ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 1, 1977

УДК 543.842/844

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА МЕТОДОМ БЫСТРОГО СОЖЖЕНИЯ НАВЕСКИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В АТМОСФЕРЕ КИСЛОРОДА В ЗАКРЫТОЙ СИСТЕМЕ. I

А. А. АБРАМЯН, Э. Г. ШАМАМЯН и С. М. АТАШЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 I 1976

Предложен новый метод определения углерода и водорода в С, Н и О-содержащих органических соединениях путем быстрого сожжения. Навеску вещества окисляют в хромоникелевой спирали при температуре выше 1000°. Углерод и водород определяют весовым способом. Время определения 10—15 мин. Ошибка определений углерода и водорода ±0,25 абс.%.

Рис. 3, табл. 3, библ. ссылок 2.

При определении углерода и водорода трубку для сожжения обычно нагревают снаружи. За последнее десятилетие опубликованы работы, в которых предложено элемент нагревания помещать внутри трубки для сожжения или системы. Наибольший интерес представляют работы Инграма [1] и Козловского [2]. Однако в упомянутых работах система сожжения довольно сложна, применяются дорогостоящая кварцевая аппаратура и относительно малодоступные элементы нагревания.

Нами предложен новый метод определения углерода и водорода в С, Н и О-содержащих органических соединениях путем быстрого сожжения в закрытой системе.

Экспериментальная часть

Принцип метода. Навеску органического вещества (1,5—5 *мг*) быстро сжигают в закрытом реакторе из молибденового или пирексового стекла в атмосфере кислорода в присутствии катализатора при температуре выше 1000° и давлении, незначительно превышающем нормальное. Элемент нагревания, представляющий собой хромоникелевую спираль, находится внутри реактора. Навеску вещества сжигают либо непосредственно в кварцевой лодочке, либо в алюминиевой капсуле, помещенной в лодочку, которая вводится в элемент нагревания. Для обеспечения полного сожжения органического соединения к навеске добавляется 20—25 *мг* порошка перманганата калия или такое же количество осажденного на асбесте продукта термического распада перманганата калия (ПТРПК).

Аппаратура. На рис. 1. приведена схема определения углерода и водорода методом быстрого сожжения. Она отличается от стандартной тем, что газометр заменен кислородным баллоном *1*, снабженным редуктором 2 и регулятором 3, трубка для сожжения—реактором 8. Нами были применены два типа реакторов—горизонтальный (цилиндрический) и вертикальный (колба-реактор). Принципиально они не отличаются друг от друга. Однако срок службы колбы-реактора несколько больше цилиндрического. Преимуществом же горизонтального реактора является сокращение времени продувки, а следовательно, и анализа от 12—15 до 10—13 мин.

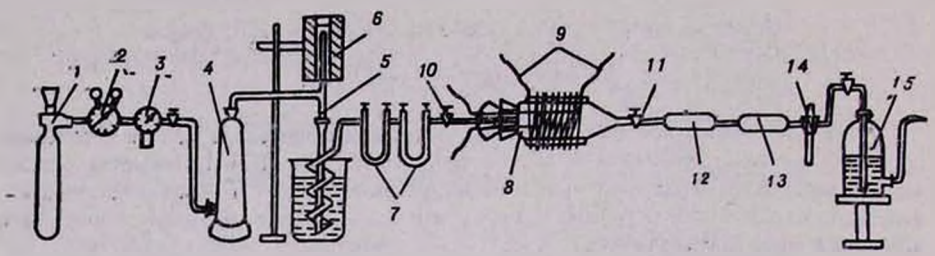

Рис. 1. 1 — Кислородный баллон, 2 — редуктор, 3 — регулировочный вентиль, 4 — осушительная колонка, 5 — аппарат для очистки кислорода, 6 — электропечь типа МА-СиН/II, 7 — U-образные трубки для поглощения H_2O и CO_2, 8 — реактор, 9 — приспособление для нагревания реактора, 10. 11 — краны, 12 — поглотительный аппарат для воды, наполненный ангидроном, 13 — поглотительный аппарат для углекислого газа, наполненный аскаритом и ангидроном, 14 — абрагамчик, 15 — склянка Мариотта.

