

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ
ОКИСЛЕНИЯ CH_2O И МАСС-СПЕКТР
НАДМУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

Э. Г. САРКИСЯН и Р. Т. МАЛЕХАСЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР; Ереван

Поступило 26 I 1977

Проведен масс-спектрометрический анализ продуктов окисления формальдегида. Показано, что при взаимодействии CH_2O и H_2O_2 вне реакционной зоны образуется ряд веществ, имеющих большие молекулярные веса. Снят также масс-спектр синтезированной надмуравьиной кислоты.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 5.

В работе [1] химическими методами анализа было установлено, что органическая перекись, обнаруженная при низкотемпературном окислении формальдегида, не является надмуравьиной кислотой, а скорее всего образуется при взаимодействии непрореагировавшего формальдегида с перекисью водорода вне реакционной зоны. Однако в работах [2—4] с помощью масс-спектрометра были обнаружены небольшие пики с m/e 60—62, которые были отнесены к надмуравьиной кислоте. Поэтому представлял интерес более подробный масс-спектральный анализ продуктов низкотемпературного окисления формальдегида для выяснения природы этих пиков.

В данной работе масс-спектральному анализу подвергались продукты окисления формальдегида в кварцевом реакторе ($l=17$ см, $d=1$ см), обработанном борной кислотой при атмосферном давлении. Концентрация CH_2O в воздушной смеси составляла 30% при 350, 375 и 1,5% при 550°. Смесь продуктов окисления была накоплена в течение 1 часа в переносной ловушке масс-спектрометра, помещенной в сухой лед. Масс-спектр, снятый на масс-спектрометре МХ-1303 при энергии электронов 60 эВ, представлен на рис. 1.

Как видно из рисунка, характерными являются пики с массами 26, 27, 29—31, 34, 38—39, 41—46, 59—60, 61 и 72—75. Для уточнения пиков с большими m/e (58—61, 72—75) в качестве репера были использованы ацетон, уксусная кислота и криптон. Проведенный детальный масс-спектральный анализ показал, что в анализируемом образце присутствуют H_2O , CO_2 , CH_2O ; H_2O_2 , CH_3OH , CO , следы HCOOH и, по крайней мере, два различных неидентифицированных органических соединения. Одно из них имеет пик,

равный 60 m/e , т. е. является соединением типа $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ или $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$. Масс-спектр его представлен на рис. 2. Другое соединение с молекулярным весом 74 возможно является $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ или $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. Как показал масс-спектральный анализ, это вещество имеет очень высокую упругость насыщенных паров и быстро улетучивается с исчезновением соответствующих пиков из спектра, что дает возможность разделить спектры двух указанных соединений. Потенциал его ионизации оказался в пределах $J_0 \leq J \leq 13$ эв, т. е. $12,1 \text{ эв} \leq J \leq 13 \text{ эв}$. В масс-спектре основным пиком является 59 m/e . Если при термическом распаде этого соединения удастся обнаружить увеличение пика с m/e 59, то его можно приписать радикалам типа $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ или $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ с 59 m/e [5]. С этой целью при энергии ионизирующих электронов, равной 13,5 эв, производился прогрев напускаемого образца в специальном проточном реакторе, предназначенном для обнаружения радикалов. Отношение интенсивностей ионов с m/e 74 и 59 с прогревом изменилось от 0,5 до 1, что и должно было иметь место при наличии радикалов. Однако эти результаты были получены без применения электронного умножителя и поэтому необходимы дальнейшие исследования.

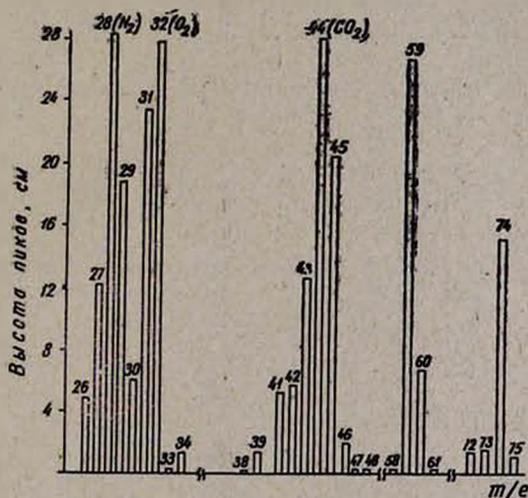


Рис. 1. Масс-спектр продуктов реакции окисления формальдегида при 375°C.

