

54  
A 87

Учен

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ имени Н.Д.ЗЕЛИНСКОГО

---

На правах рукописи

Н.Б. ЛЕВИНА

ХРОМАТОКУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД  
ОДНОВРЕМЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕРОДА,  
ВОДОРОДА И АЗОТА В РАЗНООБРАЗНЫХ  
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВАХ

О.72 Органическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва, 1968

74

ск

Работа выполнена в Институте химии природных соединений  
АН СССР

Научный руководитель: канд. хим. наук, ст. научн. сотрудник  
М. Н. ЧУМАЧЕНКО

Официальные оппоненты: докт. хим. наук, профессор  
А. И. БУСЕВ  
канд. хим. наук, ст. научн. сотр.  
Г. Ф. АНИСИМОВА

Ведущее предприятие: Новосибирский институт органической  
химии С.О. АН СССР.

Просим Вас и сотрудников Вашей организации, интересующихся темой диссертации, прислать свои отзывы и принять участие в заседании Ученого совета, посвященном защите этой диссертации.

О дне и времени защиты будет сообщено за 10 дней в газете "Вечерняя Москва", после чего с диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИОХ АН СССР (Москва, Ленинский проспект, 47).

Ориентировочная дата защиты V 1968г.

Дата рассылки реферата 16/IV 1968 г.

Ученый секретарь ИОХ АН СССР  
канд. хим. наук *Г. И. Леви* (Г. И. ЛЕВИ)

Центральная научная  
БИБЛИОТЕКА  
Академии наук Киргизской ССР

54  
A 27

Развитие органического элементного анализа в последнее десятилетие характеризуется настойчивыми попытками создать автоматические методы определения нескольких элементов из одной навески с одновременным уменьшением самой навески. Уже выпускается (США, Англия, Япония) несколько промышленных образцов анализаторов, большая часть которых предназначена для определения практически важнейшей комбинации: углерода, водорода и азота. В этих приборах большей частью используется газохроматографическое окончание анализа.

Одним из трудных вопросов одновременного определения углерода, водорода и азота методом газовой хроматографии является определение воды, образующейся в результате окисления органического вещества. Молекулы воды полярны, и при ее прямом хроматографическом определении наблюдается размывание хроматографической зоны, асимметричность хроматограмм и, отсюда, снижение точности расчета. Кроме того, чувствительность катарометра по отношению к воде сравнительно низка. Разумный путь превращения паров воды в другой легко хроматографируемый продукт обычно осложняется побочными химическими процессами и неизбежно связан с потерями. Следует заметить, что в элементном анализе точность определения водорода в виду его малого атомного веса на порядок ниже точности определения других элементов. Поэтому для правильной интерпретации результатов анализа, особенно высокомолекулярных соединений, необходимо повысить чувствительность и точность определения воды.

Наиболее точным и чувствительным методом определения

воды является кулонометрический метод, основанный на измерении количества воды по количеству электричества, затраченного на ее электролиз. Действительно, если ток электролиза 1 мв, то в одну секунду разлагается 0,1 мкг воды, т.е. легко измеримый ток соответствует трудно измеримому количеству воды. Поэтому нам казалось целесообразным применить кулонометрическое определение воды в сочетании с хроматографическим определением двуокиси углерода и азота.

В настоящей работе для одновременного определения углерода, водорода и азота в разнообразных по составу органических веществах предлагается хроматокюлонометрический метод, в котором определение двуокиси углерода и азота осуществляется методом газовой хроматографии, а вода определяется кулонометрически (по количеству электричества, затраченного на ее электролиз) и хроматографически (по теплопроводности кислорода, образующегося в результате электролиза воды).

Разложение органического вещества проводится в замкнутой системе в слое окиси никеля при 900-950° в атмосфере гелия. М.Н.Чумаченко и И.Е.Пахомовой было показано, что такой способ позволяет количественно перевести органическое вещество состава  $C_xH_yN_zO$  в двуокись углерода, воду и элементарный азот. В настоящей работе исследована возможность одновременного определения  $C, H, N$  в разнообразных органических веществах.

#### Кулонометрический метод определения водорода в органических веществах

Пары воды, образующиеся в результате окисления органического вещества, поглощаются дегидратированной пленкой фосфорной кислоты, расположенной между платиновыми электродами. Эта пленка хорошо поглощает влагу и становится электропроводной. Приложенное к электродам напряжение вызывает электролиз поглощенной воды на кислород и водород. При этом восстанавливаются гигроскопические свойства пленки, а количество затраченного электричества служит мерой поглощенной влаги. Таким образом, масса определяемой воды превращается с помощью кулонометрической ячейки в эквивалентный электрический сигнал.

