

混合标样法对氧元素含量准确定量的可行性探究

►李巧连

(分析测试中心元素分析组 Tel: 010-62554625 Email: liqiaolian@iccas.ac.cn)

元素分析仪法是广泛应用的一种元素定量分析方法，可以对碳、氢、氮、硫、氧五种元素做准确定量分析。常规的测试方法是单标法，即选择一种标准样品，称取几个不同质量的标准样品进行测试，但是单标法的标准曲线线性范围窄，对于元素含量差异大的样品需要更换含量相近的标样重新绘制标准曲线测试，非常耗费时间。为此，我发展了“三标六点”混合标样标准曲线法用于碳、氢、氮、硫元素的测试，该方法的线性范围非常宽，非常适合多种类型样品的同时测试^[1]。本文探究了“三标六点”混合标样标准曲线法对氧元素含量准确定量的可行性。

一、方法介绍

1、测试原理

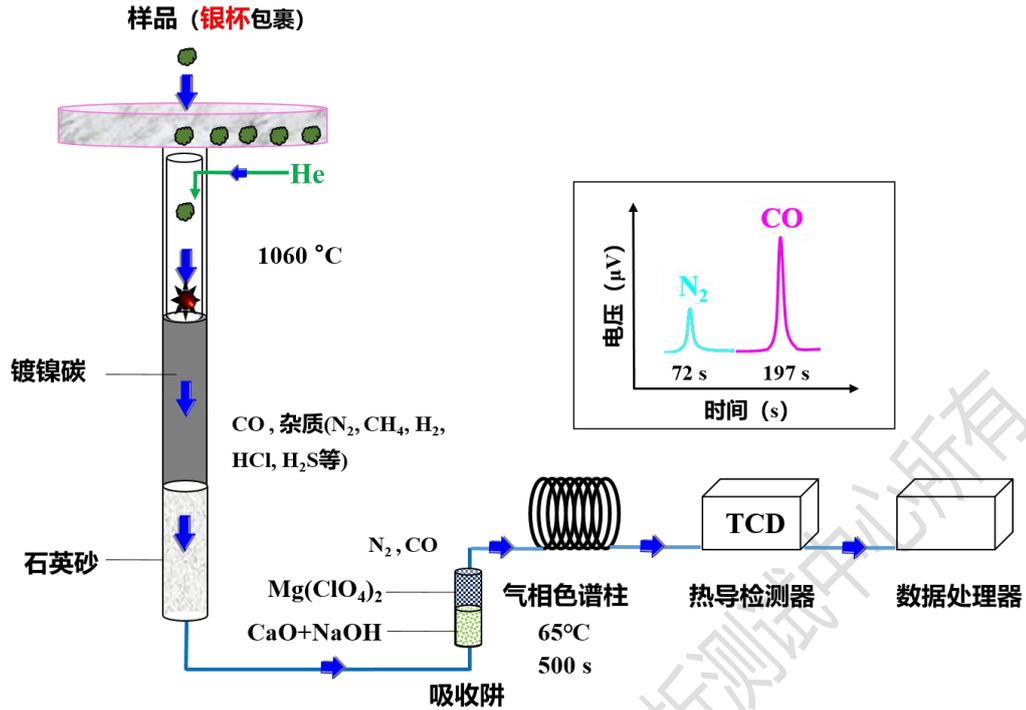
精确称量的含氧有机物用银杯包裹后，在反应管1060 °C高温条件下发生热裂解，在镀镍碳的催化作用下，样品中的氮、氧元素分别转化为氮气、一氧化碳混合气体。随后混合气体随载气进入色谱柱进行分离，依据保留时间不同依次分离出氮气、一氧化碳色谱峰，不同组分的气体进入热导检测器进行检测，最后由计算机进行数据处理（见图1）。

