

МИКРООПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДЕТЕКТОРА ПО ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Н. А. НИКОЛАЕВА, П. И. ДОЛГОПОЛЬСКАЯ и Р. Я. РЕЗЛЕР

Предложен микрометод определения кислорода в органических соединениях с применением термокондуктометрического измерения. Воспроизводимость определения кислорода в серийных анализах составляет $\pm 0,50\%$ абс.

Метод применим для анализа полимерных соединений.

Микроопределение кислорода в органических соединениях до настоящего времени является наиболее сложной и дискуссионной проблемой.

За последние годы в элементарном микроанализе возрос интерес к инструментальным методам вследствие того, что они позволяют автоматизировать основные операции анализа и тем самым облегчают и ускоряют его проведение.

В литературе, наряду с титриметрическим и гравиметрическим методами определения кислорода, появились работы, в которых для регистрации продуктов разложения анализируемых соединений используются физико-химические методы—кондуктометрия [1—4], потенциометрия [5] и газовая хроматография [6—7]. Наиболее широкое применение в элементарном анализе получила газовая хроматография. Однако, использование хроматографического разделения вызывает некоторые затруднения, заключающиеся в том, что все продукты конверсии должны немедленно подаваться на разделительную колонку для получения хорошо воспроизводимой хроматограммы [8, 9]. При этом превращение органически связанного кислорода в окись углерода должно происходить быстро, что не всегда достигается на практике. Разделение продуктов конверсии избирательным поглощением [8, 10] позволяет исключить эти условия.

Наше внимание привлекла работа Кайнца и Вахбергера [8], в которой авторы проводят отделение окиси углерода от остальных продуктов крекинга путем окисления ее над окисью меди при 300° до двуокиси углерода, которую удерживают избирательно на адсорбирующем слое молекулярных сит 2А, затем десорбируют CO_2 и определяют с помощью детектора по теплопроводности.

Из литературы известно [11—13], что при разложении органических соединений состава, С, Н, О, N в инертном газе, возможно образование как кислородсодержащих (CO , O , CO_2 , NO , NO_2 , N_2O , H_2O), так и бескислородных соединений (H_2 , HCN , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4). Образование CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 возможно при неполном крекинге [2, 14]. Проходя над слоем контактной сажи при 1120° или платинированной сажи при 900° , все кислородсодержащие продукты пиролиза превращаются в CO .

CH_4 , H_2 , C_2H_2 , C_2H_4 —слабополярные продукты пиролиза; они могут быть помехой при определении конечных продуктов по принципу измерения теплопроводности. С другой стороны [12, 13, 17] масспектрометрические и хроматографические показано, что при полном крекинге над углем при 1120° или платинированной сажей при 900° насыщенные углеводороды практически не образуются (10^{-8} моля), отме-

чается образование лишь для некоторых соединений небольшого количества метана. Гетц [6] на примере разложения ацетанилида в токе водорода показал, что при температуре свыше 1100° происходит полное разложение метана.

Учитывая вышеизложенное при разработке метода определения кислорода с безвесовым окончанием, нами были найдены оптимальные условия проведения количественной конверсии продуктов пиролиза до окиси углерода и проведения конечных продуктов реакции до простой смеси.

Тщательно обработанная антраценовая сажа [15] слоем 15 см при 1130° обеспечивала полный перевод продуктов пиролиза в окись углерода при скорости гелия 12 мл/мин и времени разложения и вытеснения 10 минут.

Путем газохроматографического анализа продуктов пиролиза органических соединений состава С, Н, О с применением колонки, наполненной активированным цеолитом NaX, при комнатной температуре было показано, что в наших условиях проведения анализа метан и ненасыщенные углеводороды не образуются. Это дало возможность провести определение кислорода в соединениях состава С, Н, О по измерению двуокиси углерода с детектором по теплопроводности. Окисление продуктов пиролиза до CO_2 проводили над CuO [16] при 550° .

