делает несколько анализов с пустыми капсулами фольги (холостой опыт) и несколькими капсулами, содержащими стандартное вещество. В качестве стандартного вещества используется EDTA (этилендиаминтетрауксусная кислота, белый мелкокристаллический порошок). Когда состояние прибора стабилизировано - участки пиков, фиксируемые детектором, снизились и остались примерно на одном уровне с небольшой разницей, то есть область пика меньше чем $50 \text{ мВ} \times \text{с}$, и разница площадей пиков на двух смежных анализах составляет менее $10 \text{ мВ} \times \text{с}$, то можно начинать испытание прибора.

4.2. Расход кислорода и определение кислородного фактора

Важным параметром для нормальной работы прибора является так называемый кислородный фактор, показывающий количество кислорода в миллилитрах, которое необходимо для полного сгорания одного миллиграмма образца.

Общее правило - чем хуже горит вещество (то есть чем больше содержание углерода в веществе), тем большее количество кислорода необходимо для окисления, соответственно, тем выше кислородный фактор.

Рекомендуемые диапазоны:

- для потока O_2 - от 200 до 400 мл/мин

- для фактора O_2 - от 0,4 до 2,0 мл/мг.

Например:

1. Для проб с низким содержанием углерода (например, почвы) необходим расход кислорода 200 мл/мин и фактор кислорода равный 0,4 мл/мг

2. Для проб с большим содержанием углерода (например, ацетанилид) расход кислорода равен 400 мл/мин и фактор кислорода равен 1,8 мл/мг.

Для новых проб фактор O_2 определяется следующим образом:

- расчётным способом, при условии, что формула вещества известна
- экспериментально, если формула вещества неизвестна [16]

Для веществ с известным химическим составом время подачи кислорода, необходимого для полного сжигания, может быть вычислено по формуле:

$$\tau = \frac{m \times f \times 60}{Q} [s],$$

где: m - вес пробы вещества с известной химической формулой, мг

f - кислородный фактор, мл/мг

Q - расход кислорода, мл/мин

Кислородный фактор можно рассчитать по следующей формуле:

$$f = \frac{V_m}{M} [\text{мл/мг}]$$

где: V_m - молярный объём кислорода при стандартных условиях, мл/ммоль

M - молярная масса вещества в пробе, мг/ммоль

К этому теоретически высчитанному результату должно быть добавлено ещё 10% кислорода.

Большие объёмы кислорода не оказывают существенного влияния на результаты измерений, но имеют важное значение для упакованных гранул меди в восстановительном реакторе поскольку избыточный кислород снижает работоспособность восстановительного реактора. Недостаточное количество медных гранул в реакторе, при полном сгорании кислорода приводит к формированию угарного газа в образовавшихся после сгорания газах. Угарный газ увеличивает область пика азота, то есть, в результате, измеренное количество образовавшегося азота не соответствует реальному. Угарный газ также уменьшает способность восстановления катализатора в реакторе сжигания.

Для анализа проб вещества с неизвестной формулой, фактор кислорода определяется экспериментально. При внесении реального веса проб, время подачи кислорода рассчитывается автоматически по формуле:

$$\tau = \frac{(V_0 + m \times f) \times 60}{Q} [s],$$

где: V_0 - минимальный объём кислорода, мл

m - вес пробы, мг

f - фактор кислорода, мл/мг

Q - расход кислорода, мл/мин

Этого времени должно быть достаточно для полного сгорания пробы.

4.3. Калибровка

Программное обеспечение рассчитывает концентрацию азота, на соответствующей типовой базе, по следующей формуле:

$$A = \frac{B \times E \times F}{C \times D} [\%],$$

где:

A - процент азота в пробе, в массовых %

B - отклик детектора на азот в пробе минус отклик холостого опыта, мВ × сек

C - отклик детектора на азот в стандарте минус отклик на холостой опыт, мВ
× сек

D - масса пробы, мг

E - масса стандартного вещества, мг

F - процент азота в стандартном веществе, в массовых %

Поэтому, перед измерением реальных проб, необходимо получить калибровочную кривую с использованием стандартного вещества (с известным содержанием азота). Чтобы получить калибровочную кривую, стандартное вещество должно быть проанализировано при разных весах проб. Безупречная калибровка анализатора, охватывающая весь рабочий диапазон, имеет решающее значение для точности всех последующих анализов. Поэтому процедура калибровки должна проводиться с особой тщательностью.

Сама калибровка прибора происходит следующим образом. Взвешиваются несколько проб стандартного вещества с различным весом, с каждой пробой вес стандартного вещества увеличивается, для получения калибровочной кривой. В качестве стандартного вещества используется ЭДТА (EDTA) - белый мелкокристаллический порошок, малорастворимый в воде и нерастворимый в большинстве органических растворителей, позволяющий определять в аналитической химии до 60 элементов.

Пробы помещаются в ячейки автодозатора и автоматически, в порядке очереди, подаются в прибор на анализ. В результате сжигания всех проб программа фиксирует все необходимые данные, полученные в ходе анализа, и выводит их в виде таблиц и графиков, изображенных на Рис.4.2 и 4.3..

В таблице отображаются все необходимые данные: вес пробы, вес азота в пробах, название анализируемого вещества, площадь пика, полученного в результате анализа и другие. Также тут виден сам график калибровки, отображающий точки, соответствующие весу пробы и площади пика, вычисленного после фиксации его детектором.

Из таблицы можно получить данные о конкретном, проведенном анализе и график отклика детектора на количество азота в каждой анализируемой пробе.