В предлагаемом нами методе электролиз проводится в стационарных условиях, после полного поглощения паров воды, образующейся в результате окисления органического вещества. Такие условия исключают влияние колебания скорости газ-носителя на результаты кулонометрического измерения. Электролиз поглощенной воды проводится в атмосфере гелия и тем самым возможности для рекомбинации минимальны.

Однако, было установлено, что длительный электролиз в замкнутом объеме все же может привести к завышенным значениям водорода, вследствие возможной рекомбинации накапливающихся продуктов электролиза (кислорода и водорода) в замкнутом объеме.

Этот вывод подтвердился результатами хроматографи-

ческого определения продуктов электролиза, на которые эффект рекомбинации не оказывает влияния, поскольку вторично образующаяся вода снова разлагается на кислород и водород и общее количество продуктов электролиза остается неизменным. Хроматографический контроль кулонометрического метода позволил установить оптимальные условия электролиза, которые, как показано ниже, зависят от параметров ячейки. Электролитическая ячейка является основным элементом прибора для кулонометрического определения воды. Поэтому от ее характеристик во многом зависит успех анализа.

Нами была применена ячейка с внешней намоткой платиновых электродов. Ячейки этого типа оказались более удобными в эксплуатации. Были испытаны несколько вариантов ячеек с различным расстоянием между электродами, различной длиной и диаметром электродов, глубиной нарезки, различной величиной зазора между кожухом и стержнем ячейки, а также различные способы герметизации вывода платиновых электродов. Сравнение ячеек с различной длиной стержня при диаметре 10 мм и зазоре I мм показало, что длина 80 мм при скорости газа-носителя 40-60 мл/мин (время контакта 4-6сек) достаточна для полного поглощения паров воды в исследуемом интервале концентраций.

Электролитическая ячейка была сконструирована так, чтобы обеспечить возможность компактной посылки продуктов электролиза на хроматограф. Полноту поглощения паров влаги в рассматриваемой электролитической ячейке контролировали последовательно присоединенной дополнительной ячейкой при

различных скоростях потока газа. При скорости 40-60 мл/мин в ячейке практически полностью поглощается 1,5 мг воды.

На основании проведенных испытаний установлено, что достаточно быстрая скорость электролиза (3-5 минут при выбранной схеме измерений) обеспечивается при расстоянии между электродами 0,09 мм, диаметре платиновой проволоки 0,18 мм и глубине нарезки 0,08 мм.

На скорость электролиза влияет также толщина пленки фосфорной кислоты и равномерность покрытия. Наилучшее покрытие получается при нанесении 15%-ного раствора пятиоксида фосфора. При этом толщина пленки составляла приблизительно 2 микрона, что определено по количеству фосфорной кислоты фотоколориметрически.

Количество электричества, затраченное на электролиз поглощенной влаги, измеряют либо при изменяющейся либо при постоянной силе тока. Для выбора способа измерения в области определяемых нами количеств влаги было проведено сравнительное изучение хода электролиза для одной и той же навески влаги при указанных способах измерения. Это сравнение показало, что конечная влажность, при которой прекращают отсчет, в случае измерений при постоянной силе тока значительно больше, чем во втором методе. Этим определяется большая погрешность измерения.

При постоянной силе тока для электролиза до такой же степени остатка влаги понадобилось бы либо длительное проведение электролиза при малой силе тока, либо слишком большее напряжение, что по условиям опыта невозможно. Поэтому

оказалось целесообразнее перейти на измерение при изменяющейся силе тока и непосредственно отсчитывать интегратором количество электричества.

Для сокращения времени электролиза силу тока и напряжение желательно иметь максимальными. Однако установлено, что в рассматриваемой ячейке при токе выше 40 ма происходит чрезмерное разогревание электродов, способствующее рекомбинации. Для ограничения силы тока до 36 ма последовательно с ячейкой включали сопротивление. Лучшие результаты были получены при напряжении 75 в, при котором время полного электролиза составляло 10-12 мин. Однако изучение хода кривых электролиза показало, что начиная с некоторого тока (1,5 - 2 ма), все кривые электролиза в координатах  $\int - \tau$  совпадают, и ход кривых электролиза не зависит от величины исходных навесок воды. Это позволило прекратить электролиз при значении тока 1,3 ма, ниже которого ток очень медленно уменьшается во времени.