2、实验步骤

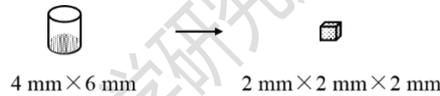
具体实验步骤分为两步，称量包样为手工操作，绘制标准曲线及计算为计算机软件操作。

2.1 称量包样

用镊子夹取干燥的银杯（4 mm×6 mm），选择精度为1 μg的电子天平称重，去皮后采用差重法精确称量约1 mg样品，用镊子包成约2 mm的规则小块（图2）。



●图 1、元素分析仪测试氧元素原理示意图



●图 2、银杯包样示意图

2.2 绘制标准曲线及计算

选择与待测样品氧元素含量接近的一种或几种标准样品进行测试（表1）。仪器根据标准样品中氧元素的质量及其对应色谱峰的积分面积自动绘制氧元素的标准曲线，标准曲线的线性回归系数需大于0.999。通过待测样品的氧元素色谱峰积分面积与氧元素标准曲线可以计算出待测样品中氧元素的准确含量。

表1、标准样品及对应的氧元素含量

标准样品	O含量(%)
2,5-Bis-2(5-Tert-Butyl-Benzoxalyl)Thiophene(BBOT)	7.43
Tocopherol Nicotinate (TOCO)	8.96
Acetanilide (Acet)	11.84
Nicotinamide (NICO)	13.10
Sulphanilamide (Sul)	18.58
Methionine (Meth)	21.45

Cystine (Cys)	26.63
Sucrose (Suc)	51.42

2.3 混合标样法测试氧元素的关键影响因素

(1) 样品量

元素分析仪常规称样量0.8-1.3 mg 即可，测试误差小于5‰（碳、氢、氮、硫误差小于3‰，氧元素误差小于5‰）。

选择两种氧含量差异较小的标样Methionine与Cystine，按照常规称样量称取10个不同质量的标样绘制标准曲线，但是得到的标准曲线线性很差，同种类型的标样反而各自呈一定的线性关系（见图3左），通过分析发现称样量更大的Cystine其标准曲线的线性更好，由此推测2种混合标样不呈线性可能受样品质量的影响。

将样品量增大至1-2 mg后，选择单一标样BBOT进行验证，其线性可达0.9998（见图3右），说明样品量对标准曲线的线性确实有影响，样品量最好高于1 mg。增大样品量后，选择四种标样做标准曲线，但其线性仍然达不到实验要求（见图4左），说明样品量不是影响标准曲线线性的唯一因素。

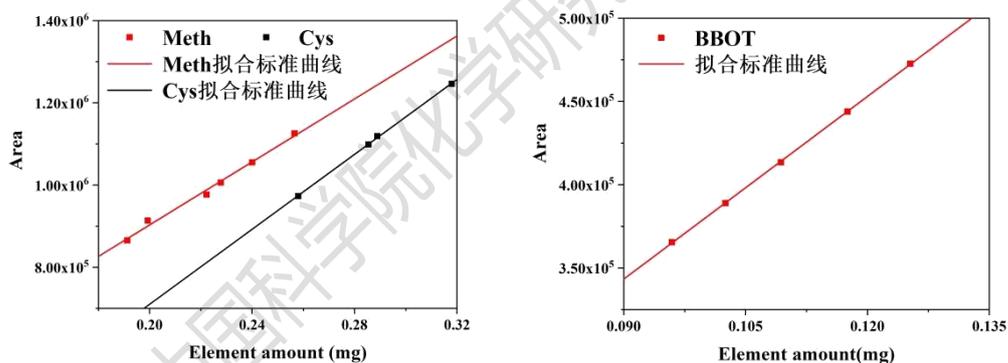


图3、混标法及单标法绘制的氧元素标准曲线

（左：2种标样，右：1种标样）

(2) 填料活化

混合标样标准曲线线性差还可能与反应原理有关，含氧有机物在高温下热裂解后，释放的氧与镀镍碳形成一氧化碳，如果反应管上层的填料部分失活，会导致不同氧含量的样品产生不同的反应效率，尤其对氧含量高的样品影响更大，所以在测样之前尝试用无氧高碳有机物（聚乙烯）对填料进行活化处理。经过活化后，标准曲线线性有了明显的提高（见图4右），但是仍未达到实验要求。

