

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА В ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ
ВЕЩЕСТВАХ

М. Н. ЧУМАЧЕНКО и Г. Ц. ВАРДЕРЕСЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 1 IV 1977

На основе пиролиза в слое углерода (сажи) в статистическом режиме в реакторе пробирочного типа разработан газо-хроматографический метод для определения кислорода в разнообразных фосфорорганических веществах. Доказано, что при этом создаются условия, обеспечивающие полноту превращения, т. к. элементный фосфор удаляется из зоны пиролиза.

Разработан микрометод определения кислорода в фосфорорганических веществах. Точность метода $\pm 0,2\%$ абс.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 7.

Основным затруднением при определении кислорода в фосфорорганических веществах методом Унтерцаухера [1] является дезактивация контактного слоя сажи (углерода) парами фосфора [2, 3]. Элементный фосфор, образующийся при термическом распаде фосфорорганических веществ, струей газа-носителя разносится по всему объему трубчатого реактора и оседает на контактном слое сажи, тем самым дезактивируя ее. Экспериментально было показано, что при этом выход окиси углерода значительно ниже содержания кислорода в веществе. Для предотвращения этого было предложено конденсировать пары фосфора [3] или для связывания фосфора проводить разложение фосфорорганических веществ в никелевой аппаратуре [2]. Это решение осложняет аппаратное оформление метода и делает анализ ненадежным.

Однако, на наш взгляд, вследствие стадийности реакции термического распада эти предложения не могут разрешить проблему. При пиролизе фосфорорганических веществ в струе газа-носителя на контактный слой вымываются фосфорорганические продукты, образующиеся на ранних стадиях реакции, где претерпевают окончательный распад с выделением фосфора. Следовательно, избежать дезактивации сажи в реакторе трубчатого типа не представляется возможным.

Проведенный нами эксперимент [4] по пиролизу фосфорорганических веществ в статическом режиме по способу [5] показал, что в замкнутом объеме создаются условия для удаления фосфора из зоны реакции в момент его образования. Оптимальной замкнутой системой является пробирочный реактор, обеспечивающий возможность прове-

дения термического разложения вещества в слое углерода. При этом одновременно происходят три процесса—пиролиз исходного вещества, конверсия кислородсодержащих продуктов пиролиза в окись углерода и удаление фосфора из зоны пиролиза.

Экспериментальная часть

Эксперимент проводился на ранее описанном приборе [6], состоящем из хроматографа ЛХМ-8МД (2 модель) и реактора, представляющего собой кварцевую пробирку, снабженную устройством для герметического ее закрывания [7].

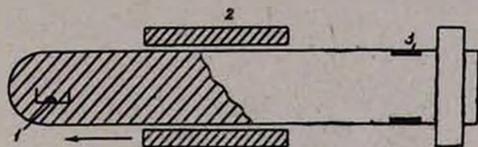


Рис. Схема проведения пиролиза: 1 — навеска вещества, 2 — электроды, 3 — возогнанный фосфор.

На рисунке показана схема проведения пиролиза. Анализируемое вещество помещается в слой углерода на дно кварцевой пробирки, реактор герметично закрывается. При этом газ-носитель по байпасной линии поступает на хроматографическую часть прибора. Пиролиз проводится путем медленного продвижения электродов (1150°) в сторону навески. В процессе проведения пиролиза образующийся фосфор в виду своей летучести возгоняется на холодную часть пробирки. Конденсации фосфора способствует и охлаждение (сжатым воздухом) места стыка пробирки с металлическим корпусом реактора, что исключает возможность дезактивации контактного слоя (углерода). После окончания пиролиза (8—10 мин) газообразные продукты элюируются из реактора на хроматографическую колонку и детектор. Измерение окиси углерода проводилось по высоте пика. Константы прибора устанавливались по лауриновой кислоте. Расчет результатов анализа на кислород в веществах проводился методом сравнения со стандартным веществом при измерении высоты пика (мм) окиси углерода по хроматограмме. В начале рабочего дня (после проверки готовности прибора к работе) анализировали две навески стандартного вещества и определяли константу прибора (K) по формуле

$$K = \frac{B \cdot A}{h \cdot 100}$$

где B — содержание кислорода в стандартном веществе, %; a — навеска вещества, мг; h — высота пика, мм.

Как видно из формулы, K соответствует количеству окиси углерода, приходящемуся на 1 мм высоты, т. е. отражает чувствительность прибора.

Содержание кислорода ($X, \%$) в анализируемом веществе рассчитывалось по формуле

$$X = \frac{K_{\text{ср}} \cdot h}{a} \cdot 100$$

Для анализа с точностью $\pm 0,2\%$ абс. необходимо, чтобы K прибора отличались не более, чем на 2 единицы третьего численного знака. Как видно из результатов, приведенных в табл. 1, K прибора, установленные по лауриновой и диметилфосфиновой кислоте, совпадают, что может служить прямым доказательством полного удаления фосфора из зоны пиролиза.

Таблица 1

Определение K прибора по лауриновой ($O=15,98\%$) и диметилфосфиновой кислотам ($O=34,05\%$)

Вещество	Навеска, мг	K прибора	K среднее
Лауриновая кислота $C_{12}H_{24}O_2$	0,785	0,0003482	0,0003491
	0,905	0,0003500	
	0,325	0,0003486	
	0,509	0,0003494	0,0003490
	0,615	0,0003476	
	0,671	0,0003500	
Диметилфосфиновая кислота C_2H_7OP	0,705	0,0003468	0,0003480
	0,730	0,0003492	
	0,544	0,0003448	0,0003456
	0,389	0,0003464	
	0,841	0,0003479	0,0003458
	0,413	0,0003479	

В табл. 2 приведены результаты анализа некоторых из проанализированных нами веществ. Как видим, результаты анализа совпадают с вычисленными в пределах $\pm 0,2\%$ абс., независимо от содержания фосфора в веществе. Стандартное отклонение, рассчитанное в результате анализа 10 навесок диметилфосфиновой кислоты ($O=34,05\%$) при $\bar{X}=34,04$, равно 0,0358. Время анализа 15—20 мин. Расход вещества на анализ от 1 до 0,300 мг.