По завершению тестирования, данные об анализах распечатываются в виде протокола

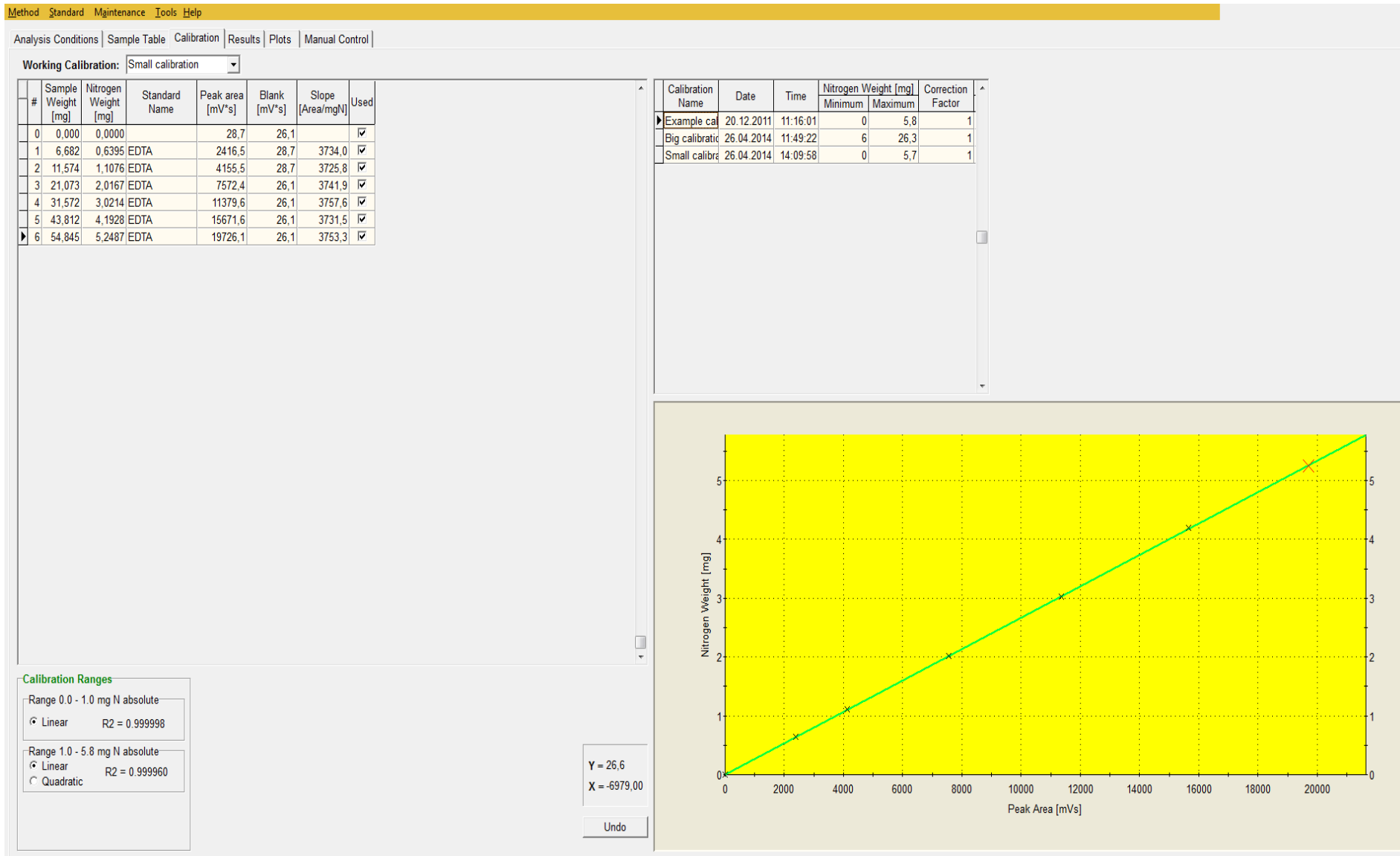


Рис.4.2. Вид конечных результатов калибровки

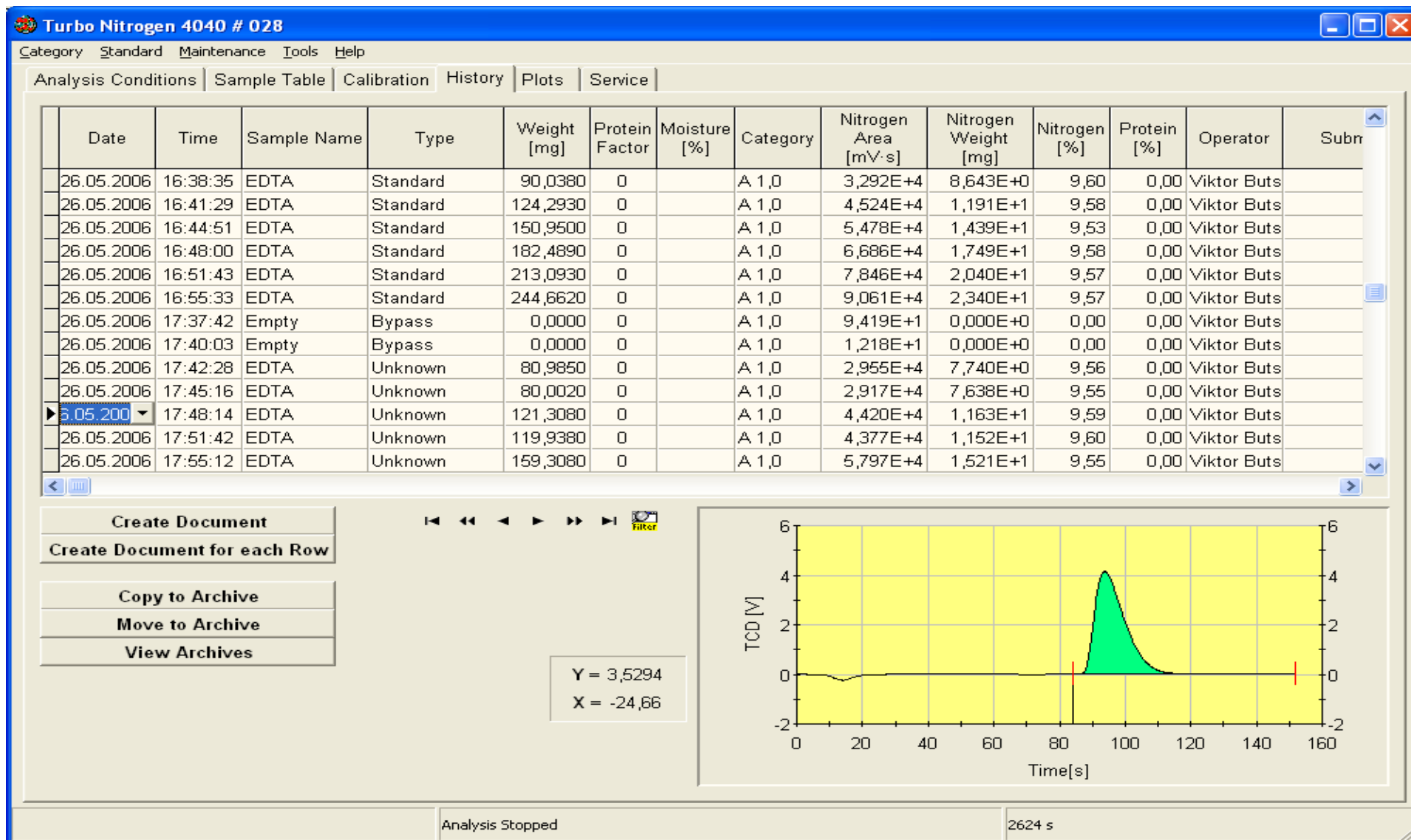


Рис.4.3. Подробная информация о каждом анализе пробы

TurboN 4040 Nitrogen / Protein Analyser

Serial Number : 28
Software Version: Turbomaster V2.04c

Submitter: Costech MA
Operator: Viktor Buts

Date	Time	Sample name	Weight [mg]	Standard name	Category	Protein factor	Peak Area [mV*s]	N Weight [mg]	Nitrogen [%]	Protein [%]
26.05.2006	18:21:51	EDTA	200,975	EDTA	A 1,0	0,00	7,360E+04	1,919E+01	9,548	0,00
26.05.2006	18:25:27	EDTA	201,231	EDTA	A 1,0	0,00	7,404E+04	1,930E+01	9,590	0,00
26.05.2006	18:29:05	EDTA	199,850	EDTA	A 1,0	0,00	7,323E+04	1,909E+01	9,554	0,00
26.05.2006	18:32:46	EDTA	199,837	EDTA	A 1,0	0,00	7,352E+04	1,917E+01	9,591	0,00
26.05.2006	18:36:26	EDTA	200,978	EDTA	A 1,0	0,00	7,380E+04	1,924E+01	9,572	0,00
26.05.2006	18:40:04	EDTA	199,909	EDTA	A 1,0	0,00	7,336E+04	1,913E+01	9,568	0,00
26.05.2006	18:43:32	EDTA	199,428	EDTA	A 1,0	0,00	7,328E+04	1,911E+01	9,582	0,00
26.05.2006	18:47:03	EDTA	200,083	EDTA	A 1,0	0,00	7,366E+04	1,920E+01	9,597	0,00

Average	9,575	0,00
Standard Deviation	0,018	0,00
RSD [%]	0,187	not defined

Calibration #: 3 (Quadratic, Without Zero)
Analysis Conditions for Method: Factory
Sample Table: Standard Tests

Temperatures:

Combustion Reactor 1030 °C
Reduction Reactor 650 °C
Degassing Oven 299 °C

Times:

Sample Delay 5 s
Sample Stop 9 s
Run Time Auto

Flow Rates:

He I 195 sccm
He II 200 sccm
O₂ 397 sccm

Рис.4.4. Финальный протокол результатов калибровки прибора

5. Технические сложности, возникшие при тестировании веществ с высоким содержанием водорода и влаги

В ходе тестирования прибора, возникли некоторые сложности. Белковый анализатор имеет широкую специфику анализа в разных областях веществ. Например, прибор может измерять процентное содержание белка в почве, растениях, различных пищевых продуктах, также процентное содержание азота в азотосодержащих веществах, будь то удобрения, пластик или нефть и многих других. Безусловно, каждое вещество обладает уникальной структурой, которая имеет свои физические и химические свойства, и под влиянием внешнего воздействия способно их изменять, например, в результате нагрева или охлаждения, термического воздействия, приводящего к образованию новых веществ, или других химических реакций. Так, в результате тестирования различных веществ, выяснилось, что определённые вещества, а именно вещества с повышенным содержанием водорода, негативно влияют на работоспособность анализатора белка. Дело заключалось в том, что в процессе анализа проб с повышенным содержанием водорода и влаги, точность измерений прибора, по прошествии некоторого времени уменьшалась, и результаты анализов вещества получались с большой погрешностью. Ввиду данной сложности необходимо было найти и устранить проблему. Для выявления проблемы необходимо было проследить процесс анализа. В ходе детального изучения протекания реакций в газовой трассе, была обнаружена причина погрешности измерений прибора.

