

Современные методы количественного органического микроанализа

Лаборатория микроанализа

Термосистема FP 900 (Mettler Toledo).



Термосистема FP 900, используемая для определения точки плавления, включает в себя центральный процессор FP 90 и измерительную ячейку FP 81. FP90 процессор имеет цифровой дисплей и клавиатуру, программирует, контролирует, вычисляет данные от измерительной ячейки и представляет их на дисплее.

Вещества помещают в капилляр на высоту 4-6 мм. Стеклянные капилляры: диаметр = 1,3-1,5 мм, длина = 80-90 мм.

Вес образца 1-3 мг.

Скорость нагревания обычно 1°C /мин, для большей точности – 0,2°C/мин; для разлагающихся веществ - 5°C/мин; для ориентировочного определения, перед точным, может быть -10°C/мин. Максимальная температура – 375°C.

Воспроизводимость измерения температуры, установленная по стандартному веществу, $\pm 0,1^\circ\text{C}$.



Схема ячейки FP 81

- Температура измерительной ячейки измеряется точным сенсором. FP 81 ячейка детектирует термо-оптические изменения, происходящие с веществом при нагревании. Вещество помещают в стеклянный капилляр, ставят его на дно измерительной ячейки и нагревают с определенной скоростью (можно проводить измерения, поместив образец в три капилляра). На дне ячейки имеется световой источник (лампа) со световой трубкой, через которую освещаются вставленные в капиллярах образцы. Три фотосенсора, находящиеся на внешней стенке ячейки, непрерывно измеряют интенсивность света, проходящего через образцы, превращают его в электрический сигнал.

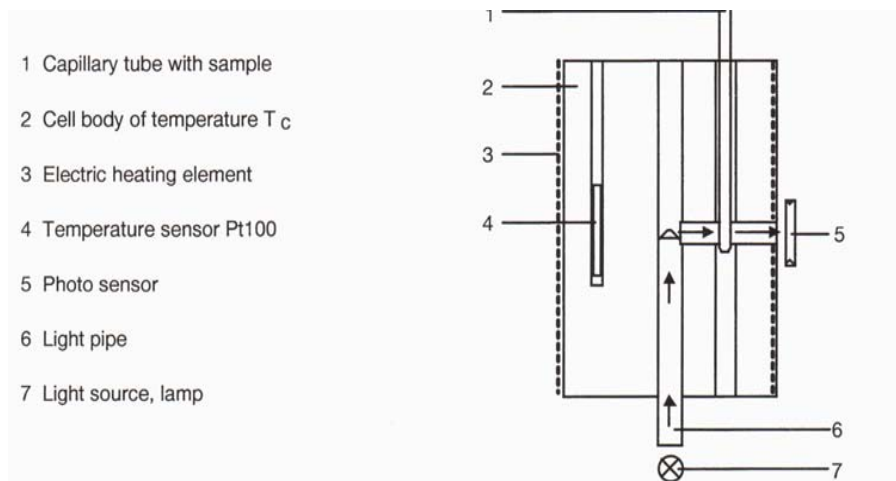


Fig. 3-3 Schematic cross-section through the FP81 measuring cell, at a melting point determination

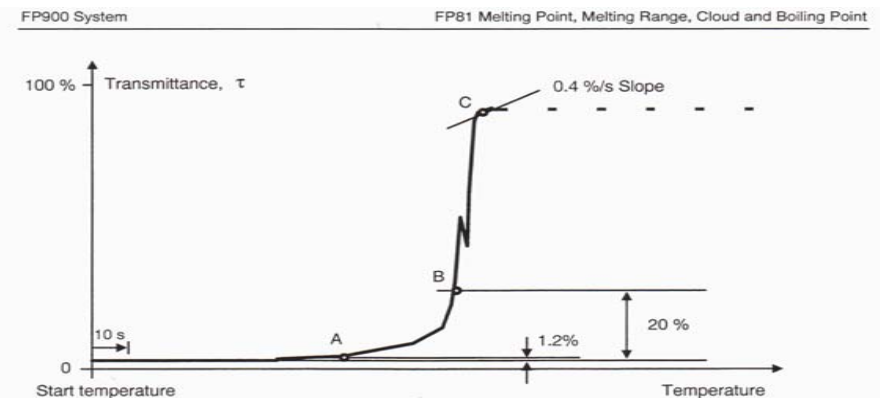


Fig. 3-4 The transmittance curve of a melting substance. A to C corresponds to the melting range, B to the melting point. Point A corresponds to the temperature at which the transmittance exceeds the initial value (mean value during the first 10 s of measurement) by 1.2%. Point B is 20% above the initial value. At point C the slope of the transmittance curve decreases below 0.4%/s.