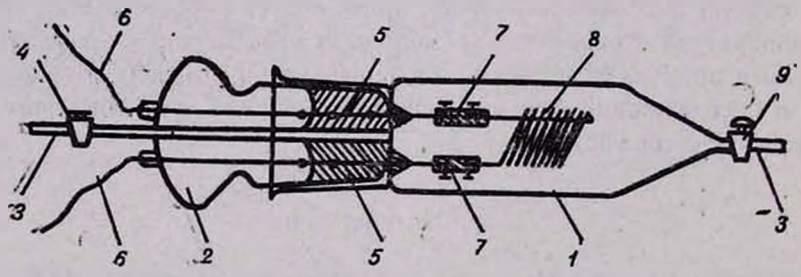

Рис. 2. 1 — Камера реактора для сожжения, 2 — шлифовая пробка с проводами, 3 — капиллярная трубка, 4, 9 — краны, 5 — проводы, 6 — медный провод для подключения к источнику тока, 7 — соединительная муфта, 8 — хромоникелевая спираль.

Общая схема цилиндрического горизонтального реактора приведена на рис. 2. Для предупреждения конденсации образующихся при сожжении органического вещества водяных паров на стенках реактора его снаружи нагревают при помощи хромоникелевой спирали до 120—130° (на рисунке эта спираль не показана).

Для обеспечения герметичности реактора пайка вольфрамового или молибденового провода со стеклом проводится так, чтобы, кроме всей

молибденовой нити, в запаянную часть включилась часть припаянных к обеим концам нити никелевых проводов.

Общая схема колбы-реактора приведена на рис. 3.

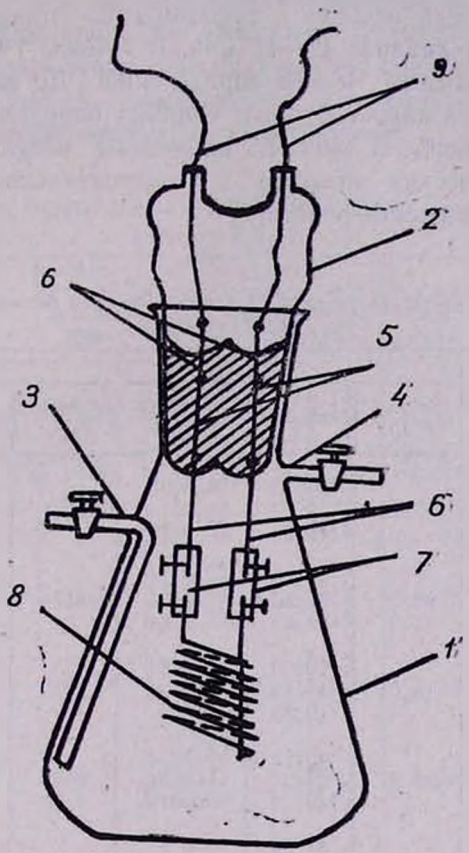

Рис. 3. 1 — Реакционная колба, 2 — пришлифованная стеклянная пробка с электропроводами, 3 — трубка для ввода кислорода, 4 — трубка для вывода продуктов реакции, 5 — вольфрамовые или молибденовые провода, 6 — никелевые провода, 7 — соединительная муфта, 8 — нихромовая спираль, 9 — медные электропровода.

Методика определения. Установка собирается согласно схеме (рис. 1). В хромоникелевую спираль элемента нагревания вводится навеска вещества. Реактор закрывается шлифовой пробкой и в течение 2—3 мин. при открытых кранах *10* и *11* продувается током кислорода со скоростью 130—150 *мл/мин*, после чего к системе подсоединяются уже взвешенные поглотительные аппараты для воды и углекислого газа. Краны *10* и *11* закрываются, элемент нагревания подключается к источнику тока и по истечении 12—13 сек. (т. е. времени, необходимого для достижения нужного накала спирали) при 1000—1500° проводится сожжение органического вещества в течение следующих 17—18 сек. Общая продолжительность процесса сожжения составляет 30 сек. По окончании процесса открывается сначала кран *11*, затем *10* и в течение