Поток гелия переключался на поток кислорода, после чего проба вещества, с повышенным содержанием водорода или влаги, из автодозатора падала в окислительный реактор, в котором, в ходе экзотермической реакции проба. Горение исследуемого вещества способствовало образованию оксидов различных химических элементов, из которых состояло вещество. Далее, образовавшийся газовый поток попадал в восстановительный реактор, где происходило поглощение избытка кислорода и восстановление образовавшихся оксидов азота. Восстановившись газовый поток попадал в специальный мембранный фильтр, где должно было происходить удаление основного количества воды из аналитических газов. Именно здесь и была выявлена проблема, заключающаяся в том, что при сжигании пробы образовывалось слишком много паров воды, которые вместе с другими газами в потоке гелия шли по газовой трассе. Объём образовавшихся паров воды был настолько велик, что мембранный фильтр не мог за требуемый промежуток времени полностью удалить все

пары воды из общего газового потока. В результате, накопившаяся вода конденсировалась в фильтре, тем самым полностью снижая его эффективность, а оставшиеся пары воды в потоке гелия попадали в водную ловушку, адсорберы углекислого газа и другие части газовой трассы, что и влияло на конечные результаты анализа.

Конструкция мембранного фильтра довольно проста. Он представляет собой трубку в трубке. Внутренняя трубка сделана из специального полимерного материала, который пропускает только молекулы воды. Внешняя трубка сделана из полимерного пластика, выдерживающего достаточно высокие температуры. Пространство между трубкой продувается воздухом, для удаления паров воды. Трубки прозрачные, поэтому, было видно, что в пространстве между трубками конденсировалось и скапливалось слишком много воды.

Так как мембранный фильтр был забит избытком сконденсировавшейся воды, то требовалось достаточно много времени для продувки фильтра и восстановления его рабочей функции. Часть воды, шедшей дальше с газовым потоком, попадала в водную ловушку, где адсорбировалась перхлоратом магния. Поскольку перхлорат магния обладает хорошей адсорбционной способностью по отношению к воде, то он быстро насыщался. Насыщенный водой перхлорат пропускал воду дальше, в адсорберы углекислого газа и нуждался в замене, что влияло на общее время проведения анализа и количество расходных материалов. Из адсорберов углекислого газа поток гелия вместе с азотом и парами воды попадал в детектор. В конечном итоге, детектор, помимо азота, фиксировал остаточные следы воды в газовом потоке, и вычисленная площадь пика получалась слишком большой. Ввиду чего происходило завышение результатов анализа. Прибор нуждался в доработке.

5.1. Решение проблемы

Для решения этой проблемы требовалось выяснить, каким способом можно увеличить эффективность удаления паров воды, чтобы прибор работал корректно и данные анализов были точными.

Для более полного удаления воды можно использовать методы, которые делятся на несколько групп - физико-химические, электрические, механические методы обезвоживания газа. [7]

В основе механических методов очистки лежит осаждение влаги под влиянием силы тяжести, центробежной силы, фильтрация газа с использованием пористых или волокнистых фильтров, промывка газа с помощью жидкости.

В основе гравитационного метода лежит гравитационное осаждение влаги. Суть метода заключается в том, что поток газа направлен в расширяющуюся камеру осаждения пылеуловителя, где происходит замедление скорости потока и осаждение капель влаги под влиянием гравитационных сил.

В инерционном методе очистки главную роль в осаждении играют силы инерции. Этот метод работает по следующему принципу - поток газа направлен в пылеуловитель, где в ходе изменения направления движения потока, содержащего воду, происходит его очистка.

При центробежном методе очистки осаждение воды осуществляется за счёт возникновения в поле движения потока газа центробежной силы. В данном случае поток газа направлен в пылеуловитель, где в силу изменения направления движения потока с водой, в спиральном виде, газ очищается. Плотность воды больше чем плотность потока, и вода движется по инерции и газ очищается. Ввиду спирального движения возникает центробежная сила, превосходящая силу гравитации в несколько раз.

В основе фильтрационного метода лежит использование бумажных, керамических, тканевых, полимерных и других фильтров. Принцип работы основан на прохождении потока газа через пылеуловитель с установленным фильтрующим элементом внутри, где осаждается влага.

При электрическом методе очистки используется воздействие сил неоднородного электрического поля на поток газа. Газ пропускают сквозь электрический фильтр, где он ионизируется, и частицы газа заряжаются впоследствии осаждаясь на электроде.

В физико-химическом методе очистки применяется удаление газообразных примесей из общего потока газа по следующему принципу:

- промывка газа с помощью растворителя (абсорбция);
- промывка газа с помощью растворов реагентов, которые связывают примеси химическим путём (хемосорбция);
- поглощение примесей при помощи твёрдых активных веществ (адсорбция);
- физическое разделение (низкотемпературные сепарация и конденсация).

Поскольку в схеме прибора уже были применены механический (мембранный фильтр) и физико-химический (хемосорбция) методы удаления влаги и их

эффективность была недостаточна для полного высушивания потока газа, необходимо было добавить еще какой – нибудь из вышеперечисленных методов. В ходе изучения материала был выбран конденсационный метод осушки. Остальные методы представляли сложности в реализации с конструкционной точки зрения и являлись экономически невыгодными.

Техническим решением стал разработанный водный конденсатор, с помощью которого удалось достичь поставленной цели.

Схема водного конденсатора приведена ниже:

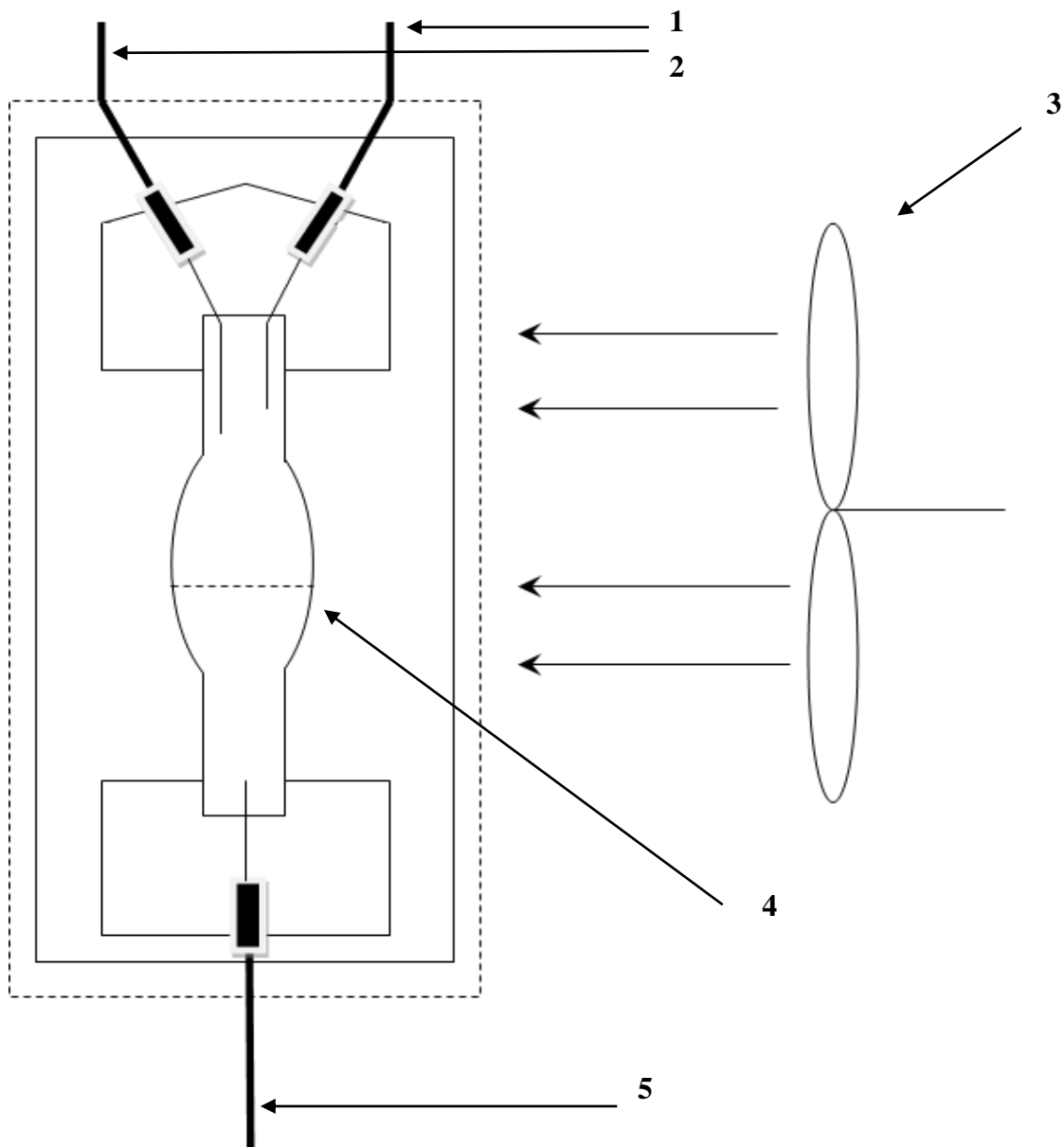


Рис.5.1. Схема водного конденсатора

1. Выходящий газовый поток, очищенный от паров воды
2. Входящий газовый поток, с парами воды
3. Вентилятор

4. Стекло́нная капсула со сконденсирова́вшейся водо́й

5. Выво́д пото́ка водо́й

Принцип работы водного конденсатора достаточно прост: нагретый газовый поток с водяными парами проходит через стеклянную капсулу, охлаждаемую работающим вентилятором, под действием чего газовый поток, проходящий через капсулу охлаждается и пары воды конденсируются на стенках капсулы и удаляются из системы в виде капель. Безусловно, внесение водного конденсатора в устройство прибора повлекло за собой изменение в газовой схеме прибора, которая приведена ниже.

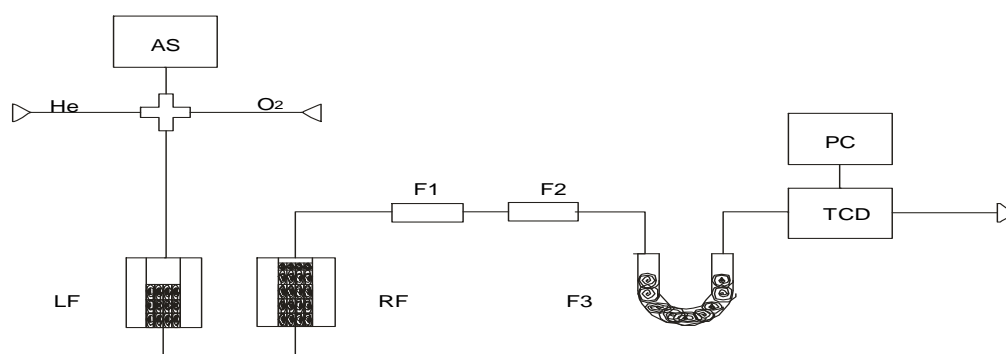


Рис.5.2. Упрощённая газовая схема без водного конденсатора. AS - автодозатор, LF - окислительный реактор, RF - реактор восстановления, F1 - мембранный фильтр, F2 - водная ловушка, F3 - адсорберы углекислого газа, TCD - термокондуктивный детектор, PC - компьютер, He и O₂ - переключение газов.

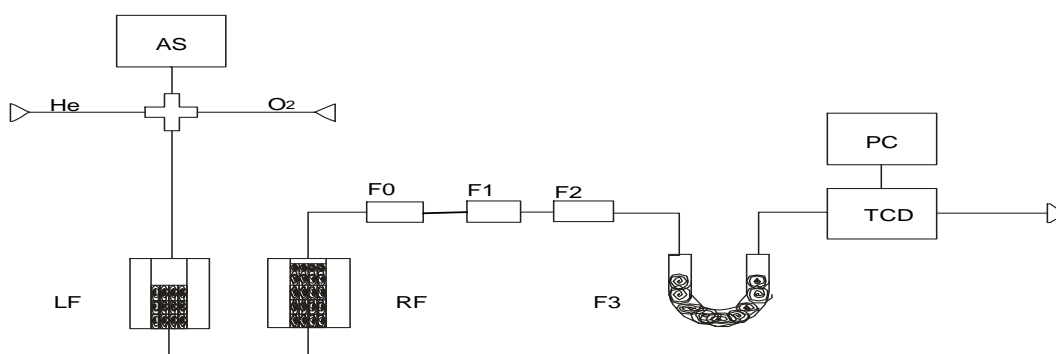


Рис.5.3. Упрощённая газовая схема с водным конденсатором (F0). AS - автодозатор, LF - окислительный реактор, RF - реактор восстановления, F0 - водный конденсатор, F1 - мембранный фильтр, F2 - водная ловушка, F3 - адсорберы углекислого газа, TCD - термокондуктивный детектор, PC - компьютер, He и O₂ - переключение газов.

На рисунке 5.3. видно, что в отличии от старой схемы (Рис.5.2), где водный конденсатор отсутствует, путь газового тракта несколько изменился. Сначала, как и по старой схеме, газ-носитель гелий проходит через автодозатор (AS), где временно переключается на поток кислорода, в момент сгорания в окислительном реакторе (LF). После чего образовавшиеся оксиды в газовом потоке попадают в реактор восстановления (RF), где соответственно восстанавливаются. И затем, согласно новой схеме, после реактора восстановления газовый поток проходит через водный конденсатор (F0), где удаляется основное количество воды. Далее аналитические газы проходят через мембранный фильтр (F1), который удаляет остаточное количество воды, и водную ловушку (F2), улавливающей пары воды. После чего газовый поток проходит через адсорберы углекислого газа (F3), и оставшиеся газы попадают в детектор (TCD), информацию с детектора считывает компьютер (PC).

5.2. Тестирование водного конденсатора.

Испытание водного конденсатора проводилось на аналогичном анализаторе белка. Как уже было сказано выше, старая газовая схема прибора была изменена и теперь газовая трасса проходила через водный конденсатор. Конденсатор был установлен на прибор в виде отдельного блока, имеющего один вход и два выхода (отвод сконденсировавшейся воды и продолжение газовой трассы). После установки блока, система была проверена на герметичность - возможность утечек. По завершении данной процедуры прибор был готов к испытаниям. Перед началом опыта предварительно была взвешена трубка с адсорбентом углекислого газа, водная ловушка с перхлоратом магния и пустая стеклянная бутылка, для сбора сконденсировавшейся воды. Также было предварительно подготовлено и взвешено 20 капсул с водой.

Обычно, в ходе калибровки, максимальный анализируемый вес стандартной пробы доходит до 250 мг. Пробы с водой, были взвешены в диапазоне от 160 до 260 мг, ввиду практической последующих расчётов.

Таблица 5.1. Тестирование водного конденсатора

Номер капсулы	Вес капсулы, мг
1	239,198
2	165,502
3	223,648
4	228,790
5	213,092
6	238,260
7	214,939
8	197,940
9	253,568
10	213,664
11	193,034
12	216,003
13	246,744
14	208,441
15	233,682
16	212,233
17	246,227
18	209,463
19	182,840
20	202,954
Итого:	4340,222

После установки водного конденсатора и проверки на герметичность, капсулы с водой поместили в автодозатор и было проведено тестирование прибора. В ходе опыта проводилось взвешивание различных частей прибора для определения количества воды выделяемой в каждом из элементов системы водопоглощения. Взвешивание водопоглотителей было произведено по окончании анализа всех 20 проб.