Элементный анализ.

Основным методом для определения состава является элементный анализ, который дает информацию о количественном содержании С, Н, N, O, Cl, Br, I, F, S, Р, металлов в органических веществах.

Принцип методик элементного анализа состоит в высокотемпературной (900-1100°C) окислительной или восстановительной деструкции вещества с получением элемента в удобной для определения единой форме. Конечное определение осуществляют наиболее точными, воспроизводимыми, быстрыми аналитическими методами: весовыми, титриметрическими, потенциометрическими, спектрофотометрическими и т. д.

В элементном анализе применяют микрометоды, в которых навески образца составляют 2-6 мг, поэтому используют весы, работающие с точностью $\pm 0,1$ мкг (Mettler-Toledo AT 20, Sartorius) и аналитические весы.

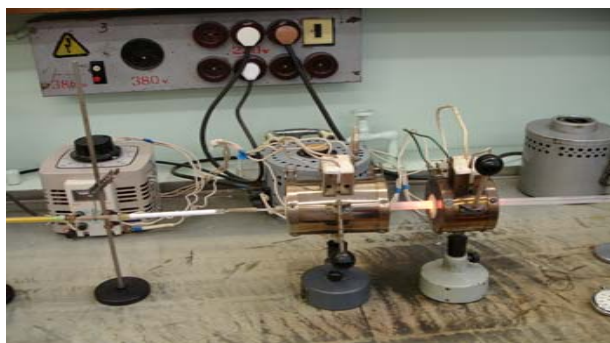
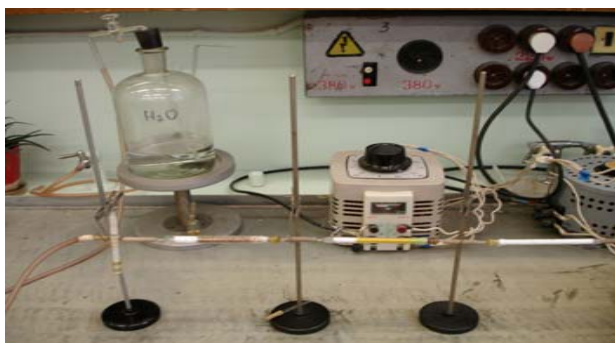


Классический гравиметрический метод определения углерода и водорода.

Установка для определения углерода и водорода



Навески 3-6 мг. Время анализа – 30-45 мин. Сжигание в токе газообразного кислорода. Температура сжигания 900-950°C. Скорость кислорода 25 мл/мин. Доокисление и поглощение мешающих веществ – при 700-750°C в конце трубки – ZrO_2 - MgO - Ag_2WO_4 – 12 см. Удаление оксидов азота – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в конц. H_2SO_4 , нанесенный на силикагель, при комнатной температуре. Поглощение CO_2 - аскаритом (щелочь, нанесенная на асбест), H_2O – ангидроном (перхлорат магния безводный).



Автоматические элементные анализаторы для
определения CHN, CHNS (Carlo Erba, Hewlett Packard,
Euro EA 3000).