На основании проведенного эксперимента очевидно, что при определении кислорода в фосфорорганических веществах оптимальным условием является статический режим в реакторе пробирочного типа.

Пиролиз в статическом режиме имеет еще то преимущество перед пиролизом в динамическом режиме, что контакт органического вещества с деструктурирующим агентом увеличивается во много раз, а время проведения анализа сокращается.

Таблица 2

Определение кислорода в фосфорорганических веществах

Вещество	Навеска, мг	Кислород, абс. %		Ошибка
		вычислено	найдено	
Пикрат эфира аминоксилфосфиявой кислоты $C_{20}H_4N_8P_2O_{20}$	1,621 1,526	38,35	38,27 38,42	-0,08 +0,07
3-Фенилкарбэтоксиметилфосфорилит $C_{22}H_{21}O_2P$	0,625 0,657		9,19	9,31 9,25
Дифенилфосфиновая кислота $C_{12}H_{11}O_2P$	1,371 1,526	14,66	14,64 14,58	-0,02 -0,08
Винилфенилфосфиновая кислота $C_8H_9O_2P$	1,252 1,075		19,03	19,16 18,98
Диметилфосфиновая кислота $C_2H_7O_2P$	1,705 1,698	34,05	33,98 34,10	-0,07 +0,05
n-Трибутилфосфат $C_{12}H_{27}O_4P$	1,987 2,006		24,03	24,20 23,94
Этиловый эфир диэтиламинилглицинфосфиявой кислоты $C_8H_{16}N_2O_3P$	2,375 2,625	20,59	20,82 20,47	+0,23 -0,12
Диэтиловый эфир (N-метилсульфонил)-амидофосфорной кислоты $C_2H_4O_2SPN$	2,062 2,254		34,60	34,88 34,58
Ди-n-бромфенилфосфиновая кислота $C_{12}H_2Br_2O_4P$	1,452 1,425	15,68	15,69 15,45	+0,01 -0,23
Динитрофенилфосфиновая кислота $C_{12}H_8N_2O_8P$	1,565 1,503		37,63	37,79 37,53
Диалкиламмониевая соль дифенилфосфиновой кислоты $C_{10}H_{16}O_2NP$	1,462 1,472	14,31	14,52 14,25	+0,21 -0,06
бис-Динизопропилтиофосфондисульфид $C_{12}H_{20}S_4P_2$	1,487 1,502		15,01	14,89 15,09
Фосфотаноламин $C_2H_5O_2NP$	1,889 1,493	45,39	45,40 45,29	+0,01 -0,15
Трифенилфосфат $(C_6H_5O)_2PO$	1,341 1,330		19,61	19,80 19,48
o-Фосфотреонин $C_4H_{10}O_6NP$	1,614 1,434	48,25	48,18 48,31	-0,07 +0,06

ԹԹՎԱՄԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՖՈՍՖՈՐՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՒՄ

Մ. Ն. ՉՈՒՄԱՋԵՆԿՈ և Գ. Ց. ՎԱՐԴԵՐԵՍՅԱՆ

Մշակված է ֆոսֆորօրգանական միացություններում թթվածնի որոշման գազ-քրոմատոգրաֆիկ մեթոդ, ստատիկ պայմաններում ածխածնի շերտում պիրոլիզի միջոցով: Ցույց է տրված, որ ֆոսֆորօրգանական միացությունների պիրոլիզի ժամանակ, էլեմենտար ֆոսֆորի հեռացման շնորհիվ ստեղծվում են պայմաններ, թթվածին պարունակող միացություններին (CO_2 , H_2O) ամբողջությամբ վերածվելու ածխածնի օքսիդի (CO): Մշակված է ֆոսֆոր-

օրգանական միացություններում ֆոսֆատների որոշման միկրոանալիզի մեթոդի Մեթոդի բացարձակ ճշտությունը $\pm 0,2\%$ է, անալիզի տևողությունը 20 րոպե է:

DETERMINATION OF OXYGEN IN ORGANIC COMPOUNDS CONTAINING PHOSPHORUS

M. N. CHOUMACHENKO and G. Ts. VARTERESSIAN

A gas chromatographical method has been worked out for the determination of oxygen in organic compounds which contain phosphorous by subjecting the sample to pyrolysis on a carbon film under static conditions. The duration of the experiment is 20 minutes with an absolute error of $\pm 0,2\%$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Z. *Unterzaucher*, Anal. Chem. Acta, **77**, 584 (1952).
2. F. *Ehrenberger*, S. *Gorbach*, W. *Mann*, Z. anal. chem., **168**, 242 (1963).
3. B. *Holt*, Anal. Chem., **37**, 771 (1965).
4. М. Н. Чумаченко, Г. Ц. Вардересян, М. В. Егорушкина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, стр. 1346.
5. М. Н. Чумаченко, Г. Ц. Вардересян, Тезисы докл. XVIII научно-технич. конф. проф-препод. состава вузов Закавказья, Изд. ЕрПИ, Ереван, 1975, стр. 34.
6. М. Н. Чумаченко, Г. Ц. Вардересян, М. В. Егорушкина, ЖАХ, **31**, 1533 (1976).
7. А. М. Покровский, М. Н. Чумаченко, Зав. лаб., **34**, 414 (1973).