Блок – схема:

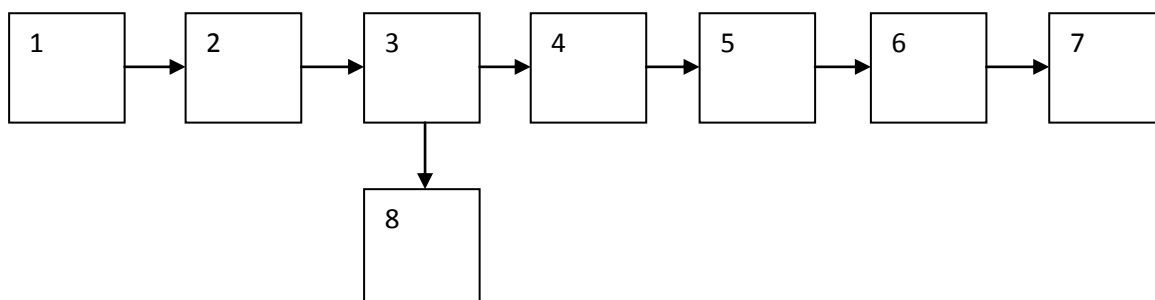


Рис.5.4.. Блок-схема процесса тестирования водного конденсатора: 1 - автодозатор, 2 - печи сжигания и восстановления, 3 - водный конденсатор, 4 - мембранный фильтр, 5 - водная ловушка, 6 - трубка с адсорбентом CO_2 , 7 - детектор, 8 - бутылка

По окончании опыта были получены необходимые данные и сделаны соответствующие расчёты:

$$m_{\text{общ.}} (\text{общая масса всей взвешенной воды}) = 4340,222 \text{ mg}$$

Масса воды, сконденсировавшаяся в конденсаторе и удаленная в бутылку:

$$m_{\text{бутылки}} (\text{H}_2\text{O в бутылке}) = m_2 - m_1 = 182894,938 - 179678,045 = 3216,893 \text{ mg}$$

где m_2 - масса бутылки со сконденсировавшейся водой

m_1 - масса пустой бутылки

Масса воды, удаленная в водной ловушке:

$$m_{\text{вод.лов.}} (\text{H}_2\text{O в водной ловушке}) = m_4 - m_3 = 16902,594 - 16697,325 = 205,269$$

mg

где m_4 - масса водной ловушки с адсорбировавшейся водой

m_3 - начальная масса водной ловушки

Масса воды, попавшая в адсорбер CO_2 :

$$m_{\text{адсорбера}} (\text{H}_2\text{O в адсорбере CO}_2) = m_6 - m_5 = 28353,563 - 28349,246 = 4,317 \text{ mg}$$

где m_6 - вес адсорбера углекислого газа после проведения опыта

m_5 - начальный вес адсорбера

Масса воды, удаленная в мембранном фильтре:

Поскольку в ходе работы мембранный фильтр постоянно продувается воздухом, взвесить количество воды, удаляемое им из газового потока не представляется возможным, это количество было определено по материальному балансу воды, определенному в ходе экспериментов.

$$m_{\text{фильтра}} (\text{H}_2\text{O в мембранном фильтре}) = m_{\text{общ.}} - (m_{\text{бутылки}} + m_{\text{вод.лов.}} + m_{\text{адсорбера}}) = 4340,222 - (3216,893 + 205,269 + 4,317) = 913,743 \text{ mg}$$

Таблица 5.2. Результаты тестирования водного конденсатора

	Масса удалённой воды, мг	Масса удалённой воды, %
Сконденсировано водным конденсатором	3216,893	74,12
Разделено мембранным фильтром	913,743	21,05
Адсорбировано перхлоратом магния	205,269	4,73
Осталось в адсорбере углекислого газа	4,317	0,09
Итого:	4340,222	100

Из результатов проведённого опыта видно, что основная масса воды, примерно 74%, удаляется при прохождении через водный конденсатор, после чего 21% водяных паров разделяется в мембранном фильтре и последние 5% адсорбируются перхлоратом магния, в адсорберы углекислого газа пары воды практически не попадают.

Водный конденсатор, установленный на анализаторе, представляет собой техническую доработку, направленную на длительное поддержание прибора в рабочем состоянии. После испытания конденсатора при повторном тестировании прибора с использованием проб с повышенным содержанием водорода больше проблем не обнаружилось. Анализ проб проходил без каких-либо препятствий, мембранный фильтр больше не забивался и не испытывал перегрузки, сохраняя рабочую функцию, следы паров практически полностью удалялись из газового потока не попадая в детектор, и погрешность результатов измерений значительно уменьшилась. Безусловно, разработка водного конденсатора сыграла положительную роль в работе прибора, поскольку данный блок имеет ряд достоинств:

- эффективно удаляет большое количество водяных паров из аналитических газов
- достаточно прост в эксплуатации
- легкозаменяемый блок газовой трассы
- надёжность конструкции обеспечивает продолжительную поддержку прибора в рабочем состоянии, как и самого блока

- относительно дешёвое производство

После устранения технической недоработки, прибор смог работать в оптимальном режиме, показывая высокое качество измерения и подтверждая универсальность самого газового метода определения азота.

Реальная конструкция водного конденсатора приведена ниже:

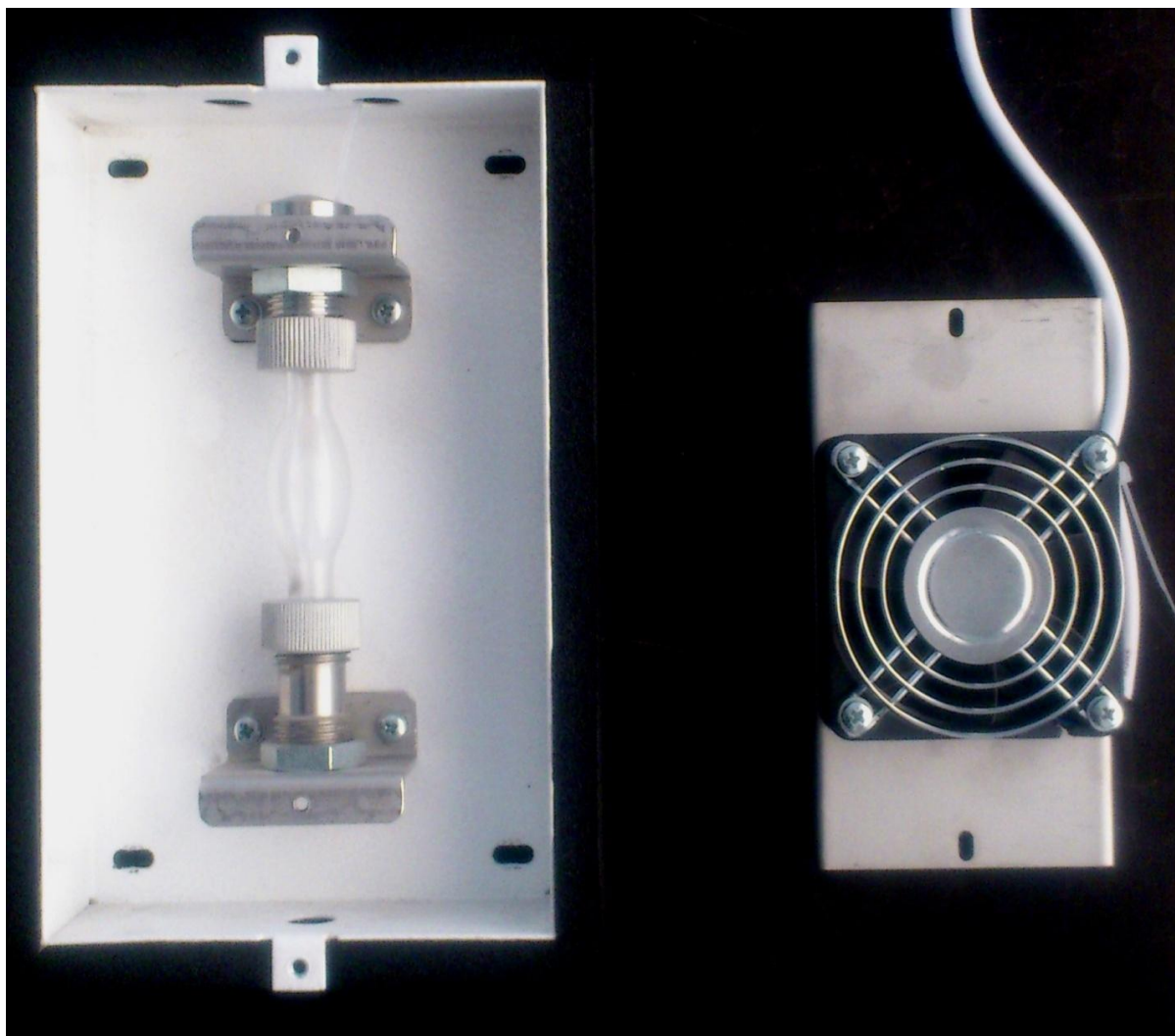


Рис.5.5. Реальный вид водного конденсатора

Для адекватной оценки работы прибора необходимо было установить, не влияет ли установка конденсатора на точность работы прибора. Для этого был проведен ряд калибровок прибора до и после установки конденсатора.

Ниже, на графике, приведены результаты проведённых испытаний.

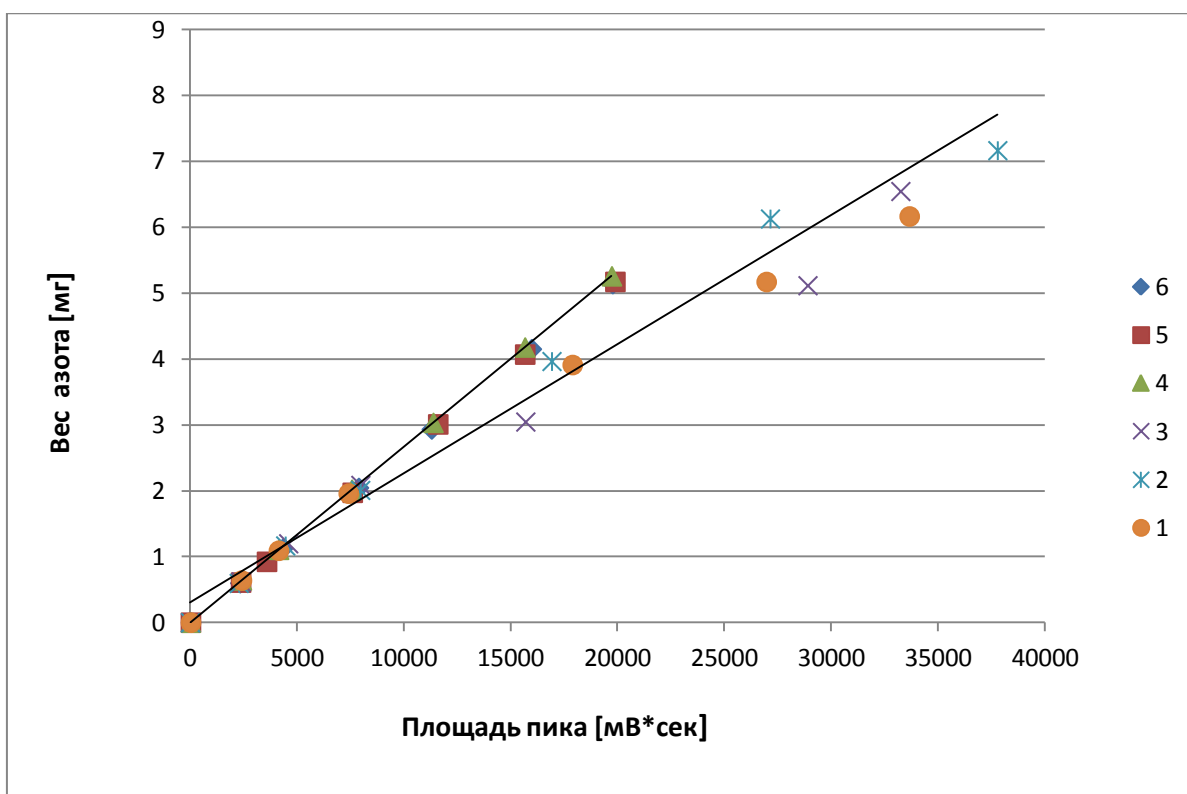


Рис.5.6. График калибровочных кривых прибора: 1,2,3 –калибровочные кривые, полученные на приборе без конденсатора, 4, 5, 6 – калибровочные кривые, полученные на усовершенствованном приборе.

На графике калибровочных кривых прибора приведена зависимость массы азота в стандартном веществе от величины площади пика (отклика на количество азота в потоке гелия), определённого детектором.

При каждой калибровке использовалось стандартное вещество с известным процентным содержанием азота (ЭДТА).

5.3. Калибровка прибора без водного конденсатора

Калибровки прибора без водного конденсатора проводились по стандартной, вышеописанной схеме (Глава 4.1). Для каждой калибровки было взвешено по 7 проб со стандартным веществом в порядке увеличения веса вещества, первая проба являлась так называемым холостым опытом, при котором взвешивалась пустая капсула, она служила начальной точкой калибровки. Далее пробы помещались в ячейки автодозатора и проводилось тестирование. Всего было сделано 3 калибровки, результаты тестирования были распечатаны и по ним построены графики калибровочных кривых, которые можно видеть на диаграмме (Рис.5.6, калибровочные

кривые под номерами 1, 2 и 3). По калибровочным кривым была проведена линия тренда, а также получено уравнение линии тренда и посчитано среднее квадратичное отклонение.

5.4. Калибровка прибора с водным конденсатором

Калибровки анализатора с водным конденсатором проводились по аналогичной схеме, только к газовой трассе прибора подключался сам блок водного конденсатора. Также было проведено 3 параллельных тестирования с 7 пробами стандартного вещества для каждой из калибровок, были построены графики калибровочных кривых, проведена линия тренда и посчитаны уравнение линии тренда и среднее квадратичное отклонение. Данные изображены на диаграмме (Рис.5.6, калибровочные кривые под номерами 4, 5, 6.)

5.5. Результаты

Сравнивая калибровку прибора без водного конденсатора и с водным конденсатором можно смело сказать, что техническая доработка прибора оказала существенное влияние на процесс тестирования прибора. Рассмотрим данную ситуацию и определим, что же изменилось.

Во-первых, что касается хода тестирования, анализ проб на приборе без водного конденсатора занял чуть ли не вдвое больше времени (до 8 часов), чем при тестировании с водным конденсатором, так как после прошествии анализа трёх, четырёх проб, работоспособность прибора заметно падала ввиду того, что, по известной, уже устранённой технической сложности, мембранный фильтр забивался сконденсировавшейся водой. Приходилось ждать, пока вся вода удалится из мембранного фильтра вместе с продувочным потоком газа, естественно, на данный процесс тратилось достаточно большое количество времени.

Во-вторых, в течении всего тестирования необходимо было заменять водную ловушку (примерно после анализа 20 проб), так как коэффициент полезного действия насыщенного перхлората магния в водной ловушке был равен нулю, соответственно вместе с заменой возникала трата исходного материала и также тратилось время на

замену ловушки и последующую проверку систем на герметичность, для отсутствия возможных утечек.

В-третьих, при насыщенном водой перхлоратом магния, пары воды проходили дальше по газовой трассе и попадали вместе с азотом в детектор, который фиксировал заведомо большие площади пика и выдавал результаты с большой погрешностью. Результаты изображены на Рис.5.6., калибровочные кривые под номерами 1, 2 и 3. По разбросанным точкам калибровочных кривых видно, что все точки трёх калибровок, сделанные в одинаково разрешённых весовых диапазонах, дают различные показатели данных, и отдалены от линии тренда, а рассчитанное среднее квадратичное отклонение меньше единицы. Особенно это заметно в области больших навесок.