CHN-анализатор Hewlett Packard

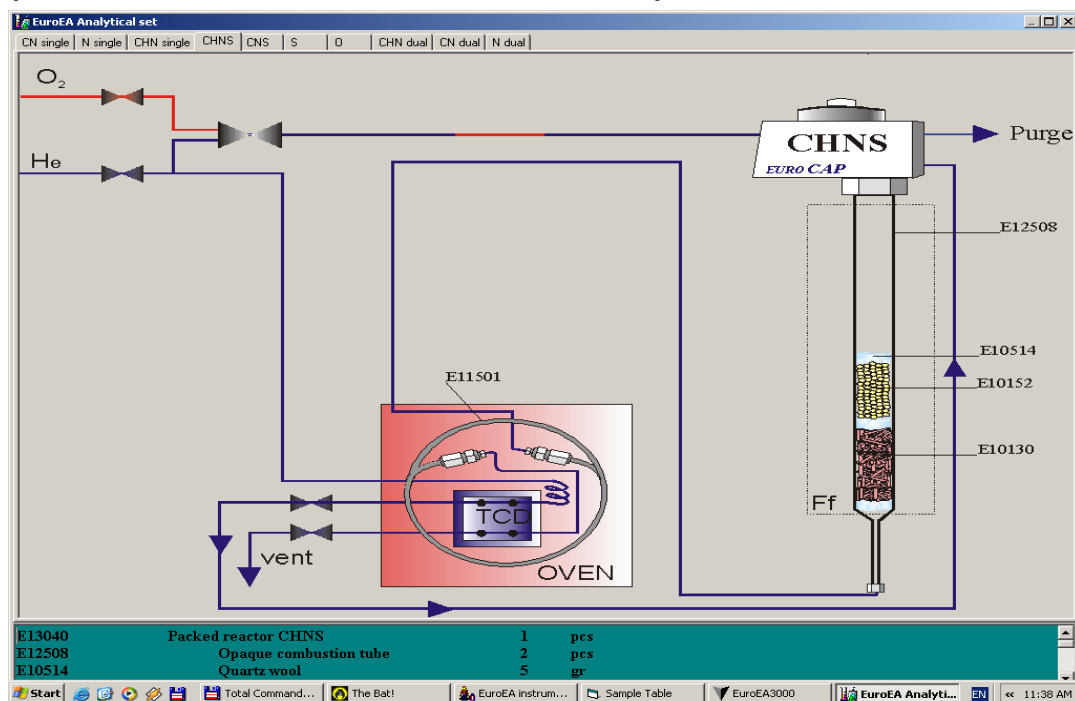


CHN-анализатор Carlo Erba



CHNS-анализатор EURO EA3000

- В элементных анализаторах навеска вещества порядка 1мг сжигается в статической или динамической системе при температуре 1000-1100°C в окислительной среде (окисдно-каталитические композиции, добавка газообразного кислорода) в атмосфере гелия. Полное сгорание вещества и удаление мешающих продуктов осуществляется благодаря применению таких окисдно-каталитических компонентов как Cr_2O_3 , WO_3 , PbO_2 , MnO_2 , MgO , ZrO_2 , Ag_2WO_4 , $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$. Получаемые продукты – CO_2 , H_2O , N_2 (образующийся после восстановления оксидов азота восстановленной медью) или CO_2 , H_2O , N_2 , SO_2 разделяются на газохроматографической колонке (порапак QS), детектируются катарометром (детектором по теплопроводности). Расчет – по высоте пика, интегратором; в последних моделях прибора – компьютерная программа выдает %-ное содержание элемента в веществе. Время анализа – 10 мин.



Определение Cl, Br, I, F, S, P.

Сущность метода состоит в разложении вещества в колбе, наполненной кислородом, поглощении продуктов сжигания поглотительным раствором, в результате чего указанные элементы получают в ионном состоянии: хлорид-, бромид-, иодид, фторид, сульфат, фосфат- ионы. Навески 2-5 мг. Для полноты сгорания и окисления применяются добавки в виде пропитки фильтра для навески раствором KNO_3 , добавок полиэтилена, поролона, глицерина, перекиси водорода и т. д. Применение платиновой проволоки в качестве держателя образца обеспечивает ее каталитическое действие и развитие температуры до 1300-1500°C.

Образующиеся хлорид и бромид-ионы определяют меркуриметрическим титрованием с индикатором дифенилкарбазоном или потенциометрически с селективными электродами при титровании азотнокислым серебром; иодид – иодометрически; сульфат – титрованием солью бария в в водно-органической среде с индикатором хлорфосфоназо III; фторид –спектрофотометрически по комплексу лантан-ализаринкомплексон-фторид;

фосфат –спектрофотометрически по ванадий-молибденовому комплексу.