5 мин. током кислорода из реактора вытесняются продукты сожжения. Краны закрываются, поглотительные аппараты отсоединяются от системы и взвешиваются. Одновременно в реактор помещается заранее взвешенная следующая навеска и производится продувка аппарата. Продолжительность анализа 10—15 мин. В течение 7-часового рабочего дня можно произвести 18—26 определений. До начала серийных опытов производится холостой опыт. Ошибка определений углерода и водорода ± 0,25 абс.%. В табл. 1. приведены результаты анализов некоторых органических веществ в горизонтальном реакторе, в табл. 2—в конической колбе-реакторе.

Таблица 1

Совместное определение C и H в органических веществах, %
(навеска 1,5—5 *мг*)

Вещество	C			H		
	вычислено	найдено	разница с теор.	вычислено	найдено	разница с теор.
Сахароза	42,12	42,10	−0,02	6,48	6,73	+0,25
		42,22	+0,10		6,37	−0,09
		42,28	+0,16		6,68	+0,20
Антрацен	94,26	94,15	−0,11	5,74	6,02	+0,28
		94,50	+0,24		5,92	+0,18
		94,30	+0,04		5,77	+0,03
Щавелевая к-та	19,04	19,00	−0,04	4,76	4,88	+0,12
		19,10	+0,06		5,00	+0,24
		19,05	+0,01		4,91	+0,15
Адипиновая к-та	49,31	49,12	−0,19	6,85	6,76	−0,09
		49,38	+0,07		7,00	+0,15
		49,50	+0,19		6,99	+0,14
Терефталевая к-та	57,79	57,62	−0,17	3,61	3,41	−0,20
		58,01	+0,22		3,63	+0,02
		57,70	−0,09		3,82	+0,21

Обсуждение результатов

Предварительные исследования велись только для C, H и O-содержащих органических веществ. Использование разработанного метода для анализа органических веществ более сложного элементного состава, как и поиск возможности хроматографического определения продуктов сожжения составят предмет дальнейших исследований.

Опыты показали, что добавление к навеске 20—25 *мг* осажденного на асбесте ПТРПК обеспечивает спокойное, равномерное сожжение органического вещества, что особенно важно для анализа веществ с большим содержанием углерода. Выяснилось, что при содержании в веществе до 45% углерода сожжение можно осуществлять в кварцевых лодочках. При этом получаются воспроизводимые результаты. При

большем же содержании углерода данные углерода и водорода сильно понижены (табл. 3). Это объясняется воспламенением органического вещества при мгновенном разогреве витков хромонижелевой спирали, приводящим к его выбрасыванию за пределы элемента нагревания и концентрированию продуктов сожжения у носовой части реактора. Для предотвращения этого навеску вещества следует брать в капсулах из алюминиевой фольги, помещаемых в кварцевые лодки. При этом температура в реакционной зоне увеличивается.

Таблица 2

Совместное определение С и Н в органических соединениях, %
(навеска 1,1—4,5 *мг*)

Вещество	С			Н		
	вычислено	найдено	разница с теор.	вычислено	найдено	разница с теор.
Сахароза	42,12	42,30	+0,18	6,48	6,63	+0,15
		42,33	+0,21		6,39	−0,09
		42,25	+0,13		6,50	+0,02
Антрацен	94,26	94,42	+0,16	5,74	5,98	+0,24
		94,33	0,07		5,79	+0,05
		94,50	+0,24		6,00	+0,26
Щавелевая к-та	19,01	19,23	+0,19	4,76	4,88	+0,12
		18,90	−0,14		4,64	−0,12
		12,20	+0,16		4,63	−0,13
Терефталевая к-та	57,79	57,63	−0,16	3,61	3,69	+0,08
		57,58	−0,21		3,79	+0,18
		57,61	−0,18		3,84	+0,23
Адипиновая к-та	49,31	49,23	−0,08	6,85	6,95	+0,10
		49,33	+0,02		7,04	+0,19
		49,40	+0,09		6,84	+0,01

