

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЦЕТАЛЬДЕГИДА И КРОТОНОВОГО АЛЬДЕГИДА ПРИ СОВМЕСТНОМ ИХ ПРИСУТСТВИИ В ТОВАРНОМ ВИНЛАЦЕТАТЕ

Г. Г. КОСТЯНЯН и Г. Е. САФАРЯН

Государственный научно-исследовательский и проектный институт полимерных клеев

Поступило 26 VI 1967

Предложен полярографический метод определения ацетальдегида и кротонового альдегида при совместном их присутствии в винилацетате-ректификате. Катодом служит ртутный капельный микроэлектрод с периодом каплеобразования 3 сек., анодом — насыщенный каломельный элемент. В качестве фона применяется 0,05 н водный раствор йодистого тетрабутиламмония. Расчет содержания кротонового альдегида ведется по высоте первой волны ($E_{1/2} = -1,5$ в), а ацетальдегида — по высоте совместной волны ацетальдегида и второй волны кротонового альдегида с потенциалом полуволны $-1,88$ в с учетом высоты второй волны кротонового альдегида. Чувствительность метода по кротоновому альдегиду $2 \cdot 10^{-5}$ %. Относительная ошибка не более 4%.

Рис. 3, табл. 2, библиограф. ссылки 6.

В процессе полимеризации винилацетата чистота мономера имеет исключительно важное значение. Наличие незначительного количества примесей может оказать сильное влияние как на процесс полимеризации, так и на механические и физико-химические свойства полученного полимера [1].

Техническими условиями ТУ-М40-55 на товарный винилацетат предусматривается отсутствие в нем альдегидов. Применением хроматографического метода разделения нами [2] и рядом авторов [3] было установлено, что товарный винилацетат всегда содержит примеси ацетальдегида, ацетона, кротонового альдегида и уксусной кислоты. Однако, ввиду их незначительного содержания, при количественной расшифровке хроматограмм получаются большие расхождения, что затрудняет определение истинного содержания этих примесей в винилацетате-ректификате.

В настоящей статье описывается применение полярографического метода для определения содержания ацетальдегида и кротонового альдегида в товарном винилацетате.

Известно [4], что как кротоновый, так и ацетальдегид на фонах гидроксили лития, галоидных солей тетраалкиламмония и т. д. хорошо восстанавливаются на ртутном капельном микроэлектроде, причем кротоновый альдегид всегда образует две волны с потенциалом полуволны $-1,5$ и $1,8$ в, соответственно. Потенциал полуволны ацетальдегида при прочих равных условиях находится в пределах $-1,75$ — $-1,90$ в (рис. 1), что очень близко к потенциалу полуволны второй

волны кротонового альдегида. Поэтому при совместном их присутствии вторая волна кротонового альдегида ($E_{1/2} = -1,86$ в) сливается с волной ацетальдегида (рис. 2). Это затрудняет непосредственное определение ацетальдегида в присутствии кротонового альдегида полярографическим методом. Кроме того, как показали результаты наших исследований, винилацетат даже в слабощелочной среде частично гидролизуетсся с образованием ацетальдегида, что сильно искажает результаты анализа.

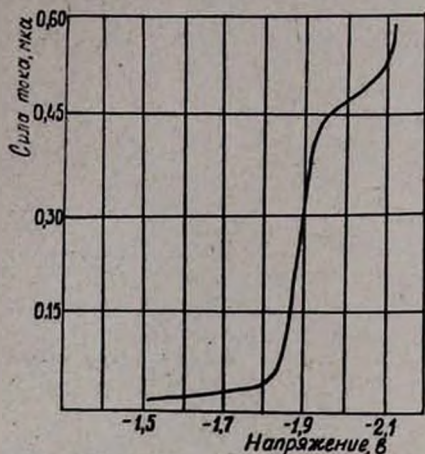


Рис. 1. Полярограмма ацетальдегида на фоне 0,05 н раствора йодистого тетрабутиламмония.

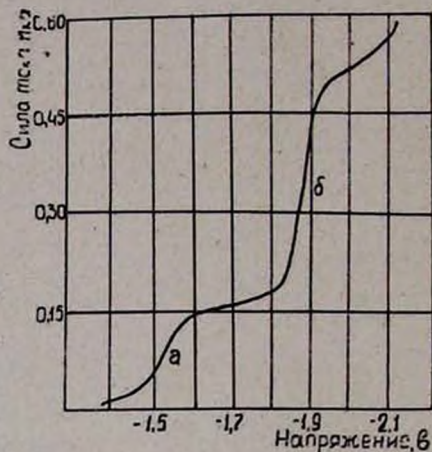


Рис. 2. Полярограммы: а — кротонового альдегида; б — совместная волна кротонового альдегида и ацетальдегида на фоне 0,05 н раствора йодистого тетрабутиламмония.