Метод основан на быстром разложении анализируемой навески вещества в кварцевой трубке при 1050° в динамических условиях с использованием чистого гелия в качестве газа-носителя. Все кислородсодержащие продукты пиролиза, проходящие над слоем контактного угля при 1130° , превращались в окись углерода, которая затем окислялась до двуокиси углерода над CuO (слой 20 см) и определялась в виде острого пика на электронном потенциометре ЭПП-09 со шкалой от 0 до 10 мв. Введение обводной трубки 23 (см. рис.) давало возможность вести разложение навески при скорости гелия 12 мл/мин, сохраняя при этом общую скорость 24 мл/мин. Пик регистрировался на 4—5-ой минуте при скорости диаграммной ленты 180 мм/час.

При разложении бескислородного соединения на самопisce была постоянно нулевая линия. Расчет содержания кислорода в анализируемом веществе проводили либо с помощью интегратора, получая цифровые значения, либо по площадям пиков, умножением высоты пика на ширину, взятую на половине высоты. По разложению навесок чистых стандартных веществ находили калибровочный коэффициент, а затем уже анализировали неизвестные соединения. Время проведения анализа 15—20 минут. Результаты определений представлены в таблице (опыты 1—5, 9, 10).

В случае анализа азотсодержащих органических соединений, когда конечными продуктами определения являются CO_2 и N_2 , мы ввели в нашу систему адсорбционно-десорбционную трубку с активированными системами 5А [8], благодаря чему исключили влияние азота. Результаты приведены в таблице (опыты 6—8, 11).

Таблица

№ п/п	Вещество	O, %		Количество определений	Среднее отклонение от среднего значения	Стандартное отклонение	$S = \sqrt{\frac{(x-\bar{x})^2}{n-1}}$
		вычислено	найдено (среднее значение)				
1	Стильбен $C_{14}H_{12}$	0	0	4			
2	Бензойная кислота $C_7H_6O_2$	26,20	26,16	22	$\pm 0,47$	0,62	
3	Коричная кислота $C_9H_8O_2$	21,60	21,54	12	$\pm 0,39$	0,49	
4	Адипиновая кислота $CO_2H(CH_2)_4CO_2H$	43,79	43,97	12	$\pm 0,56$	0,70	
5	Антрахинон $C_{14}H_{10}O_2$	15,37	15,35	12	$\pm 0,44$	0,51	
6	Ацетанилид $C_8H_9NCOCH_3$	11,84	11,84	12	$\pm 0,16$	0,19	
7	Амид сорбиновой кислоты C_8H_9NO	14,43	14,30	3	$\pm 0,15$	0,21	
8	Метил метакриламид $C_5H_9NO_2$	27,82	27,59	5	$\pm 0,32$	0,44	
9	Сополимер стирела с метилметакрилатом	3,50*	3,62	5	$\pm 0,12$	0,16	
	$\left(\begin{array}{c} -CH-CH_2- \\ \\ C_6H_5 \end{array} \right)_m \left(\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -CH_2-C- \\ \\ COOCH_3 \end{array} \right)_n$						
10	Сополимер стирела с метакрилатом	12,54**	12,45	7	$\pm 0,22$	0,33	
	$\left(\begin{array}{c} -CH-CH_2- \\ \\ C_6H_5 \end{array} \right)_m \left(\begin{array}{c} CH_3-CH \\ \\ COOCH_3 \end{array} \right)_n$						
11	Сополимер акрилонитрила с метилметакрилатом	4,07***	4,22	3	$\pm 0,2$	0,29	
	$\left(\begin{array}{c} -CH_2-CH \\ \\ CN \end{array} \right)_m \left(\begin{array}{c} CH_2-CH \\ \\ COOCH_3 \end{array} \right)_n$						

* Вычислено по данным анализа на OCH_3 ;

** Вычислено по данным анализа на C и H;

*** Определено содержание кислорода весовым методом.

Экспериментальная часть

Аппаратура. Работа проводилась на автоматическом анализаторе кислорода (схема установки представлена на рисунке). В качестве детектора служил катарометр с вольфрамовыми нитями одинакового сопротивления (50 ом), включенными в диагонали измерительного моста, термостатированный при 30° . Прибор снабжен автоматическим терморегулятором, стабилизирующим температуру всех микропечей с точностью 1° .