Таблица 3

Совместное определение С и Н в органических веществах
(навеска 1,0—1,5 *мг*)

Вещество	С		Н	
	найдено	разница с теорет.	найдено	разница с теорет.
Антрацен % С=94,26; % Н=5,74	91,00	− 3,26	5,24	−0,50
	91,49	− 2,77	4,70	−1,04
	81,05	−13,21	4,80	−0,94
	84,00	−10,26	5,43	−0,31
	85,60	− 9,66	5,68	−0,06

Разогрев спирали при различном числе витков показал, что наиболее целесообразно применение спирали из 14—16 витков с диаметром 10 *мм*, обеспечивающей при силе тока в 16—22*а* и напряжении 14—15*в* температуру 1000—1050°. Хромоникелевая спираль может работать длительное время. После проведения 600 сожжений реактор находится в нормальном рабочем состоянии.

Было показано, что в холостом опыте при введении в спираль кварцевой лодочки с алюминиевой капсулой привес поглотительного аппарата для воды составляет 0,100—0,165, для углекислого газа — 0,013—0,090 *мг*, а при введении кварцевой лодочки без алюминиевой капсулы привес первого составляет 0,040—0,055, второго—0,02—0,04 *мг* (т. е. в пределах допустимого), откуда следует, что на поверхности алюминиевой фольги оконденсированы мешающие определению водяные пары. Поэтому алюминиевую капсулу перед опытом необходимо высушивать при 200—230°. При этом привес поглотительного аппарата для воды бывает в пределах допустимого.

В предложенном методе кварцевая трубка для сожжения заменена стеклянным реактором, обладающим большим сроком эксплуатации. Уменьшается расход электроэнергии и длительность анализа, увеличивается его точность.

ԱԾԽԱԾՆԻ ԵՎ ՋՐԱԾՆԻ ՄԻԿՐՈՈՐՈՇՈՒՄԸ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅԱՆ ԿՇՌԱՆՔԸ ԱՐԱԳ ԱՅՐԵԼՈՎ ՓԱԿ ՍԻՍՏԵՄՈՒՄ. I

Ա. Ա. ԱԲՐԱՀԱՄՅԱՆ, Է. Հ. ՇԱՄԱՄՅԱՆ և Ս. Մ. ԱԹԱՇՅԱՆ

Առաջարկված է C, H և O բաղադրություն ունեցող օրգանական միացությունների մեջ ածխածնի և ջրածնի միկրոորոշման նոր եղանակ։ Նյութի կշռանքը կվարցե նավակում կամ ալյումինե պատիճում, որը իր հերթին տեղադրում են կվարցե նավակում, արագ այրում են, տեղադրելով ապակե ռեակտորի ներքին տաքացնող էլեմենտի քրոմնիկելյա պարույրի մեջ 1000°-ից բարձր ջերմաստիճանում։ Ածխածինը և ջրածինը որոշում են կշռային եղանակով։ Որոշման տևողությունը 10—15 րոպե է։ Ածխածնի և ջրածնի որոշման բացարձակ սխալը ±0,25% է։

MICRODETERMINATION OF CARBON AND HYDROGEN IN ORGANIC COMPOUNDS BY RAPID COMBUSTION IN OXYGEN ATMOSPHERE IN A CLOSED SYSTEM. I

A. A. ABRAHAMIAN, E. H. SHAMAMIAN and S. M. ATASHIAN

A new method is proposed for the determination of carbon and hydrogen in organic compounds containing C, H and O. The sample is rapidly oxidized by means of a chromo-nickel, at a temperature above 1000°, in a closed reactor.

The time of determining carbon and hydrogen is 10—15 minutes. The absolute error in the determination of carbon and hydrogen is ±0,25%.

ЛИТЕРАТУРА

1. *G. Ingram*, Microchem. J., Symp. 2p, 495 (1962).
2. *E. Kozlowski*, Chem. Anal., 19, 99 (1974); 19, 835 (1974).