Что касается тестирования с водным конденсатором, то никаких проблем в ходе процесса не возникло. Сам процесс тестирования занял значительно меньше времени (около 4 часов), большее количество водяных паров, перед попаданием в мембранный фильтр, конденсировалось в капсуле водного конденсатора, поэтому мембранный фильтр не забивался и сохранял свою рабочую функцию. Проблем в ходе анализа больше не возникало. Большее количество воды отделялось в конденсаторе, остаточное количество воды удалялось в мембранном фильтре, а следы воды адсорбировались в водной ловушке, которая больше не нуждалась в частой замене, так как процент воды, адсорбированной перхлоратом магния был слишком мал по отношению к общему проценту удаляемой воды конденсатором и фильтром. Поэтому вода больше не попадала в адсорберы углекислого газа и детектор фиксировал концентрацию азота в потоке гелия без каких-либо побочных примесей и результаты измерения были значительно точнее, что собственно можно видеть на Рис.5.6, калибровочные кривые под номерами 4, 5 и 6. По точкам калибровочных графиков видно, что практически все точки лежат на прямой линии тренда, да и сами кривые в точности совпадают с линией тренда, а рассчитанное среднее квадратичное отклонение равно единице и, в отличии от отклонения другой группы калибровок, является более точным.

Учитывая все вышеизложенные аспекты, можно сделать вывод, что техническая разработка и применение модификации сыграло положительную роль в усовершенствовании процесса анализа определения азота по методу Дюма. Прибор работает исправно, точность измерений соответствует стандартам и уступает по качеству приборам других фирм, соответственно почему белковый анализатор "TURBO N4040" востребован на мировом рынке и по сей день.

6. Заключение

В двадцатом столетии был положен довольно быстрый темп в развитии органической химии. Он был бы невозможен без открытия и усовершенствования аналитических методов анализа. Органический элементный анализ занимается определением содержания органических элементов (N, C, P, S), галогенных элементов (Br, F, Cl) и тяжелых металлов. Процесс развития элементного анализа состоял из нескольких этапов: создание микроаналитических методов, инструментальных методов и их автоматизация.

Существует множество инструментальных методов анализа, например, оптические, электрометрические, резонансные, термические и другие. У различных методов есть как свои достоинства, так и недостатки. Например, достоинством можно считать высокую чувствительность метода и время выполнения анализа, а к недостаткам отнести аппаратную сложность данных методов и низкую воспроизводимость результатов.

В современной лабораторной практике при решении различных задач обычно используются комбинированные аналитические методы, состоящие из химических и инструментальных.

Азот является одним из важнейших элементов, входящих в состав органических соединений, который присутствует во многих веществах природного происхождения, а также в составе биологически-активных веществ. В ходе полного разрушения органического вещества азот способен выделяться в виде оксидов, элементного азота, дициана и аммиака. Применяются как окислительные, так и восстановительные способы разрушения веществ, содержащих азот. В органических веществах азот определяется тремя известными методами, которые основаны на разных принципах: метод Кьельдаля, методы Дюма и Тер-Мейлена.

Несмотря на то, что в наше время существует множество разновидностей автоматических анализаторов, в аналитической практике по-прежнему используются разные модификации ручных методов анализа азота по Дюма. Основные исследования учёных по определению азота за последние десятилетия, направлялись на автоматизацию инструментальных методов. Вследствие чего на свет появились полностью автоматизированные приборы для анализа азота или C, H₂ и N из одного образца вещества, которые в наше время выпускают ряд фирм.

Одним из таких анализаторов является прибор "TURBO N 4040". Принцип работы прибора основан на методе Дюма (Dumas method) – быстрое сжигание пробы в кислороде с последующим измерением выходного сигнала с помощью термокондуктивного детектора. Сигнал детектора пропорционален количеству азота в пробе. Специфика анализа прибора охватывает довольно большое количество веществ.

Для проведения анализов при помощи прибора "TURBO N4040" Белковый анализатор необходимо предварительно откалибровать по стандартному веществу, для получения калибровочных кривых, используемых в качестве доверительных данных в последующих анализах различных веществ. Безупречная калибровка анализатора, охватывающая весь рабочий диапазон, имеет решающее значение для точности всех последующих анализов. В ходе тестирования прибора, возникли некоторые сложности. В результате тестирования различных веществ, выяснилось, что определённые вещества, а именно вещества с повышенным содержанием водорода, негативно влияют на работоспособность анализатора белка. Ввиду данной сложности необходимо было найти проблему и устранить. Проблема заключалась в том, что при сжигании пробы образовывалось слишком много паров воды, которые вместе с другими газами в потоке гелия шли по газовой трассе. Объём образовавшихся паров воды был настолько велик, что мембранный фильтр не мог за требуемый промежуток времени полностью удалить все пары воды из общего газового потока. В результате, накопившаяся вода конденсировалась в фильтре, тем самым полностью его забивая, а оставшиеся воды пары в потоке гелия попадали в водную ловушку, адсорберы углекислого газа и другие части газовой трассы, что влияло на конечные результаты анализа.

Для решения этой проблемы требовалось выяснить, каким способом можно увеличить эффективность удаления паров воды, чтобы прибор работал корректно и данные анализов были точными. Техническим решением стал разработанный водный конденсатор, с помощью которого удалось достичь поставленной цели. После испытания конденсатора при повторном тестировании прибора с использованием проб с повышенным содержанием водорода больше проблем не обнаружилось. Анализ проб проходил без каких-либо препятствий, мембранный фильтр больше не забивался и не испытывал перегрузки, сохраняя рабочую функцию, следы паров практически полностью удалялись из газового потока не попадая в детектор, и погрешность результатов измерений значительно уменьшилась. Безусловно, разработка водного конденсатора сыграла положительную роль в работе прибора.

7. Kokkuvõte

Kahekümnendal sajandil pandi alus orgaanilise keemia kiirele arengul. See sai võimalikuks tänu uute analüüsi meetodite väljatöötamisele ja nende täiustamisele. Orgaaniline elementanalüüs tegeleb orgaaniliste elementide (N, C, P, S), halogeenide (Br, F, Cl) ja raskete metallide määramisega prooviaines. Elementanalüüsi arengu protsess koosnes mitmest etapist: mikroanalüütiliste meetodite ja instrumentaalsete meetodite loomine ning nende automatiseerimine.

Eksisteerib mitmeid instrumentaalseid meetodeid, näiteks optilised, elektromeetrilised, resonants, termilised jt. Erinevatel meetoditel on oma head ja vead. Headeks omadusteks võime lugeda kõrget tundlikkust ja väikest analüüsi aega, puudusteks aga aparatuurset keerukust ja analüüsi tulemuste kehva reprodutseeritavust.

Tänapäeva laboratoorses praktikas kasutatakse tavaliselt kombineeritud analüütilisi võtteid, mis sisaldavad nii keemilisi kui instrumentaalseid meetodeid.

Lämmastik on üks tähtsamaid elemente, mis kuulub looduslike orgaaniliste ühendite koostisse ja samuti bioloogiliselt aktiivsete ühendite koostisse. Orgaanilise aine täieliku lagundamise protsessis lämmastik eraldub oksüüdide kujul, elementaarse lämmastikuna, ditsüaniidina, ja ammoniaagina. Kasutatakse nii oksüdeerivaid kui redutseerivaid ainete lagundamise meetodeid. Orgaanilistes ainetes lämmastikku määramisel on tuntud kolm erinevat printsiibil meetodit: Kjeldahl, Dumas, Ter-Maylene.

Viimasel kümnendil on teadlaste uuringud lämmastiku määramisel olnud suunatud instrumentaalsete meetodite automatiseerimisele. Selle tulemusena on ilmunud turule täielikult automatiseeritud lämmastiku määramise aparaadid, milliseid toodavad mitmed firmad.