Таким образом удалось разработать оптимальные условия кулонометрического измерения влаги: напряжение источника питания 75 в, максимальное значение тока электролиза 36 ма, продолжительность электролиза до значения тока 1,3 ма составляет 3-5 мин. Выбранные условия позволили исключить влияние рекомбинационного эффекта.

Применяемая в работе электрическая схема представлена на рис. 1. Электролитическая ячейка включена в цепь постоянного тока последовательно с миллиамперметром, интегратором тока, активным сопротивлением и устройством для автомати-

ческого прекращения электролиза по достижении заданного значения тока в диапазоне 1-2 ма. Цепь подключена к стабилизированному источнику питания напряжением 75 в. Количество электричества, которое протекает по электролитической ячейке в процессе электролиза, измеряется интегратором тока<sup>х/</sup>. Интегратор тока состоит из преобразователя тока в электрические импульсы, частота которых пропорциональна величине преобразуемого тока, и счетчика этих импульсов, показания которого соответствуют интегралу тока по времени. Проведенная калибровка интегратора показала, что отклонение от линейности при преобразовании тока в частоту импульсов в пределах измерения тока от 1 до 40 ма не превышает 0,25 отн.%. В применяемом интеграторе одному миллиграмму электролизованной влаги соответствует приблизительно 75000 импульсов.

Определение водорода проводилось по калибровочному графику, выражающему зависимость числа импульсов интегратора от количества воды, образующейся в результате разложения водородсодержащих органических веществ. Навески органического вещества 1-1,5 мг брались на весах "Бунге" с точностью  $\pm 1$  мкг.

Сочетание газовой хроматографии и кулонометрии для определения водорода в органических веществах.

Включение кулонометрической ячейки в схему хроматографа и проведение электролиза в замкнутом объеме дало возможность

<sup>х/</sup> Интегратор тока разработан в СКБ АНН Ю.С.Ковалевым, А.Торопиным и Ю.И.Новоселовым.

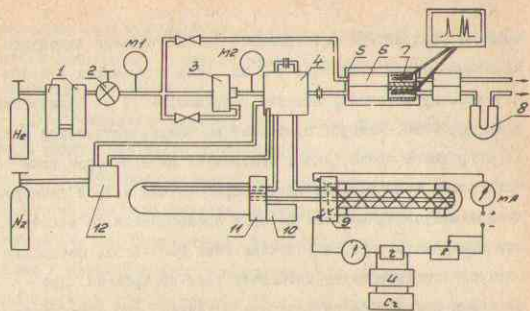


Рис. 1. Схема прибора для одновременного определения углекислого газа, водорода и азота

- I. Система осушки
2. Редуктор
3. Регулятор расхода
4. Пневматический мембранный переключатель потока газа
5. Термостат
6. Хроматографическая колонка
7. Детектор по теплопроводности с регистратором
8. Пениый измеритель скорости потока газа
9. Кулонометрическая ячейка с измерительной схемой
10. Приспособление для внесения навески в атмосфере гелия
11. Реакционная камера
12. Пневматический кран управления

реализовать второй метод определения воды по количественной регистрации на хроматографе продуктов электролиза.

Поскольку в результате электролиза воды образуются кислород и водород, то, в принципе, возможно проводить определение воды хроматографически по кислороду, по водороду или по их сумме. Однако, поскольку наблюдается аномальное изменение пика водорода в потоке гелия, то определение воды по сумме сигналов водорода и кислорода могло привести к неточным результатам, и в проводимых нами опытах подбирались условия для разделения водорода и кислорода.

Кислород и гелий обладают большой разностью теплопроводностей, что дало возможность с достаточной чувствительностью проводить измерение кислорода в потоке гелия.

Разделение кислорода и водорода на колонке, заполненной активированным углем Бау-2, длиной 1 м и диаметром 4 мм, при температуре термостатирования 135° не нарушало разделения двуокси углерода и азота. На регистраторе хроматографа отмечался узкий пик симметричной формы. При строгом соблюдении постоянства условий ширина пика оставалась неизменной и измерение пика кислорода проводилось по высоте. Зависимость высоты пика кислорода от влаги устанавливалась на основании анализа 30 навесок п - нитрофенола и антралиновой кислоты.