Реагенты. Молекулярные сита CaA с величиной зерен 0,5 мм, активировали в вакууме при 300° в течение 3-х часов и охлаждали в токе гелия. Кварцевые кусочки (1 мм) заливали 40%-ной HF на

30 минут, затем тщательно промывали дистиллированной водой, сушили и прокаливали в муфельной печи при 900° . Антраценовую сажу Кадиевского завода кипятили в круглодонной колбе с обратным холодильником в течение часа (на 5 г сажи 75 мл HCl 1:1); затем отсасывали и промывали свежeproкипяченной дистиллированной водой до отрицательной реакции на Cl^- . После сушки при 150° дробили и отсеивали гранулы 0,5 мм, помещали в кварцевую трубку и обезгаживали в токе водорода, постепенно доводя температуру до 1000° , в течение 10—12 дней до полного отсутствия следов сероводорода. Окись меди в проволоке кипятили в 10%-ной уксусной кислоте, промывали дистиллированной водой, сушили и прокаливали в муфельной печи при 800° .

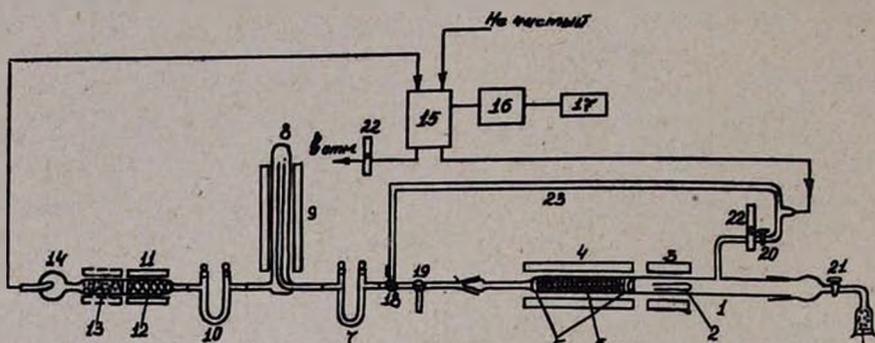


Рис. Схема установки для определения кислорода. 1—кварцевая трубка; 2—кварцевый стаканчик с навеской; 3—электрогорелка при 1050° ; 4—электропечь при 1130° ; 5—кварцевая вата; 6—сажевый контактный слой; 7—поглотитель кислых газов (KOH или аскарит); 8—окись меди в проволоке; 9—электропечь при 550° ; 10—ангидрон; 11—электропечь при 300° ; 12—молекулярные сита CaA, слой 8 см; 13—кварцевые кусочки; 14—смеситель; 15—детектор; 16—электронный потенциометр ЭПП-09 2М; 17—интегратор; 18, 19—трехходовые краны; 20, 21—двухходовые краны; 22—реометр; 23—обводная трубка.

Выполнение определения. Перед началом работы через систему пропускали ток гелия со скоростью 24 мл/мин, а затем включали прибор. После того, как из системы полностью был вытеснен воздух, что фиксировалось на ленте самописца, и печи достигли нужного режима, установка готова к проведению анализа.

Навеска вещества (1—6 мг в зависимости от содержания кислорода), взятая в кварцевый стаканчик, помещалась в трубку для разложения при обратном токе гелия, продувалась гелием (навеска при этом охлаждалась) в течение 5 минут при скорости 50 мл/мин и система проверялась на отсутствие воздуха. Печь 11 в это время находилась над слоем молекулярных сит CaA-12, при 300° . Затем печь 11 переводилась на вторую часть трубки 13, заполненную битым кварцем, охлаждался слой молекулярных сит, после чего проводился пиролиз вещества автоматически движущейся электрогорелкой.

Во время разложения и вытеснения (10—13 мин.) адсорбировалась CO_2 в трубке 12 при комнатной температуре, а азот проходил в детекторную систему. По окончании вытеснения скорость гелия увеличивалась до 50 мл/мин и проводилась десорбция CO_2 путем продвижения печи 11 на слой 12.

Выделившаяся двуокись углерода фиксировалась на самописце в виде острого пика на второй минуте.