Üheks selliseks aparaadiks on „TURBO N 4040“, millist arendab ja toodab firma COSTECH Microanalytical OÜ. Aparaaadi töö põhineb Dumas meetodil – proovi kiire põletamine hapniku keskkonnas ja sellele järgneva soojusjuhtivusdetektori signaali mõõtmisega. Detektori signaal on proportsionaalne lämmastiku sisaldusega proovis.

Aparaadiga on võimalik analüüsida väga paljusid erinevaid proove.

TURBO N 4040 –ga analüüsides tegemiseks on vaja analüsaator eelnevalt kalibreerida standardaine järgi. Kalibreerimiskõverate saamiseks kasutatakse erinevaid prooviaineid.

Analüsaatori usaldusväärne kalibreerimine omab otsustava tähtsuse järgnevate analüüsides täpsuse osas. Aparaaadi katsetamisel ilmsid probleeme. Suurema vesinikusisaldusega proovid annavad ebatäpsema tulemuse. Probleem tulenes sellest, et

proovi põletamisel tekkis väga palju veeauru, mida membraanfilter ei olnud võimeline eraldama. Selle tulemusena vesi kondenseerus filtris kuni selle täieliku ummistamiseni. Veeaur koos kandegaasiga liikus edasi mööda gaasitrassi, mis lõpptulemusena jõudis detektorisse ja mõjutas analüüsi tulemust.

Probleemi lahendamiseks tuli leida võimalus veeauru paremaks eemaldamiseks gaasitrassist, et analüüsi tulemused oleks täpsemad.

Tehnilise lahendusena panin veekondensaatori gaasitrassi, mis lahendas probleemi. Suurema vesinikusisaldusega proovide analüüsil ei täheldatud enam veeauru segavat mõju.

Membraanfilter enam ei ummistunud ja säilitas kestvalt oma tööfunktsiooni. Veeaur ei jõudnud detektorisse ja mõõtmise täpsus paranes oluliselt.

Veekondensaatori väljatöötamine aparadi TURBO N 4040 tarvis parandas oluliselt aparadi mõõtetulemuste reprodutseeritavust.

8. Исползованная литература

1. Ю. А. Клячко. Аналитическая химия. Большая советская энциклопедия. «Академик» 2000-2013.
[http://dic.academic.ru/dic.nsf/bse/63675/%D0%90%D0%BD%D0%B0%D0%BB%D0%B8%D1%82%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B0%D1%8F\)](http://dic.academic.ru/dic.nsf/bse/63675/%D0%90%D0%BD%D0%B0%D0%BB%D0%B8%D1%82%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B0%D1%8F) (viimati vaadatud: 26.05.2014)
2. Химическая энциклопедия. Аналитическая химия. ChemPort.Ru, ММII-ММХIV. (http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_217.html) (viimati vaadatud: 22.05.2014)
3. В. Пунгер, Л. Григорьева. Инструментальный анализ. Йыхви, 2012, 194 стр.
(<http://www.innove.ee/UserFiles/Kutseharidus/Kutsehariduse%20programm/%C3%95ppemat%20erjalid/Instrumentalanaluus.pdf>) (viimati vaadatud: 26.05.2014)
4. А.И. Громовик, О.А. Йонко. Современные инструментальные методы в почвоведении. Воронеж, – 2010, 60 стр.
(http://www.bio.vsu.ru/soil/%D0%A1%D0%BE%D0%B2%D1%80%D0%B5%D0%BC%D0%B5%D0%BD%D0%BD%D1%8B%D0%B5%20%D0%BC%D0%B5%D1%82%D0%BE%D0%B4%D1%8B%20%D1%84%D0%B8%D0%B7%D0%B8%D0%BA%D0%BE-%D1%85%D0%B8%D0%BC%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%BE%D0%B3%D0%BE%20%D0%B0%D0%BD%D0%B0%D0%BB%D0%B8%D0%B7%D0%B0%20%D0%BF%D0%BE%D1%87%D0%B2%20%D0%BC%D0%B5%D1%82%D0%BE%D0%B4%D0%B8%D1%87%D0%BA%D0%B0_.pdf) (viimati vaadatud: 26.05.2014)
5. В.П. Фадеева, В.Д. Тихова. Количественный элементный анализ органических веществ и материалов. Новосибирск, 2013 г., 128 стр.
(https://www.google.ru/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=31&ved=0CCUQFjAAOB4&url=http%3A%2F%2Fwww.nsu.ru%2Fxmlui%2Fbitstream%2Fhandle%2Fnsu%2F751%2F%25D0%25A4%25D0%25B0%25D0%25B4%25D0%25B5%25D0%25B5%25D0%25B2%25D0%25B0.doc%3Fsequence%3D2&ei=HftIU-K4IZCp7AaihIHAAQ&usg=AFQjCNH6VqSbvghvnTgNDKhUKBKIA-6o_g&bvm=bv.65788261,d.bGQ&cad=rjt) (viimati vaadatud: 26.05.2014)
6. A Halma Company. All About Nafion. Perma Pure LLC. 2013.
(<http://www.permapure.com/support/all-about-nafion-and-faq/>) (viimati vaadatud: 26.05.2014)

7. ROSKOM. Нефть и Газ. Способы очистки газа (воздуха). 2014. (<http://roskom.ucoz.ru/>) (viimati vaadatud: 26.05.2014)
8. Г.В. Ягов, ООО "Информаналитика" . Часть II. Современные методы определения содержания общего азота и углерода в пробах природных вод. (<http://www.laboratorika.ru/catalog/viewinfo.php?vi=261&cat=1&subcat=0&subsubcat=0>) (viimati vaadatud: 26.05.2014)
9. Большая энциклопедия нефти и газа. Знание, 2008-2013. (<http://www.ngpedia.ru/id460780p1.html>) (viimati vaadatud: 26.05.2014)
10. Энциклопедия Кругосвет. ДЮМА, ЖАН БАТИСТ АНДРЕ. Универсальная научно-популярная энциклопедия «Кругосвет», 1997-2014. (http://www.krugosvet.ru/enc/nauka_i_tehnika/himiya/DYUMA_ZHAN_BATIST_ANDRE.html) (viimati vaadatud: 26.05.2014)
11. БИОМЕР. Краткий обзор по методикам анализа белка в пищевых продуктах. (http://biomer.ru/index.php?part=library&article_id=133) (viimati vaadatud: 26.05.2014)
12. Lab4You.ru. Определение кислорода Часть 7. 2014. (<http://www.lab4you.ru/opredelenie-kisloroda-chast-7/page/2/>) (viimati vaadatud: 26.05.2014)
13. Gerhardt. Система для определения азота по методу Дюма DUMATHERM (<http://www.ssci-ltd.ru/products/198>) (viimati vaadatud: 26.05.2014)
14. Gerhardt. Аналитические системы по методу Дюма. 2008. 8 стр. (<http://www.ssci-ltd.ru/sites/default/files/desc/DUMATHERM.pdf>) (viimati vaadatud: 26.05.2014)
15. Ю.Ю. Лурье, унифицированные методы анализа вод М., «Химия», 1975, 376 с.
16. Costech International. TURBO NITROGEN 4040 PROTEIN ANALYZER USER MANUAL VERSION 1.03
17. Costech. PN150 Autosampler for Solid Samples. Costech Analytical Technologies, Inc. 2005. (<http://www.costechanalytical.com/products/pn.aspx>) (viimati vaadatud: 26.05.2014)
18. Costech INTERNATIONAL. CONSUMABLES CATALOGUE. Costech International Spa, 2010 – 2011. (http://www.costech.net/?page_id=1089) (viimati vaadatud: 26.05.2014)
19. MDTM – Series Gas Dryers. Protect Moisture-Sensitive Equipment by Selectively Drying Sample or Carrier Gas. PERMA PURE LLC. 2 стр. (<http://www.permapure.com/wp-content/uploads/2013/01/MD-Series-gas-dryer.pdf>) (viimati vaadatud: 26.05.2014)