

## Chemische Analytik – Quantitative Speziation von Stickstoff

*Gudrun Auffermann, Ulrike Schmidt, Britta Bayer, Anja Völzke, Yurii Prots und Rüdiger Kniep*

Die Kenntnis der exakten chemischen Zusammensetzung einer Verbindung ist für die Interpretation der chemischen und physikalischen Eigenschaften essentiell. So werden in der Chemischen Analytik sowohl die Ausgangsstoffe als auch die neu synthetisierten Verbindungen auf ihre Zusammensetzung und in ihnen enthaltene Verunreinigungen untersucht. Darüberhinaus werden auch sogenannte Speziationen durchgeführt, die wertvolle Erkenntnisse über unterschiedliche Erscheinungsformen eines Elementes in den Verbindungen liefern. Im folgenden soll dies beispielhaft für die Stickstoffbestimmung erläutert werden.

Eine Methode zur direkten Analyse von Stickstoffgehalten ist die Trägergas-Heissextraktion, die im allgemeinen zur Bestimmung von Spuren von Stickstoff angewendet wird. Die Probe, eingewogen in Zinn-Kapseln, wird in einem Graphittiegel mit Zinn- und Nickelzusätzen in einem Elektrodenofen aufgeheizt und der Stickstoff mit einem Heliumgasstrom bei Temperaturen bis zu 3000 K ausgetrieben. Als Detektoren für Stickstoff dienen Wärmeleitfähigkeitsmesszellen. Die Kalibrierung erfolgt über Referenzmaterialien.

Die Anwendung dieser Methode auf Proben mit hohen Stickstoffgehalten gelang durch Verfahrensanpassungen, die die spezifischen Eigenschaften der Stickstoffverbindungen berücksichtigen. Zur Handhabung luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Proben wurde eine Glasapparatur (Abb. 1), die an das Probeneinführungssystem des Analysators (7) adaptiert wurde, entwickelt, um eine Zersetzung der Proben vor der Analyse zu verhindern. In einer Handschuh-Schutzgasbox können die Proben eingewogen und in Rohre mit Schraubverschlusskappen (3) gelegt werden. Das System ist evakuierbar (2) und kann mit Helium als Trägergas (6) befüllt werden. Die Manipulatoren (5) ermöglichen eine störungsfreie Entnahme unter Schutzgas (1). Desweiteren muss bei der Analyse von Proben mit hohen Stickstoff-Gehalten eine stoßartige Zersetzung vermieden werden, die in der Regel zu Minderbefunden führt. Eine Verzögerung der Freisetzung von Stickstoff wird durch kontrollier-

tes Aufheizen erzielt. Die Optimierung der Aufheizbedingungen führt zu präzisen und reproduzierbaren Resultaten, wenn man zugleich zur Quantifizierung Referenzmaterialien ähnlicher Matrixzusammensetzungen bzw. Substanzen mit vergleichbar hohem Stickstoffgehalt verwendet.

Im Zuge unserer Arbeiten über binäre Erdalkalimetall-Diazenide (siehe "*N<sub>2</sub><sup>2-</sup> Dumb-Bells Trapped within a Cage of Alkaline-Earth Metals*") wurde eine Methode [1] entwickelt, die ein kontrolliertes Aufheizen der binären Nitrid-Diazenide ermöglicht, so dass der thermische Zersetzungsprozess in situ beobachtet werden kann. So waren nicht nur zwei unterschiedlichen N-Spezies nachzuweisen, sondern auch quantitativ zu bestimmen. Zudem wurde auf diesem Wege eine bisher übersehene Verbindung entdeckt (Abb. 2).

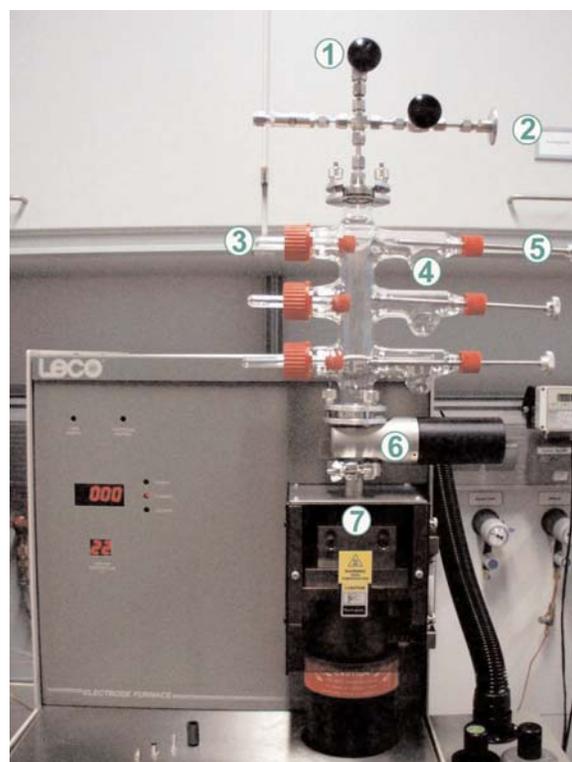


Abb. 1: Umfüllkammer mit Elektrodenofen.  
Fig. 1: Transfer chamber with electrode furnace.

