

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-7-16-20

УДК (UDC) 543.258:546.13:543.551.4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИЗКИХ СОДЕРЖАНИЙ ХЛОРА В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ И ПОЛИМЕРАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗАТОРА «ЭКСПЕРТ-006»

© Динара Хасановна Китаева, Анастасия Георгиевна Буяновская, Ольга Александровна Левинская, Сергей Леонидович Дзвонковский

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия; e-mail: margaret@ineos.ac.ru

Статья поступила 26 февраля 2018 г.

В практике элементного микроанализа для определения хлора в органических веществах широко используют метод визуального меркуриметрического титрования хлорид-ионов в растворах, полученных после минерализации веществ сжиганием в колбе с кислородом. Однако при содержании хлора менее 0,5 % меркуриметрический метод не обеспечивает достаточной точности, и предпочтительным оказывается более чувствительный метод кулонометрического титрования хлора электрогенерированными ионами серебра. В настоящей работе изучены возможности определения микрограммовых содержаний хлорид-ионов в растворах с помощью цифрового кулонометрического анализатора «Эксперт-006», производства ООО «Эконикс-Эксперт» (Москва), дополненного электролитической ячейкой с серебряными электродами. Проведено испытание работы кулонометра в разных режимах, найдены оптимальные электрохимические параметры титрования хлорид-ионов и разработана кулонометрическая методика, которая в сочетании с предварительным сжиганием анализируемых веществ в колбе с кислородом позволяет определять остаточный хлор в органических матрицах на уровне 0,1 – 0,5 %. Предложенная методика была применена для определения остаточного хлора в ряде полимеров. Для найденных содержаний хлора от 0,16 до 0,28 % относительная погрешность определения не превышала 5 %.

Ключевые слова: кулонометр «Эксперт-006»; кулонометрическое титрование; электролитическая ячейка с серебряными электродами; остаточный хлор; органические соединения; полимеры; погрешности определения.

DETERMINATION OF LOW CHLORINE CONTENT IN ORGANIC COMPOUNDS AND POLYMERS USING AN “EXPERT-006” COULOMETER

© Dinara Kh. Kitaeva, Anastasiya G. Buyanovskaya, Olga A. Levinskaya, Sergey L. Dzvonkovski

A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences (INEOS RAS), Moscow, Russia; e-mail: margaret@ineos.ac.ru

Submitted February 26, 2018.

A method of visual mercurimetric titration of chloride ions is widely used in elemental microanalysis for determination of chlorine content in organic substances after their combustion in an oxygen-filled flask. However, when chlorine content is less than 0.5%, the mercurimetric method fails to provide essential accuracy, and a more sensitive method of chlorine coulometric titration by electrogenerated silver ions appeared favorable. We consider a possibility of determining the microgram content of chloride-ions in solutions using a digital coulometric analyzer (“Expert-006” produced by “Econics-Expert” (Moscow)) supplemented with an electrolytic cell with silver electrodes. The coulometer was tested in different operation modes to select the optimal electrochemical parameters of ion chloride titration and develop a technique for coulometric determination of chloride ions which in combination with the preliminary burning of the analyzed substances in an oxygen-filled flask provides determination of the residual chlorine in organic matrices at a level of 0.1 – 0.5%. The proposed technique was used to determine the residual chlorine in a number of polymers. The relative error did not exceed 5% at chlorine concentrations of 0.16 – 0.28%.

Keywords: coulometer “Expert-006”; electrolytic cell with silver electrodes; coulometric titration; residual chlorine; organic compounds; polymers; errors of determination.

Задачи определения низких содержаний хлора на уровне 0,1 – 1 % встречаются в процессе контроля остаточных примесей хлора при производстве высокочистых веществ медицинского назначения, материалов для электроники, а также в элементном анализе органических соединений и полимеров.