Для проверки предположения о том, что вышеуказанные соединения не являются продуктами реакции, а образуются вне реакционной зоны при взаимодействии формальдегида с перекисью водорода, были сняты в отдельности спектры растворенного в воде формальдегида и перекиси водорода, а потом были смешаны CH_2O , H_2O и H_2O_2 в количествах, накапливаемых после реактора, $[\text{CH}_2\text{O}] = 1,4 \cdot 10^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 1,4 \cdot 10^{-1}$ и $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,4 \cdot 10^{-3}$ моль/см³. Растворы выдерживались при комнатной температуре в течение часа, за-

тем анализировались. Как видно из рис. 3, масс-спектры этой смеси и продукта реакции не отличаются друг от друга, следовательно вещества, имеющие молекулярные пики 60 и 74, а также пики CH_3OH и с m/e 26, 27, 61 и 64, не связаны с реакцией окисления формальдегида, а являются результатом вторичных процессов, протекающих в конденсационной фазе между CH_2O и H_2O_2 .

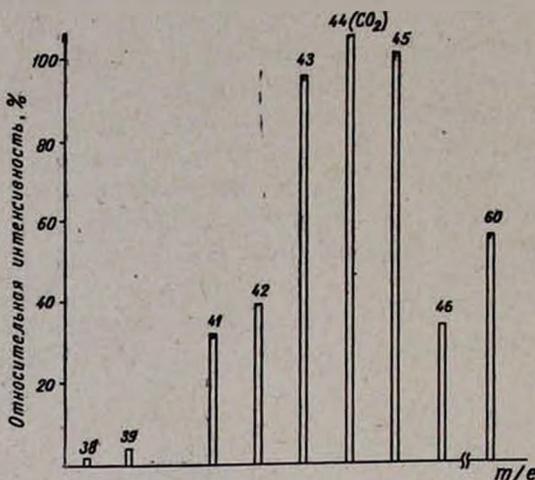


Рис. 2. Масс-спектр вещества с молекулярным весом 60.

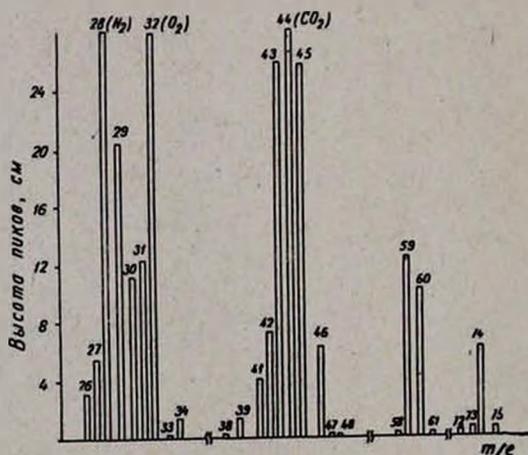


Рис. 3. Масс-спектр смеси CH_2O и H_2O_2 .

Для выяснения того можно ли приписать пик с m/e 62, обнаруженной ранее в [2—4] надмуравьиной кислоте, нами был снят ее масс-спектр. HCO_2H синтезировалась по методу [6] из HCOOH с добавлением H_2O_2 и незначительного количества H_2SO_4 . Для идентификации спектра надмуравьиной кислоты предварительно был снят спектр муравьиной кислоты. Масс-спектр пробы, содержащей HCO_2H , приве-

ден на рис. 4. Как видно из рисунка, в масс-спектре надмуравьиной кислоты молекулярный пик с m/e 62 отсутствует. В нем имеются большой пик с m/e 60 и незначительный с m/e 61, отношение которых составляет 20. Остальные основные пики в масс-спектре HCO_3H совпадают по массе с пиками, присущими муравьиной кислоте и лишь пик с m/e 13 полностью относится только к муравьиной кислоте. Используя высоту этого пика, удалось разделить масс-спектры надкислоты и HCOOH . В таблице приведен масс-спектр надмуравьиной кислоты. Как видим, отношение пиков с m/e 45 и 60 составляет 19, а продуктов окисления CH_2O и смеси $\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \cong 2$.