Найдено, что как кротоновый, так и ацетальдегид хорошо восстанавливаются на фоне 0,05 н водного раствора йодистого тетрабутиламмония; при этом не наблюдается заметного гидролиза винилацетата.

Между концентрацией ацетальдегида и кротонового альдегида в пределах возможного их содержания в винилацетате (до 0,1%) и предельным током (высотой волн) наблюдается прямая зависимость. Однако, волна ацетальдегида все же сливается со второй волной кротонового альдегида (рис. 2).

Установлено, что высота первой волны кротонового альдегида ($E_{1/2} = -1,54$ в) всегда меньше высоты второй волны ($E_{1/2} = -1,80$ в), но между ними наблюдается прямая зависимость, что дает возможность определить часть высоты второй волны, обусловленную восстановлением только ацетальдегида.

Изучение зависимости величины диффузионного тока от температуры среды (рис. 3) и давления на ртуть в капилляре (табл. 1) показало, что процесс восстановления ацетальдегида и кротонового альдегида на ртутном капельном микроэлектроде является диффузионным.

Таблица 1

Зависимость величины диффузионного тока (J_d) от давления на ртуть в капилляре или от высоты ртутного резервуара (H).
 Концентрация ацетальдегида 0,002%, кротонового альдегида—0,007%.
 Фон—0,05 н раствор йодистого тетрабутиламмония

J_d , мкА $\times 10^2$	H , см	$J_d \cdot H^{1/2}$	J_d , мкА $\times 10^2$	H , см	$J_d \cdot H^{1/2}$
56	20	3,96	53	20	3,75
64	25	4,05	60	25	3,79
72	30	4,15	66	30	3,86
79	35	4,22	72	35	3,90
86	40	4,30	79	40	3,95
93	45	4,38	85	45	4,00
100	50	4,47	91	50	4,07

Работа проводилась при комнатной температуре на полярографе марки ЛП-60 (Чехословакия). Катодом служил ртутный капельный электрод с периодом каплеобразования 3 сек., анодом — насыщенный капиллярный элемент (н. к. э.).

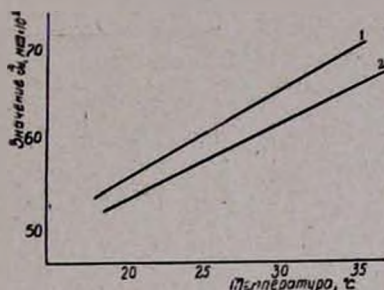


Рис. 3. Зависимость величины диффузионного тока (J_d) от температуры: 1 — ацетальдегида ($C=0,002\%$); 2 — кротонового альдегида ($C=0,007\%$).

Для опытов использовались искусственные смеси с определенным содержанием ацетальдегида, кротонового альдегида, ацетона и уксусной кислоты. Ацетон, уксусная кислота и винилацетат-ректификат заранее очищались от возможно присутствующих альдегидов многократной ректификацией. Содержание альдегидов в отгонах контролировалось качественно фуксиносернистой кислотой и полярографически.

Количественный расчет содержания кротонового альдегида проводился методом добавки [5] по высоте первой волны ($E_{1/2} = -1,54$ в), ацетальдегида—по высоте второй волны ($E_{1/2} = -1,88$ в) с учетом высоты второй волны кротонового альдегида.

Определению не мешают ацетон и уксусная кислота, присутствующие в винилацетате-ректификате.

В таблице 2 приводятся результаты анализов искусственной смеси. Статистическая обработка [6] полученных данных показала, что относительная ошибка определения не превышает 4%.

Ход анализа. В мерную колбу емкостью 50 мл наливают около 10 мл фона—0,05 н раствора йодистого тетрабутиламмония, добавляют 1 мл анализируемой пробы и 0,2 мл 0,5%-ного раствора желатина. Объем раствора доводят до метки фоном и хорошо перемешивают.

вают. Затем 30 мл полученного раствора наливают в электролизер и снимают полярограмму в интервале потенциалов от $-1,3$ до $2,1$ в при чувствительности прибора 1:20. При этом на полярограмме получаются две четко выраженные волны. Первая волна с потенциалом полуволны $-1,54$ в принадлежит только кротоновому альдегиду, а вторая—с потенциалом полуволны $-1,88$ в—смеси кротонового альдегида и ацетальдегида. Измеряют высоты первой (H_1) и второй (H_2) волн. По значению H_1 по заранее определяемой зависимости, полученной при анализе искусственных смесей с известным содержанием кротонового альдегида (при отсутствии ацетальдегида), определяют высоту второй волны кротонового альдегида (H_3), значение которой всегда больше высоты первой волны. По разнице $H_2 - H_3$ рассчитывают часть высоты второй волны, обусловленной восстановлением только ацетальдегида (H_4).