(3) 色谱柱活化

对氧元素的色谱峰对比发现随着色谱柱使用时间延长，一氧化碳色谱峰保留时间逐渐缩短，和氮峰的分离效果越来越差（见图5左）。对色谱柱连续进行几次升温除水维护后色谱峰分离效果有明显提高（柱温箱温度由65℃升至120℃，气流量由100 ml/min增大至200 ml/min，每次除水24 h）。色谱柱高温除水后选择

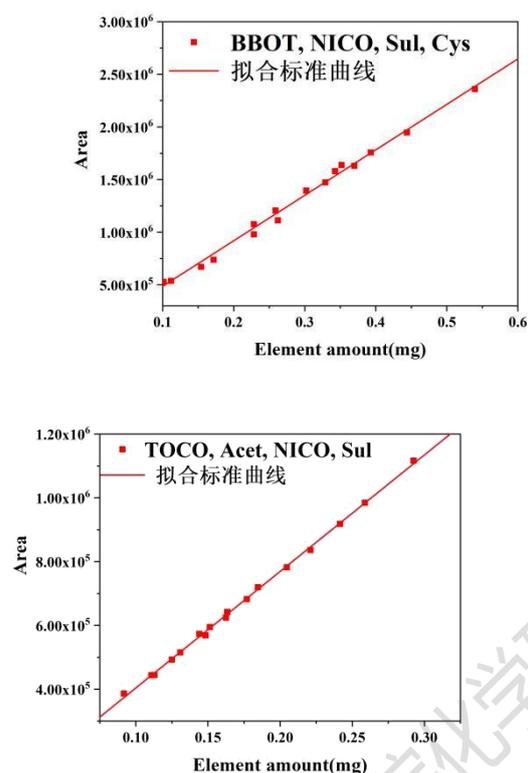
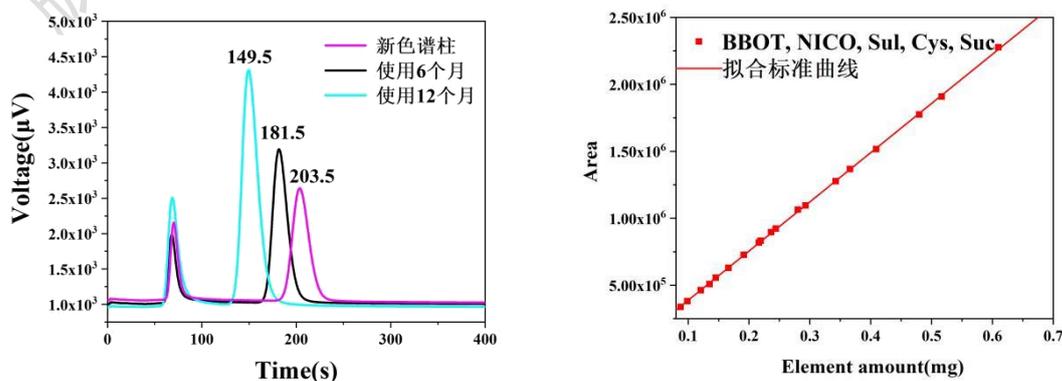


图4、4种标样绘制的氧元素标准曲线
（左：增大样品量，右：填料已活化）

5种标样，称取20个不同质量，得到的标准曲线线性系数达到了0.999以上（见图5右），氧含量从7.43%到51.42%，线性范围非常宽，成功解决了氧元素的混合标样标准曲线线性差的问题。



●图5、氧元素色谱峰及混合标样标准曲线

(左：一氧化碳色谱峰随色谱柱使用时间变化，右：5种标样的氧元素标准曲线)

二、结论

“三标六点”混合标样标准曲线法的线性范围宽，非常适合多种类型、不同含量样品的同时测试，该方法不仅可用于碳、氢、氮、硫元素的测试，还可以用于氧元素的测试。氧元素混合标样标准曲线受到多种因素影响，合适的样品量、及时活化填料及色谱柱可以使标准曲线的线性相关系数达到实验要求。该方法可以很大程度减少含量差异较大样品同时测试时的工作量，提高测试效率。

参考文献：

- 1、李巧连，元素分析仪与氧瓶燃烧滴定法对硫元素定量分析的对比，*分析测试中心通讯*. 2020, 10, 12.