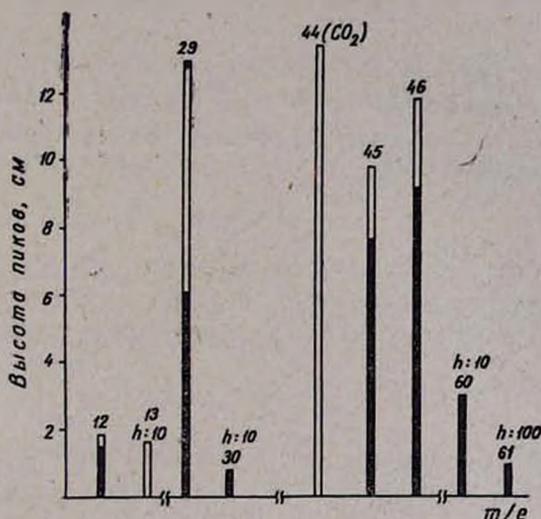


Рис. 4. Масс-спектр муравьиной и надмуравьиной (штрихами) кислот.

Уменьшение пика с m/e 60 и увеличение пика с m/e 44 (CO_2) со временем согласуются с наблюдением [1], что надмуравьиная кислота при низких температурах (35°C) очень быстро разлагается по реакции $\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$.

Таблица
Масс-спектр надмуравьиной кислоты

m/e	Тип пика	Процентное соотношение пиков
12	C	16
29	HCO	64,3
30	HCOH	2
45	HCOO	83
46	HCOOH	100
60	COOO	4,4
61	HCOOO	0,22

Таким образом, обнаружение масс в диапазоне 60—62 m/e не может служить основанием для утверждения о наличии надмуравьиной кислоты при окислении формальдегида, кроме того, по данным [7, 8], органические надкислоты трудно обнаружить масс-спектрически по молекулярному пику из-за их нестабильности.

CH₂O-ի օքսիդացման վերջնական փուլի մասնակրկիտ
 մասս-սպեկտրոմետրիկական անալիզը և H₂O₂-ի փոխազդեցության հետևանքով առաջանում են մի
 շարք միացություններ: Հանվել է նաև դերմրջնաթթվի մաս-սպեկտրը:

Է. Գ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Ռ. Տ. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ

Կատարվել է ֆորմալդեհիդի օքսիդացման վերջնական փուլի մասնակրկիտ մասս-սպեկտրոմետրիկական անալիզը: Ցույց է տրվել, որ ռեակցիոն տիրույթից դուրս CH₂O-ի և H₂O₂-ի փոխազդեցության հետևանքով առաջանում են մի շարք միացություններ: Հանվել է նաև դերմրջնաթթվի մաս-սպեկտրը:

A DETAILED MASS-SPECTROMETRIC ANALYSIS OF THE OXIDATION PRODUCTS OF FORMALDEHYDE AND MASS-SPECTRUM OF PERFORMIC ACID

E. G. SARKISSIAN and R. T. MALKHASSIAN

A detailed mass-spectrometric analysis of the oxidation products of formaldehyde has been carried out. It has been shown that performic acid is not formed during the oxidation of formaldehyde. As a result of the interaction of CH₂O and H₂O₂ outside the reaction region substances with m/e = 60 and m/e = 74 are formed. A mass spectral analysis of performic acid has been carried out too.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Г. Саркисян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 20, 981 (1976).
2. M. Sheer, V-th Int. Symp. of Comb., London, 1955, p. 435.
3. J. M. Nau, K. Hessam, Com. and Flame, 16, 237 (1971).
4. И. А. Варданян, Р. В. Паронян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 23, 947 (1970).
5. Успехи масс-спектрометрии, под ред. В. Л. Тальрозе и Е. Л. Франкович, ИЛ, М., 1963, стр. 272.
6. C. A. McDowell, J. H. Thomas, J. Chem. Phys., 17, 587 (1949).
7. J. N. Bradley, G. A. Jones, G. Skirrow, C. F. H. Tipper, X-th Sympos. on Comb., Cambridge, 1965, p. 139.
8. L. P. Blanchard, J. B. Farmer, C. Quillet, Can. J. Chem., 35, 115 (1957).