Одновременное определение галогенов возможно с применением хлорид-, бромид, иодид-селективных электродов.



Установка для потенциометрического определения галогенов



Спектрофотометр Cary-50 фирмы Varian

Прибор состоит из спектрофотометра и компьютера, через который осуществляется программное обеспечение для различных видов операций: концентрация, растворимость, кинетика, ферментативная кинетика и другие.

Принципиальная схема спектрометра включает полихроматический источник внешнего излучения, монохроматор (в основном дифракционные решетки), кювету с исследуемым образцом, детектор, электронные устройства, а также компьютер для обработки и хранения данных. В абсорбционных методах анализа аналитическим сигналом служит одна из относительных характеристик – оптическая плотность, которую используют для количественного анализа при условии линейности градуированных зависимостей.



В Cary 50 – однолучевая схема. В однолучевой схеме измерения выполняют попеременно, вводя в световой поток по очереди образец сравнения и исследуемый образец. Основным преимуществом этого прибора является использование в качестве источника излучения ксеноновой лампы, обладающей высокой стабильностью излучения и надежностью в интервале длин волн 200-800 нм.

Детектирование – фотоэлектрический детектор (фотоэлементы, фоторезисторы, фотодиоды и т.д.) преобразует энергию излучения в электрическую. Мы работаем с программным обеспечением - концентрация. Перед работой вносятся необходимые параметры: длина волны, единицы измерения, число повторов, время усреднения – 0,1 сек или 0,2сек, визуальный контроль, сбор и сохранение данных и т. д.

Осмометр парового давления KNAUER для определения молекулярной массы (Германия).

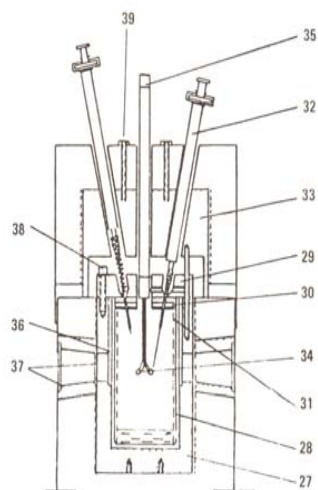


Fig. 3 Measuring Cell

- | | |
|--------------------------|--|
| 27. Cell thermostat | 34. Thermistors |
| 28. Glass beaker | 35. Measuring probe |
| 29. Measuring cell cover | 36. Glass cylinder |
| 30. Teflon seal | 37. Heat filter |
| 31. Wick | 38. Screws to tighten the measuring cell cover |
| 32. Syringe | 39. Fastening nuts |
| 33. Head thermostat | |

2 термистора, включенных по мостиковой схеме (мостик Уитстона), помещены в ячейку, насыщенную парами растворителя. Температура ячейки поддерживается электронным термостатом с точностью $0,001^{\circ}\text{C}$. На термисторы наносят через шприц по капле растворителя и раствора вещества. Так как капли после установления теплового баланса будут иметь различные температуры, то наступает разбалансировка мостовой схемы. Мост балансируют по сопротивлениям. Образующаяся разница в температуре между двумя термисторами пропорциональна молекулярной массе вещества. В вычислении мол. массы используют разность сопротивлений термисторов, навеску образца, растворителя образца, коэффициент, установленный по стандартному веществу (азобензол). Для определения мол. массы необходимо полное растворение образца. В органических растворителях возможно определение от 40 до 35000. Рабочая температура регулируется от 25 до 130°C . Относительная погрешность - $\pm 1-2\%$.

Термический анализ

Термоаналитические методы служат для исследования химических реакций и физических превращений, происходящих под влиянием тепла в химических соединениях. Термические процессы, будь это химические реакции, изменение состояния или превращение фазы, сопровождаются всегда изменением внутреннего теплосодержания системы. Превращение происходит с поглощением тепла (эндотермические процессы), или с выделением тепла (экзотермические процессы).