Таким образом, применение кулонометрической ячейки в схеме хроматографа позволило собрать всю воду на гигроскопической пленке фосфорной кислоты, провести электролиз воды в замкнутом объеме, измерить количество электричества, затраченное на электролитическое разложение воды, собрать про-

дукты электролиза и компактно послать их на хроматограф.

Кулонометрическое измерение воды является наиболее чувствительным методом, и выбранные условия позволили получить точность определения водорода, сопоставимую с точностью определения углерода и азота. Измерение кислорода по теплопроводности представляет собой второй метод для определения водорода с точностью, хотя и уступающей кулонометрическому определению, но вполне достаточной для серийных (подтверждающих) анализов (0,1 - 0,2%). Результаты определения водорода двумя методами из одной навески органического вещества представлены в табл. I.

Таблица I

Вещество	Навеска, мг	% водорода		
		Вычислено	Найдено	Кулонометрически
2,4,6 - тринитрофенол $C_6H_3N_3O_7$	1,287 1,327	1,32	1,36 1,35	1,44 1,40
Антрахиловая кислота $C_{14}H_8O_2$	1,325 1,041	5,15	5,13 5,18	5,10 5,08
Карбазол $C_{12}H_8N$	1,091 1,052	5,48	5,45 5,42	5,38 5,45
Пентаацетил глюкоза $C_{16}H_{22}O_{11}$	1,100 1,228	5,68	5,65 5,65	5,66 5,63
Бензойная кислота $C_7H_6O_2$	1,341 1,159	4,95	4,97 4,94	4,87 4,82

Хроматокулонометрический метод одновременного определения углерода, водорода и азота в разнообразных органических веществах

При разложении галоидсодержащих органических соединений среди продуктов окисления присутствуют элементарный галоид или галоидоводород. В процессе исследования было установлено, что окись никеля обладает способностью задерживать галоиды. В связи с этим создалась возможность одновременного определения C, H, N в галоидсодержащих веществах без применения специальных мер для поглощения галоидов.

Известно, что анализ фторорганических соединений затруднен высокой термической устойчивостью связи C-F. Кроме того, выделяющиеся агрессивные газы  $F_2$ , HF,  $SiF_4$  препятствуют определению водорода. HF, так же как и вода электролизуется и, к тому же быстро корродирует анод, нарушая тем самым процесс электролиза.

Проведение разложения в слое окиси никеля в замкнутом объеме под избыточным давлением способствует как полному окислению фторорганических веществ, так и удержанию фтора в зоне разложения.

В процессе разложения органических веществ, содержащих серу кроме двуокиси углерода, паров воды и азота, образуются еще и окислы серы. Подобно галоидсодержащим продуктам окислы серы мешают хроматографическому и кулонометрическому определениям и должны быть удалены. Поглотительная способность окиси никеля проверялась нами в условиях опыта, т.е.

в замкнутой системе, в атмосфере гелия при 900-950°C и величине слоя окиси никеля 6 см. Было установлено, что окись никеля является надежным поглотителем и для окислов серы, подобно тому как это имеет место в случае галогенсодержащих органических веществ. Рентгенографическое изучение отработанной окиси никеля указывает на образование в ней твердых растворов новых компонентов.

При термическом разложении фосфорорганических соединений в токе кислорода фосфор окисляется до пятиоксида фосфора. При этом расплавленная масса пятиоксида фосфора обволакивает углеродистые остатки и препятствует их выгоранию. При разложении в слое окислителя в условиях замкнутой системы фосфорорганическое вещество распределяется в слое окислителя, контакт вещества с окислителем увеличивается, что и обеспечивает выгорание угля.

Проведение разложения в замкнутом реакционном объеме позволяет выдержать продукты термического распада органического вещества в тесном и сколь угодно продолжительном контакте до завершения окислительно-восстановительных реакций. Окисление органического вещества осуществляется нами следующим образом. Вначале нагревается слой окислителя. Затем зона нагрева расширяется по направлению ко дну пробирки, т.е. к месту, где расположена навеска в смеси с окислителем. Вследствие проведения разложения в замкнутом объеме исключается возможность самопроизвольного выхода продуктов разложения из реакционной зоны. Как и следовало ожидать, при окислении органических веществ в закрытой кварцевой пробир-

ке не образуется газообразных продуктов неполного окисления, т.е. процесс окисления не прерывается. Это подтвердилось хроматографическим анализом продуктов сжигания. При окислении в замкнутом объеме неполнота окисления может быть всегда проконтролирована повторным нагреванием реакционной камеры. Выяснено, что при продолжительности сжигания 5 мин. повторное окисление оказалось излишним.