## Chemical Analysis – Quantitative Speciation of Nitrogen

Gudrun Auffermann, Ulrike Schmidt, Britta Bayer, Anja Völzke, Yurii Prots and Rüdiger Kniep

The knowledge of the exact chemical composition of a compound is very important for the interpretation of the chemical and physical properties. Therefore, in the chemical analysis the educts as well as the newly synthesized compounds are checked on their composition and their amount of impurities. In addition, contributions to the field of elemental speciation were implemented to get valuable insight into the different states of the elements in the compounds. In the following this is demonstrated for the analysis of nitrogen.

One method for the direct analysis of the nitrogen content is the carrier gas hot extraction which is commonly used for the detection of nitrogen in traces. The sample is weighted into tin capsulas, then placed in a graphite crucible with tin and nickel fluxes and heated in an electrode furnace. The nitrogen is released in a stream of helium gas and a

temperature up to 3000 K. The nitrogen is detected by thermal conductivity sensors. Reference materials are used for calibration.

This method allows the detection of high nitrogen content in the samples. However, it only succeeded by adjustment the technique procedure with respect to the specific properties of the nitrogen compounds. For handling the air and moisture sensitive samples a glass apparatus (Fig. 1), which was adapted to the sample inlet system of the analyser (7), was developed to avoid the decomposition of the sample before being analysed. In the glove box the compounds are weighted in and filled in the small tubes closed with screw caps (3). The system can be evacuated (2) and filled with the carrier gas helium (6). The manipulators (5) allow the performance of all operations under inert gas atmosphere (1) from outside the glass apparatus. Moreover, for the analysis of samples with high content of nitrogen an abrupt decomposition has to be avoided which in principle leads to deficiencies. A retardation of the nitrogen release is obtained by controlled heating. The optimization of the process of thermal decomposition led to results with high precision and accuracy if reference materials with similar matrix composition or compounds with comparable high nitrogen are used for the quantification.

In the course of our work on binary alkaline earth metal diazenides (see “ $N_2^{2-}$  Dumb-Bells Trapped within a Cage of Alkaline-Earth Metals”) a method was developed [1] allowing controlled heating of the binary nitride diazenides in such a way that the study of the in situ determination of the thermal decomposition process was possible. The comparable matrices led not only to the evidence of two different N-species but also to their quantitative analysis. Additionally, a previously overlooked compound was discovered (Fig. 2).

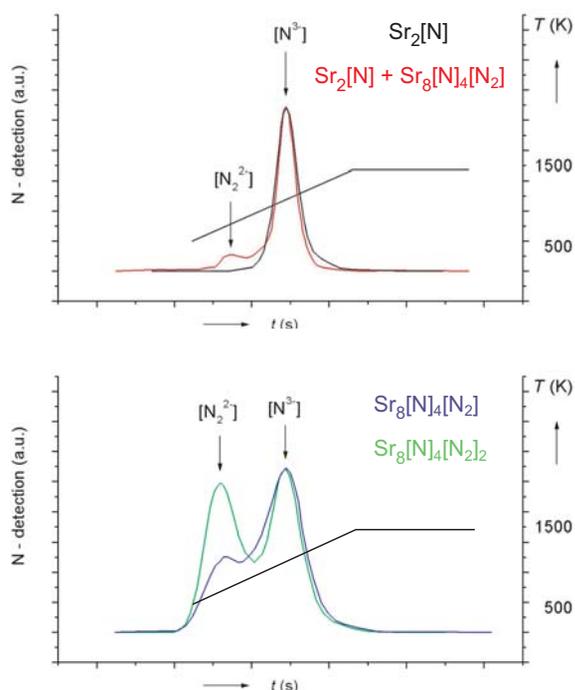


Fig. 2: Results of the carrier gas hot extraction studies of binary strontium nitrogen compounds.

Abb. 2: Ergebnisse der Untersuchungen mit der Trägergas-Heißeextraktion binärer Strontium-Stickstoff-Verbindungen.

### Reference

- [1] Auffermann, G., U. Schmidt, B. Bayer, Yu. Prots, R. Kniep. Anal. Bioanal. Chem. 373, 880-882 (2002).