Термоанализаторы синхронные предназначены для измерения термодинамических характеристик (температура и энтальпия фазовых переходов, теплоемкость), и изменения массы твердых и порошкообразных материалов в широком интервале температур. Термоанализаторы синхронные представляют собой измерительный комплекс, в котором объединены функции дифференциального сканирующего калориметра и высокочувствительных аналитических весов. Это позволяет проводить одновременно в одном эксперименте и на одном образце измерение калориметрических величин при различных термодинамических переходах, измерять температуру этих переходов и регистрировать при этом изменение массы исследуемого образца. Для исследования выделяющихся газообразных продуктов возможно подключение МС- и ИК Фурье-спектрометров.

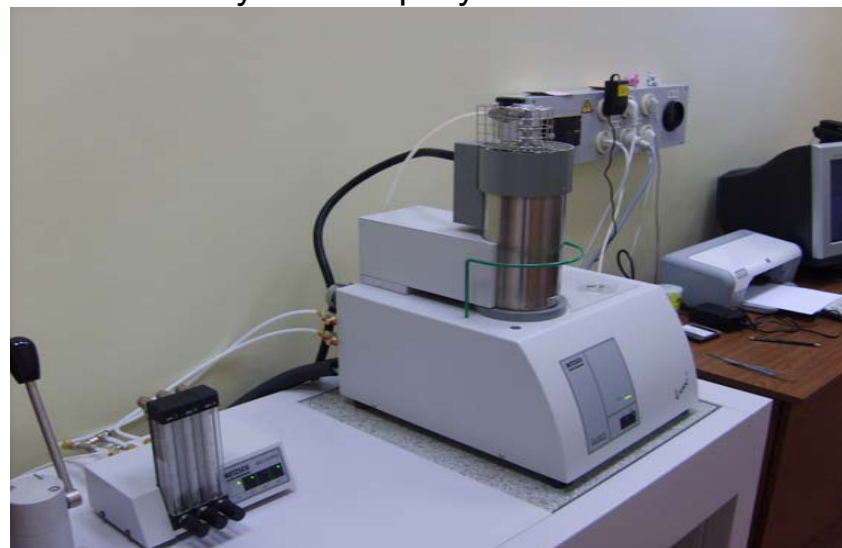
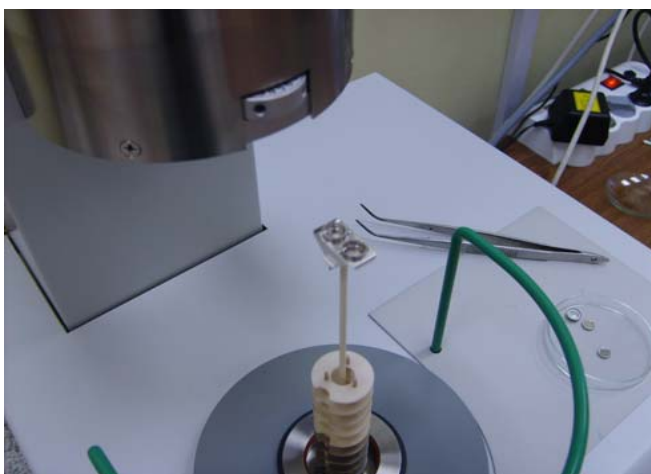
Синхронный термический анализатор STA 409 фирмы Netzsch

Основной частью прибора является измерительный блок, в состав которого входят:

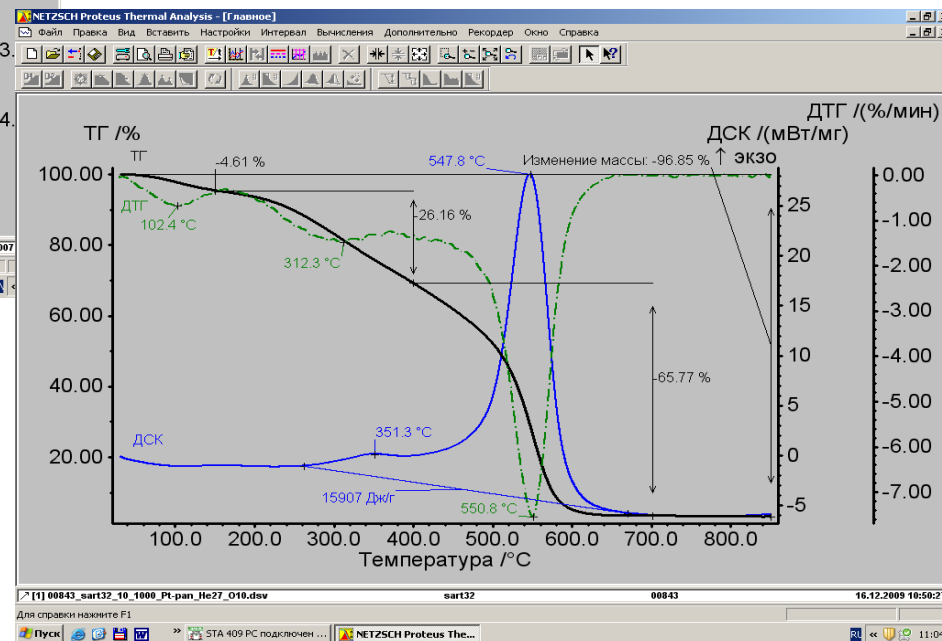
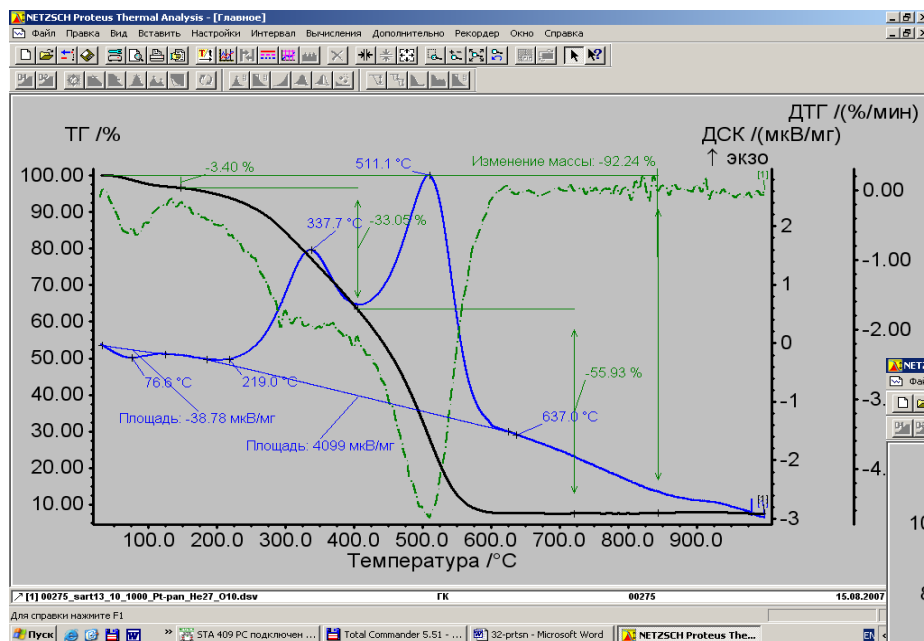
- основной блок с подъемным механизмом печи;
- микровесы с электромагнитной компенсацией нагрузки;
- вес образца, включая тигель (18 г); точность взвешивания $\pm 0,01$ мг;
- встроенная электроника для цифрового температурного контроля и сбора данных.

Для работы прибора необходима калибровка весов и калибровка по температуре и энтальпии, для чего существуют наборы для калибровки.