На основании проведенных исследований по разложению разнообразных органических веществ, по кулонометрическому определению воды и сочетанию этого метода с методом газовой хроматографии была в основном решена схема СНУ-анализатора и осуществлен макет прибора. Схема прибора приведена на рис. 1. Реакционная камера и кулонометрическая ячейка соединяются с хроматографом при помощи компенсационного мембранного переключателя потока газа. Реакционная камера снабжена устройством для внесения навески в атмосфере гелия. Окисление органического вещества проводится в стационарных условиях (без потока газа-носителя) в перекрытой на время сжигания реакционной системе. По завершении окисления продукты его направляются газом-носителем через электродлитическую ячейку, где задерживаются пары воды, на хроматограф для разделения и измерения. После регистрации азота и двуокиси углерода ячейка перекрывается и проводится электролиз поглощенной воды. По окончании электролиза кислород и водород направляются потоком гелия на хроматограф для разделения и измерения.

Конструкция камеры такова, что при скорости газа-носителя 40 мл/мин достаточно 40 сек. для полного вытеснения азо-



та и двуокиси углерода. В этих условиях реакционная камера, к моменту выхода азота из детектора, более чем восьмикратно продувается газом-носителем.

Одним из условий хроматографического измерения является концентрированная подача определяемого компонента на детектор. Кулонометрическая ячейка, расположенная в непосредственной близости от реакционной камеры, выполняет роль накопителя влаги. Выбранные условия для определения водорода одновременно согласовывались с хроматографическим разделением и измерением двуокиси углерода и азота. Поглощение паров воды и ее электролиз были разделены во времени. Электролиз проводится в замкнутом объеме после регистрации двуокиси углерода и азота. Определение двуокиси углерода и азота осуществляется методом газовой хроматографии, а вода определяется двумя методами: кулонометрически и (или) газовой хроматографией. О количестве водорода в веществе судят как по количеству электричества, затраченного на электролиз воды, так и по теплопроводности детектируемого кислорода.

При этом время выхода на регистраторе составляет для азота 58 сек, двуокиси углерода - 140 сек., и после проведения электролиза для водорода - 37 сек и кислорода - 54 сек. Типичные хроматограммы и кривая хода электролиза приведены на рис. 2. Данные 30 навесок п-нитрофенола и антрахилоновой кислоты математически обработаны методом наименьших квадратов и получены уравнения, выражающие зависимость высоты пика от количества азота, двуокиси углерода и воды, а также уравнение, выражающее зависимость показаний интегратора от

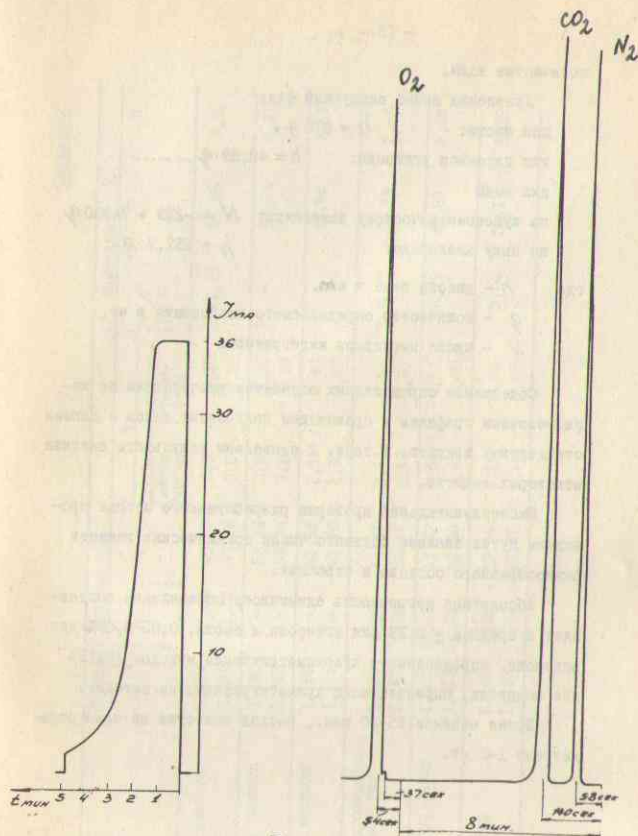


Рис 2

количества воды.

