

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.432+543.847

**Колориметрический метод определения фосфора  
 в фосфорорганических соединениях**

А. И. Лебедева, И. В. Новожилова и Н. А. Аксёнова

Микроопределение фосфора в фосфорорганических соединениях, в том числе и в полимерных материалах, производится путем сжигания испытуемых образцов в колбе, наполненной кислородом, с последующим колориметрическим окончанием. Ошибка не превышает  $\pm 0,3\%$ .

В настоящее время колориметрическое и спектрофотометрическое определение фосфора в самых различных неорганических и органических материалах является весьма распространенным [1—5]. При выборе наиболее простого, надежного и быстрого способа определения фосфора в фосфорорганических соединениях, в том числе и в полимерах, мы остановились на сжигании анализируемых веществ в колбе, наполненной кислородом [6], с последующим колориметрическим определением содержания фосфора в виде синего фосфорномолибденового комплекса. В качестве восстанавливающего агента применяли соль Мора [2, 4]. Количество фосфора в сополимерах диэтилфосфата метакриловой кислоты с метилметакрилатом вычисляли по составу исходного хлорсодержащего сополимера, а в полимерах 1, 2 и 3—по количеству азота, эквивалентного количеству фосфора. Результаты анализов приведены в таблице.

**Экспериментальная часть**

*Реагенты.*

*Молибденовокислый раствор.* 100 г  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  растворяют в 1 л воды и выливают в охлажденный раствор 250 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в 700 мл воды. Раствор разбавляют в мерной колбе до двух литров.

*Раствор соли Мора.* 10 г  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\cdot\text{FeSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  растворяют в мерной колбе на 100 мл. Раствор готовят непосредственно перед употреблением.

*Серная кислота (1:7).* 125 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  добавляют к 800 мл воды, охлаждают и разбавляют до 1 л в мерном цилиндре.

*Стандартный раствор фосфата.* 2,197 г  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (высушенного при  $105^\circ$  до постоянного веса) растворяют в мерной колбе на 500 мл и доводят водой до метки. Раствор содержит 1 мг/мл фосфора.

Всю работу проводят с бидестиллатом.

Вещество	Р, %		
	найдено	вычислено	разница
Трифенилфосфат (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	9,45	9,53	-0,08
	9,60		+0,07
Диэтиловый эфир β-феноксиптилфосфиновой кислоты C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> PO(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	11,92	12,00	-0,08
	12,00		0,00
Фенилфосфиновая кислота C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> PO(OH) <sub>2</sub>	19,43	19,59	-0,16
	19,63		+0,04
Сополимеры диэтилфосфата метакриловой кислоты с метилметакрилатом	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CO}-\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right]_1 \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array} \right]_4$		
	4,92 5,12	5,11	-0,19 +0,01
$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CO}-\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right]_1 \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array} \right]_1$			
Полимер 1*	4,98	4,95	+0,03
	4,84		-0,11
Полимер 2*	5,96	6,03	-0,07
	5,83		-0,20
Полимер 3*	9,59	9,86	-0,27
	9,77		-0,09

\* Элементарный состав полимеров — С, Н, О, N, P.

### Методика определения

Навеску вещества (3—5 мг), завернутую в беззольный фильтр, закрепляют платиновой проволокой, впаянной в пробку, и сжигают по Шёнигеру в колбе на 250 мл, наполненной кислородом. В качестве поглотительной жидкости применяют 8 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:7). После поглощения продуктов сжигания содержимое колбы кипятят 10 минут. Охлажденный раствор количественно переносят в мерную колбу на 100 мл и добавляют туда же 20 мл раствора молибдата аммония, перемешивают и оставляют стоять 5 минут для образования гетерополикислот. Затем добавляют 10 мл свежеприготовленного раствора соли Мора, доводят объем водой до метки, содержимое колбы интенсивно перемешивают и через 20—25 минут измеряют оптическую плотность на фотоколориметре ФЭКН-57 в кювете 10 мм при 610 мμ. В качестве раствора сравнения используют бидестиллат. По калибровочной кривой находят количество

фосфора, отвечающего найденной экстинкции, после чего рассчитывают процентное содержание фосфора в пробе. Если интенсивность окраски испытуемого раствора слишком велика или слишком мала, измерение проводят в кюветах на 5 мм или на 20 мм. Результаты анализа вычисляют по калибровочной кривой, построенной для кюветы 10 мм, но полученный результат необходимо соответственно умножить или разделить на 2. Так же можно применять и другие кюветы.