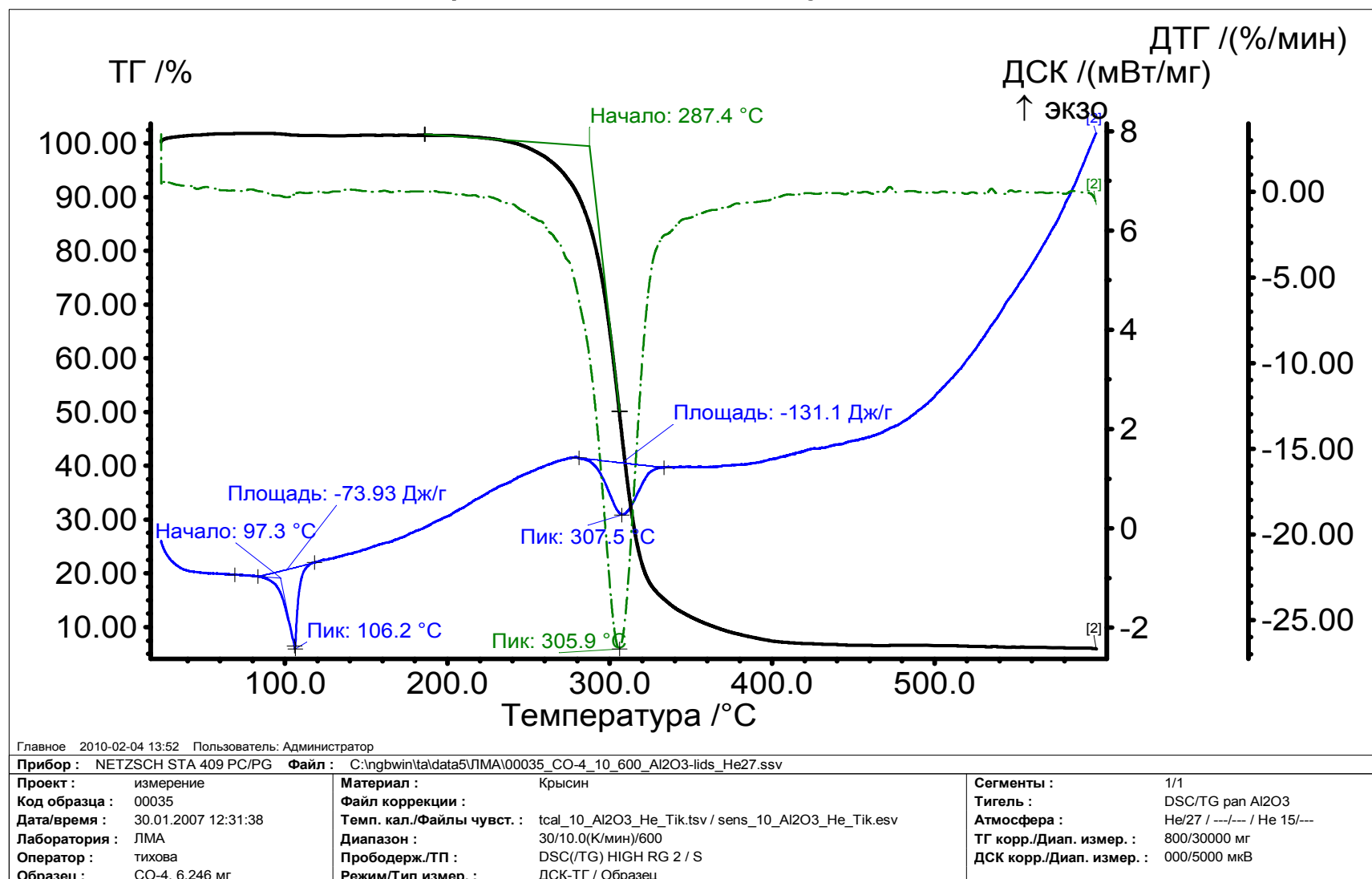
Температурный интервал печи – от 25 до 1550°C. Различные термодпары. Возможна различная скорость нагревания. Прободержатели – различной формы. Тигли – разной формы и из разного материала (зависит от прободержателя, материала образца, газовой среды). Может быть динамическая газовая атмосфера, статическая, вакуум (у нас нет). Рекомендуется – динамическая; статическую лучше не использовать, так как весовая система не защищена от агрессивных газов, если они образуются. Может использоваться различный газ, в зависимости от задачи исследования: инертный, окислительный, восстановительный. Ввод продувочного газа 60 мл/мин. Выбранные параметры и условия проведения термоаналитических исследований оказывают значительное влияние на получаемые результаты.



Примеры термограмм гуминовых кислот (в атмосфере воздуха)



Термограмма ди-[3-(3,5-ди-трет-бутил-4-оксифенил)пропил]-дисульфида в гелии



Термограмма разложения $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ в гелии