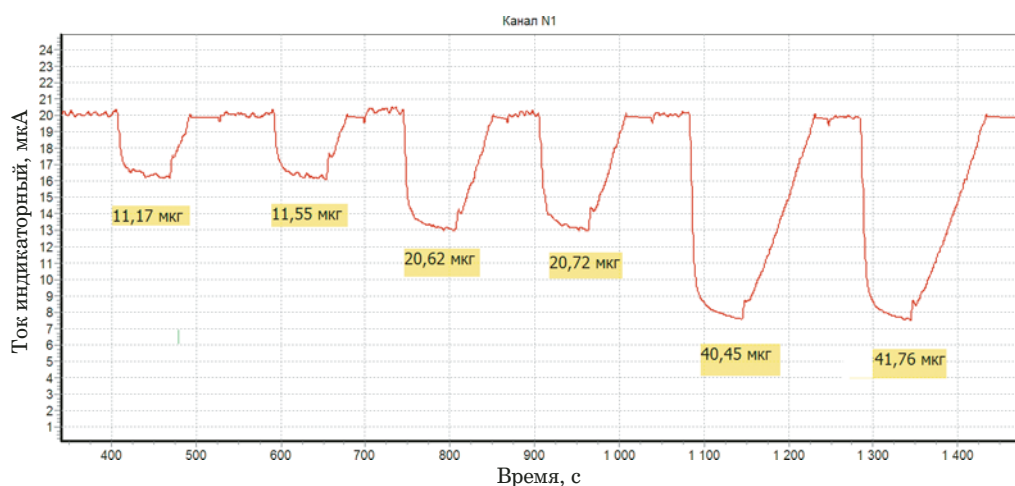
В практике лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН пробы, содержащие хлорид-ионы, получают сжиганием по методу Шенигера веществ, поступающих для анализа на содержание в них хлора. Содержание хлорид-ионов в поглотительном растворе определяют методом меркуриметрического титрования с визуальным определением конечной точки титрования (КТТ) по индикатору дифенилкарбазону [1]. Однако при содержании хлора менее 0,5 % точное визуальное определение КТТ затруднено, в этих случаях предпочтительным оказывается более чувствительный метод кулонометрического титрования хлора электрогенерированными ионами серебра [1, 2]. Методы кулонометрии отличается высокая точность определения, отсутствует необходимость приготовления стандартных растворов и предварительной градуировки по стандартным образцам [2 – 4].

Ранее в лаборатории были разработаны методы определения следовых содержаний хлора в полимерах с использованием кулонометров ЛПК-1 [5] и ОН-404 («Раделкис») [6], однако к настоящему времени эти приборы выработали свой ресурс. В представленной работе изучена возможность использования в этих целях современного цифрового кулонометра «Эксперт-006» производства ООО «Эконикс-Эксперт» (Москва). Встроенный микропроцессор позволяет автоматически рассчитывать содержание хлорид-ионов в растворе с выводом результатов на дисплей.

Программное обеспечение позволяет наблюдать за процессом титрования и фиксировать измеряемые величины в виде таблиц и графиков. Была поставлена задача изучить возможности прибора при титровании хлорид-ионов и разработать методику титрования микрограммовых содержаний хлора.

Разложение проб по Шенигеру выполняли по методике [1]. Навеску 60 – 100 мг сжигали на платиновой спирали над поглотительным раствором в колбе объемом 700 мл, наполненной кислородом. После охлаждения растворы, предназначенные для кулонометрического титрования, переносили в мерные колбы на 25 мл.

Хлорид-ионы титровали электрогенерированными ионами серебра при постоянном токе с биамперометрической индикацией КТТ. Работали с электролитической ячейкой, в которой 2 генераторных и 2 индикаторных электрода представляют собой отрезки серебряной проволоки длиной 70 мм и диаметром 1 мм, погруженные в стакан с фоновым раствором объемом 50 мл. Раствор перемешивали с помощью магнитной мешалки. Кулонометр позволяет работать в широком диапазоне по току и напряжению. При варьировании тока, напряжения и других параметров с использованием раствора KCl, содержащего 35,45 мкг/мл хлора, в качестве стандартного была проведена сравнительная оценка работы прибора в различных режимах. Для общего содержания хлора в ячейке в интервале 15 – 20 мкг, при котором достаточно хорошая воспроизводимость результатов измерений достигается при наименьшем расходе серебра, был найден оптимальный режим: напряжение — 100 мВ, ток генераторный — 1,273 мА, ток индикаторный — 20 мкА, время перемешивания — 30 – 90 с.



Кривые кулонометрического титрования проб с различным содержанием хлорид-ионов

Введено $\text{Cl}^-, m,$ мкг	Найдено $\text{Cl}^-, m_i,$ мкг	Отклонение от введенного, $m_i - m,$ мкг	Найдено $\text{Cl}^-, m_{\text{ср}},$ мкг	Отклонение от введенного $ m_{\text{ср}} - m ,$ мкг	Стандартное отклонение, $S_{\text{абс}},$ мкг	Относительное стандартное отклонение, $S_{\text{отн}}, \%$	Доверительный интервал [7], $\delta,$ мкг ($n = 7;$ $P = 0,95$)	$\delta_{\text{отн}}, \%$ ($n = 7;$ $P = 0,95$)
17,73	17,68	-0,05	17,55	0,18	0,25	1,4	$\pm 0,23$	1,3
	17,86	+0,13						
	17,16	-0,57						
	17,68	-0,05						
	17,30	-0,43						
	17,72	-0,01						
	17,44	-0,29						
7,09	6,73	-0,36	6,98	0,11	0,22	3,2	$\pm 0,20$	2,9
	7,11	+0,02						
	7,25	+0,16						
	6,87	-0,22						
	6,83	-0,26						
	7,25	+0,16						
	6,83	-0,26						

рое составило 0,035 % (из навески 100 мг при аликвоте 5,0 мл). В соответствии с этим в случае ограниченного количества вещества минимально определяемое содержание хлора из навески 10 мг при использовании аликвот 5,0 мл составляет 0,35 %.