### Построение калибровочной кривой

Разбавлением стандартного раствора  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  в 20 раз получают раствор с содержанием фосфора 50  $\gamma$ /мл. Градуированной пипеткой отмеряют 0; 0,5; 1; 2 и т. д. мл этого раствора и помещают последовательно в мерные колбы на 100 мл. К каждой пробе добавляют 8 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:7), 20 мл раствора молибдата аммония и 10 мл раствора соли Мора, доводят объем водой до метки и проводят колориметрирование, как указано выше.

Институт высокомолекулярных соединений .

АН СССР

Поступило 3 VII 1965

## ՖՈՍՖՈՐՈՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒՅՑՈՒՆՆԵՐՈՒՄ ՖՈՍՖՈՐԻ ՈՐՈՇՄԱՆ ԳՈՒՆԱԶԱՓԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿ

Ս. Ի. Լեբեգևա, Ի. Վ. Նովոժիլովա և Ն. Ս. Ակսյոնովա

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Մշակված է ֆոսֆորոգանական միացություններում, այդ թվում և պոլիմերների մեջ, ֆոսֆորի որոշման միկրոեղանակ: Նյութի կշռանքը (3—5 մգ) այրում են 250 մլ ծավալ ունեցող թթվածնով լցված կոլբայի մեջ: Որպես կլանող լուծույթ օգտագործվել է 8 մլ նոսրացած (1:7)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : Այրման պրոդուկտները կլանելուց հետո կոլբայի պարունակությունը եռացնում են 10 րոպե, լուծույթը սառելուց հետո քանակապես տեղափոխում 100 մլ ծավալ ունեցող չափիչ կոլբայի մեջ, ավելացնում 20 մլ ամոնիումի մոլիբդատի 5%-անոց լուծույթ, 5 րոպե մնալուց հետո ավելացնում 10 մլ Մորի աղի թարմ պատրաստած 10%-անոց լուծույթ և 20—25 րոպեից հետո որոշում ֆոսֆորը 10 մլ-անոց կլավետում, ՓՅԿՆ-57 տիպի գունաչափիչում, Յ10 մք-ի պայմաններում: Որպես համեմատվող լուծույթ օգտագործել ենք կրկնաթոր ջուր: Ֆոսֆորի որոշման բացարձակ սխալը  $\pm 0,3\%$  է:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. Rockstein, P. W. Herron, Anal. Chem., 23, 1500 (1951).
2. R. A. Chalmers, Analyst, 78, 32 (1953).
3. L. C. Mokrasch, Anal. Chem., 33, 432 (1961).

- 4 R. A. Chalmers, D. A. Thomson, *Anal. Chim. Acta*, **18**, 575 (1958).
- 5 М. Хр. Кожухаров, *ЖАХ*, **17**, 388 (1962).
- 6 R. Belcher, A. Macdonald, *Talanta*, **1**, 185 (1958); L. E. Cohen, F. W. Czech, *Chemist Analyst*, **47**, 86 (1958). K. D. Fletsher, B. C. Southworth, J. H. Hodecker, M. M. Tuckerman, *Anal. Chem.*, **30**, 152 (1958); M. Corner, *Analyst*, **84**, 41 (1959). R. Bennewitz, I. Tanzer, *Microchim. Acta*, 1959, 835. W. Mezz. *Microchim. Acta*, 1956, 456. W. J. Kirsten, M. E. Carlsson, *Microchem. J.*, **4**, 3 (1960). S. J. Gedansky, J. E. Bowen, O. I. Milner, *Anal. Chem.*, **32**, 1447 (1960). Н. Э. Гельман, Т. М. Шанина, *ЖАХ*, **17**, 998 (1962). А. И. Лебедева, И. В. Новожилова, *Изв. АН АрмССР*, **XH**, **15**, 423 (1962). E. A. Weaver, *Analyst*, **88**, 736 (1963).