Таблица 2

Введено, мг/мл		Получено, мг/мл		Относительная ошибка, %	
кротоновый альдегид	ацетальдегид	кротоновый альдегид	ацетальдегид	по кротоновому альдегиду	по ацетальдегиду
$17,7 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$18,1 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	+2,3	+2,4
$35,3 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-3}$	$34,6 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	-1,7	+3,6
$53,0 \cdot 10^{-3}$	$12,3 \cdot 10^{-3}$	$53,7 \cdot 10^{-3}$	$11,9 \cdot 10^{-3}$	+1,3	-3,2
$70,7 \cdot 10^{-3}$	$16,4 \cdot 10^{-3}$	$70,0 \cdot 10^{-3}$	$17,0 \cdot 10^{-3}$	-0,8	+3,6
$88,3 \cdot 10^{-3}$	$20,5 \cdot 10^{-3}$	$89,5 \cdot 10^{-3}$	$19,8 \cdot 10^{-3}$	-0,9	-3,4
$106,0 \cdot 10^{-3}$	$24,6 \cdot 10^{-3}$	$105,0 \cdot 10^{-3}$	$25,0 \cdot 10^{-3}$	-0,9	+1,7

Расчет содержания кротонового альдегида и ацетальдегида производится методом построения градуировочного графика или методом добавки [5].

Время анализа 15—20 минут. Относительная ошибка не более 4%.

ԱՊՐԱՆՔԱՅԻՆ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՄԵՋ ՔԱՅԱԽԱԼԻԵԶԻԴԻ ԵՎ ԿՐՈՏՈՆԱԼԴԵ-
ՀԻԴԻ ՀԱՄԱՏՆԵՂ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՆ ԴԵՊՔՈՒՄ ՆՐԱՆՑ ՈՐՈՇՄԱՆ ՊՈԼՅԱՐՈ-
ԳՐԱՖԻԿ ԵՂԱՆԱԿ

2. Հ. ԿՈՍՏՆՆՈՎ ԵՎ Գ. Ե. ՍԱՖԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Առաջարկվում է քաղախալղեհիդի և կրոտոնալղեհիդի որոշման պոլարոգրաֆիկ եղանակ ռեկտիֆիկած վինիլացետատի մեջ, նրանց համատեղ ներկալուծյան դեպքում: Որպես ֆոն օգտագործվում է տետրաբուտիլամոնիումի լողիդի 0,05 նորմալանոց ջրալին լուծույթը: Կրոտոնալղեհիդի քանակական որոշումը կատարվում է, ելնելով նրա վերականգնման ալիքի

բարձրությունից, որի կիսաալիքային լարվածությունը հավասար է—1,54 մ., իսկ քաջախաղճիչի որոշումը՝ նրանց վերականգնման համատեղ ալիքի բարձրությունից, որի կիսաալիքային լարվածությունը հավասար է—1,88 մ., ավելացման կամ աստիճանավորված գրաֆիկի եղանակների միջոցով, հաշվի առնելով կրոտոնալիքիչի վերականգնման երկրորդ ալիքի բարձրությունը:

Նդանակի զգայնությունը ըստ կրոտոնալիքիչի հավասար է $2 \cdot 10^{-5}$ մոկոս, իսկ հարաբերական սխալը 4 տոկոսից ավելի չէ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, том I, Изд. АН СССР, Москва, стр. 52, 195 (1960), А. Е. Аюлян, М. Б. Ордян, Г. М. Беляева, М. Маркосян, Арм. хим. ж., 19, 378 (1966).
2. В. П. Залинян, Г. Г. Костянян, М. В. Киракосян, Промышленность Армении, № 11, 31 (1964).
3. В. А. Баландина, М. С. Клещева, Газовая хроматография, НИИТЭХИМ, вып. II, Москва, 62 (1964).
4. Реакция и методы исследования органических соединений, кн. 5, Госхимиздат, Москва, стр. 99—114 (1957), Т. А. Крюкова, С. И. Синякова, Т. В. Арефьева, Полярографический анализ, Госхимиздат, Москва, стр. 435—436, 729—737 (1959), Я. Гейровский, Я. Кута, Основы полярографии, изд. „Мир“, Москва, стр. 522 (1965), Г. Г. Костянян, А. Н. Мясничева, Г. Е. Сафарян, Зав. лаб., 32, 7, 798 (1966).
5. Д. В. Виноградова, З. А. Галлай, З. М. Финогенова, Методы полярографического и амперометрического анализа, МГУ, Москва, стр. 81 (1963).
6. В. В. Налимов, Применение математической статистики при анализе, Физматгиз, Москва (1960).