Уравнения имеют следующий вид:

для азота:  $h = 970 q$ ,

для двуокиси углерода:  $h = 48,89 \cdot q$

для воды

по кулонометрическому измерению:  $N = -239 + 74980 q$

по пику кислорода:  $h = 357,7 \cdot q$

где  $h$  - высота пика в ммм.,

$q$  - количество определяемого компонента в мг,

$N$  - число импульсов интегратора.

Содержание определяемых элементов рассчитывали по калибровочным графикам и сравнением полученных пиков с пиками стандартных веществ. В табл. 2 приведены результаты анализа некоторых веществ.

Экспериментальная проверка разработанного метода проведена путем анализа большого числа органических веществ разнообразного состава и строения.

Абсолютная погрешность единичного определения составляет в среднем  $\pm 0,2\%$  для углерода и азота,  $0,03-0,05\%$  для водорода, определяемого кулонометрическим методом,  $\pm 0,15\%$  для водорода, определяемого хроматографическим методом.

Время анализа 15-20 мин., расход вещества на одно определение 1-2 мг.

Таблица 2

Вещество	Навеска, мг	Найдено %		Вычислено %	
		N	C	N	C
Пикриловоая кислота $C_{10}H_6O_5$	1,374	21,09	45,67	3,10	21,21
	1,217	21,18	45,28	3,02	45,46
Хлороанноная кислота $C_7H_5O_2$	1,140	-	53,86	3,20	-
	1,028	-	53,78	3,20	53,68
Бромбензойная кислота $C_7H_5O_2Br$	1,168	-	41,58	2,40	-
	1,115	-	41,70	2,37	41,83
Амид $\alpha$ -гидроперфтор- изомасляной кислоты $C_7H_7NO$	1,087	5,27	44,41	2,61	5,17
	1,147	5,39	44,44	2,58	44,28
п-аминобензолсульфамид $C_6H_7N_2SO_2$	1,097	16,21	41,92	4,64	16,27
	1,019	16,09	42,00	4,61	41,85
0 - фосфотреонин $C_4H_8O_4N$	1,065	6,98	23,94	5,15	7,04
	1,123	7,23	23,87	5,13	24,13
					4,89

Основные результаты диссертации изложены в следующих сообщениях:

1. М.Н.Чумаченко, Н.А.Хабарова, Н.Б.Левина, Н.Н.Алексеева  
Газовая хроматография и сочетание газовой хроматографии с кулонометрией и кондуктометрией в органическом элементном микроанализе. Совещание по физическим и физико-химическим методам анализа органических соединений, тезисы докладов, М., 1967, стр. 72.
2. М.Н.Чумаченко, И.Е.Пахомова, Н.Б.Левина, Способ хроматографического определения углерода, водорода и азота в органических соединениях, авт. свид. № II0234I/26-25, Изобретения. Промышл. образцы. Товарные знаки, 2I, 1967.
3. М.Н.Чумаченко, Н.Б.Левина, Хроматокулонометрический метод одновременного определения углерода, водорода и азота в разнообразных орг. соедин. Доклады АН СССР, 180, № 4, 1968г. в печати.
4. М.Н.Чумаченко, Н.Б.Левина, Сочетание газовой хроматографии и кулонометрии для определения водорода в орг. соединениях. Ж.аналит. химия, 23, № 7, 1968, в печати.

Материалы диссертации доложены на совещании по физическим и физико-химическим методам анализа органических соединений, Москва, 1967 г. (см. выше).

## ВЫВОДЫ

1. Разработан хроматокулонометрический метод одновременного определения углерода, водорода и азота в разнообразных органических веществах.

2. Предложенные условия электролиза, кулонометрическая ячейка и электрическая схема измерений позволили повысить точность определения водорода и сделать ее сопоставимой с точностью определения углерода и азота.

3. Разработан хроматографический метод определения водорода по кислороду, образующемуся при электролизе воды.

4. Установлено, что при разложении галоид-, серу-, фосфоросодержащих органических веществ в условиях замкнутой системы в атмосфере гелия при 900-950° окись никеля является эффективным окислителем, обеспечивающим окисление органического вещества до двуокси углерода, воды и элементарного азота.

5. Установлено, что окись никеля является поглотителем галоид-, серу-, фосфорсодержащих продуктов окисления органических веществ, что позволило проводить одновременное определение углерода, водорода и азота в веществах различного состава без применения специальных поглотителей.

6. Создан макет хроматокулонометрического СМН-анализатора. Макет передан для конструкторских разработок в СКБ АНН.

Т-06161 10 апреля 1968 г. Зак. № 91, тир. 200

Ротапринтная ЦЭЧМ