Для определения низких содержаний хлора (0,15 – 0,5 %) проанализировали искусственные смеси, состоящие из 100 мг сахарозы с добавками эталонного вещества — динитрохлорбензола (ДНХБ, Cl = 17,5 %), содержащих 0,5, 0,25 и 0,15 % хлора (табл. 3).

Из данных, представленных в таблице, следует, что абсолютное отклонение полученных содержаний хлора от вычисленных значений не превышало 0,01 %. Относительное стандартное отклонение в указанной области концентраций составляет 1,6 – 4 %, а относительная погрешность — не более 4,4 %.

Кулонометрическому определению хлора мешает присутствие в органических матрицах брома, йода, ртути и металлов платиновой группы [1].

Предложенная методика была применена для определения менее 0,3 % хлора из навесок 60 – 100 мг в ряде полимеров, синтезированных в ИНЭОС РАН, когда визуальное меркуриметрическое титрование невозможно (табл. 4). Для веществ № 1 – 5 сжиганием по Шенигеру го-

Таблица 2. Рассчитанные значения массы навесок (M) и объема аликвот (v), содержащих массу хлора $m = 15 - 20$ мкг при кулонометрическом титровании в зависимости от содержания хлора в исследуемых веществах ($V = 25$ мл)

Предполагаемое содержание Cl, %	V , мл	M , мг
0,1	5,0	75 – 100
0,2	5,0	37 – 50
	2,5	75 – 100
0,3	5,0	25 – 33
	2,5	50 – 67
0,4	5,0	19 – 25
	2,5	38 – 50
0,5	5,0	15 – 20
	2,5	30 – 40

Таблица 3. Результаты кулонометрического определения хлора в искусственных смесях сахароза — динитрохлорбензол

Массовая доля Cl в смеси, %		Отклонение от расчетного, %	$S_{\text{отн}}$, %	δ , % ($P = 0,95$)	$\delta_{\text{отн}}$, % ($P = 0,95$)	Число повторных измерений n
Рассчитано	Найдено					
0,484	0,487	0,003	2,8	$\pm 0,011$	2,1	8
0,489	0,486	0,003	2,4	$\pm 0,009$	1,9	9
0,257	0,256	0,001	1,6	$\pm 0,004$	1,6	6
0,258	0,258	0	3,1	$\pm 0,009$	3,5	5
0,144	0,135	0,009	4,0	$\pm 0,006$	4,4	6
0,154	0,147	0,007	3,1	$\pm 0,004$	2,7	8

Таблица 4. Результаты определения хлора в полифениленсульфидах (№ 1 – 6) и полисилоксанах (№ 7 – 8)

Номер определения	Шифр	Навеска, мг	$m_{\text{ср}}$, мкг Cl в ячейке	Cl, %, в навеске ($P = 0,95$)	$S_{\text{отн}}$, %	$\delta_{\text{отн}}$, % ($P = 0,95$)	Число повторных измерений, n
1	B3001	62,374	17,39	$0,281 \pm 0,009$	3,9	3,2	8
		75,261	19,88	$0,264 \pm 0,008$	3,6	3,0	8
2	P4	98,629	19,33	$0,245 \pm 0,009$	4,2	3,7	8
		94,717	18,59	$0,245 \pm 0,009$	2,3	3,7	4
3	2588	85,791	16,08	$0,234 \pm 0,007$	3,1	3,0	7
		101,951	22,15	$0,220 \pm 0,009$	4,7	4,1	8
4	133	74,137	13,42	$0,181 \pm 0,007$	3,5	3,9	6
		64,370	11,64	$0,181 \pm 0,009$	3,1	5,0	4
5	FP1	91,142	16,54	$0,181 \pm 0,007$	3,3	3,9	5
		90,631	15,53	$0,171 \pm 0,005$	1,2	2,9	3
6	123	81,623	13,32	$0,163 \pm 0,008$	3,1	4,9	4
7	GP-93-3	75,895	8,50	$0,112 \pm 0,009$	7,3	8,2	6
8	GP-129-2	88,706	7,08	$0,040 \pm 0,003$	6,3	7,5	5

Таблица 5. Результаты определения хлора в полимерах на основе сверхсшитого полистирола (№ 1 – 4) и в полидисульфиде пирокатехина (№ 5) двумя методами

Номер образца	Шифр	Найдено Cl, %	
		меркуриметрия	кулонометрия
1	PSA 13	6,43	6,43
		6,60	
2	PSA 12	3,07	2,83
		3,02	
3	П-200/142	1,10	0,85
		0,92	0,92
4	П-200/142 S	0,88	0,91
		0,85	0,90
5	ПДП	1,46	1,35
		1,53	1,31

товили по две пробы, для веществ № 6 – 8 вследствие их ограниченного количества — по одной пробе.