На основании полученных данных была рассчитана характеристика воспроизводимости определения кислорода в серийных анализах по формуле [18]:

$$So \sqrt{\frac{\sum e_1^2 + \sum e_2^2 + \dots + \sum e_q^2}{(n_1 + n_2 + \dots + n_q) - q}}$$

где So — стандартное отклонение, e — отклонение единичного определения от среднего значения $(x - \bar{x})$, n — количество определений в каждой серии анализов, q — количество серий.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступило 1 XI 1968

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՒՄ ԹԹՎԱԾՆԻ ՄԻԿՐՈՐՈՇՈՒՄԸ ԿԻՐԱՌԵԼՈՎ ԴԵՏԵԿՏՈՐ ԸՍՏ ԶԵՐՄՂԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ

Ն. Ա. ՆԻԿՈԼԱՅԵՎԱ, Պ. Ի. ԴՈԼԳՈՂՈՍԿԱՅԱ ԵՎ Ռ. ՅԱ. ՌԵՋԼԵՐ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Առաջարկված է օրգանական միացություններում թթվածնի միկրորոշման եղանակ, որտեղ կիրառվում են թերմակոնդուկտոմետրիկ շափումներ: Պիրոլիզը տարվում է 1050° -ում հելիումի հոսանքում: Պիրոլիզի պրոդուկտներն անցնելով ածխի կոնտակտային շերտով 1130° -ում փոխարկվում են ածխածնի օքսիդի, որը հետագայում անցնելով պղնձի օքսիդի շերտով 550° -ում փոխարկվում է ածխածնի դիօքսիդի, որի քանակը որոշում են էլեկտրոնային պոտենցիոմետրի (ЭПП—09) օգնությամբ: Մասսայական անալիզների ժամանակ թթվածնի որոշման բացարձակ ճշտությունը = 0,50%: Եղանակը կիրառելի է պոլիմերային միացությունների անալիզի համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Э. Гельман, Ван Вэнь-Юнь, И. И. Брюшкова, Зав. лаб., 27, 26 (1961).
2. F. Salzer, Mikrochim. Acta, 1962, 835.
3. M. Večeřa, J. Lakomy, L. Lahár, Talant, 10, 801 (1963).
4. M. Večeřa, Mikrochem. J., 10, 257 (1966).
5. W. Merz, W. Pfab, Mikrochem. J., 10, 354 (1966).
6. A. Götz, Z. Analyt. Chem., 181, 93 (1961).

7. А. П. Терентьев, А. М. Туркельтауб, Е. А. Бандаревская, Л. А. Домочкина, ДАН СССР, 148, 1316 (1963); R. N. Voos, Microchem. J., 8, 389 (1964); Л. В. Кузнецова, Е. Н. Столярова, С. Л. Добьегин, ЖАХ, 20, 363 (1963); В. Г. Березкин, А. Е. Мысак, Л. П. Полак, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 1871.
8. G. Kalnz, E. Wachberger, Z. Analyt. Chem., 222, 278 (1966).
9. K. Hozumi, Microchem. J., 10, 46 (1966).
10. C. C. Harries, D. M. Smith, J. J. Mitchell, Analyt. Chem., 22, 1897 (1950).
11. G. Kalnz, F. Scheldl, Mikrochim. Acta, 1966, 624.
12. M. Dundy, E. Stegr, Analyt. Chem., 23, 1408 (1951).
13. R. Relcher, D. H. Davies, T. S. West, Talanta, 12, 43 (1965).
14. A. Grawford, M. Glover, J. H. Wood, Mikrochim. Acta, 1961, 46.
15. А. И. Лебедева, Н. А. Николаева, ЖАХ, 18, 984 (1963).
16. A. Hintermaier, R. Grätzner, Mikrochim. Acta, 1955, 944; Б. Г. Ермина, Газовый анализ, Госхимиздат, Ленинград, 1955, стр. 162.
17. L. Haraldson, Mikrochim. Acta, 1962, 650.
18. T. S. West, Information Bulletin Jupac, NO, 26, 39 (1966).