Из данных таблицы следует, что относительное стандартное отклонение для большинства соединений находится в диапазоне 1,2 – 4,7 %, относительная погрешность не превышает 5 % при содержаниях хлора выше 0,16 % (титруемая масса хлора в ячейке выше 11 мкг). При содержаниях хлора ниже 0,11 % (масса хлора в ячейке — 7 – 8 мкг) $S_{\text{отн}}$ возрастало до 7 %, $\delta_{\text{отн}}$ — до 8 %.

Полученные данные по содержанию хлора в полимерах были использованы для контроля процессов удаления остаточного хлора, а также для расчета среднечисловой молекулярной массы полимеров по концевым атомам хлора.

При более высоких содержаниях хлора в образцах полимеров (1 – 7 %) проведено сравнение результатов, полученных по разработанной методике, с результатами визуального меркуриметрического титрования. Относительное расхождение между данными, полученными двумя методами, не превышало 0,3 % хлора (табл. 5), что подтверждает правильность предложенной кулонометрической методики.

Таким образом, проведено испытание работы кулонометра «Эксперт-006» в разных режимах и

найлены оптимальные электрохимические параметры титрования хлорид-ионов.

Разработана методика титрования хлорид-ионов применительно к кулонометру «Эксперт-006», позволяющая определять содержание остаточного хлора в органических матрицах на уровне 0,15 – 0,5 % с относительной погрешностью, не превышающей 5 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Методы количественного органического элементного микроанализа / Под ред. Н. Э. Гельма. — М.: Химия, 1987. — 293 с.
2. Зозуля А. П. Кулонометрический анализ. — Л.: Химия, 1968. — 160 с.
3. Будников Г. К., Майстренко В. Н., Васелев М. Я. Основы современного электрохимического анализа. — М.: Мир, 2003. — 592 с.
4. Будников Г. К., Широкова В. И. Развитие электроанализа в СССР и России: кулонометрические методы / Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70. № 1. С. 92 – 98.
5. Ларина Н. И., Терентьева Е. А., Левинская О. А. Кулонометрическое полумикроопределение следовых содержаний хлора в полимерах / Журн. аналит. химии. 1986. Т. 41. № 3. С. 561 – 563.
6. Ларина Н. И., Терентьева Е. А., Левинская О. А. Полумикроопределение хлора в органических соединениях после их разложения в колбе с кислородом / Журн. аналит. химии. Краткие сообщения. 1988. Т. 43. № 11. С. 2103 – 2105.
7. Гармаш А. В., Сорокина Н. М. Метрологические основы аналитической химии. — М.: Изд. МГУ, 2012. — 47 с.

REFERENCES

1. Methods of quantitative organic elemental microanalysis / N. É. Gel'm (ed.). — Moscow: Khimiya, 1987. — 293 p. [in Russian].
2. Zozulya A. P. Coulometric analysis. — Leningrad: Khimiya, 1968. — 160 p. [in Russian].
3. Budnikov G. K., Maistrenko V. N., Vyaselev M. Ya. The fundamentals of modern electrochemical analysis. — Moscow: Mir, 2003. — 592 p. [in Russian].
4. Budnikov G. K., Shirokova V. I. Development of electroanalysis in the USSR and Russia. Coulometric methods / Zh. Analit. Khim. 2015. Vol. 70. N 1. P. 92 – 98 [in Russian].
5. Larina N. I., Terent'eva E. A., Levinskaya O. A. Coulometric semi-microdetection of trace chlorine content in the polymers / Zh. Analit. Khim. 1986. Vol. 41. N 3. P. 561 – 563 [in Russian].
6. Larina N. I., Terent'eva E. A., Levinskaya O. A. Semi-microdetection of chlorine in organic compounds after their decomposition in the flask with oxygen / Zh. Analit. Khim. Kr. Soobshch. 1988. Vol. 43. N 11. P. 2103 – 2105 [in Russian].
7. Garmash A. V., Sorokina N. M. Metrological fundamentals of analytical chemistry. — Moscow: Izd. MGU, 2012. — 47 p. [in Russian].