



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

95 36-1

для служебного пользования экз

000123

(19) **SU** (11) **1331262**

A

(51) **G 01 N 30/04**

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 3821545/23-04

(22) 07.12.84

(72) М.К.Старчевский, Т.Б.Сенюта,
П.И.Насичный, С.Л.Гладий, Ю.А.Паз-
дерский, И.И.Моисеев, М.Н.Варгафтик
и А.Л.Федушак

(53) 543.54.42 (088.8)

(56) Старчевский М.К. и др. Газохро-
матографическое определение продук-
тов гидролизметилформата. - Ж. Ана-
литическая химия, 1984, т.39, № 3,
с.564-566.

Franc I. Pour 1. Идентификация
алифатических кислот методом
термического реакционного анализа,
Microchim Acta, 1978, v 2, № 5/6,
p.453-462.

(54) СПОСОБ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОП-
РЕДЕЛЕНИЯ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

(57) Изобретение относится к анали-
тической химии, в частности, к ана-
литической реакционной газовой хро-
матографии и может использоваться в
анализе смесей, содержащих муравьи-
ную кислоту. Целью изобретения явля-
ется повышение селективности способа,
его упрощение и сокращение времени
анализа. Определение проводят, про-
пуская анализируемую смесь в потоке
газа-носителя через слой катализато-
ра, представляющего собой 1,5-5 мас.%
палладия на диатомитовом носителе,
с последующим разделением образовав-
шейся смеси на колонке с сорбентом.
Катализатор разлагает муравьиную
кислоту до диоксида углерода и водо-
рода, а сам процесс разложения осу-
ществляют при 100-200°С. 1 ил.

(19) **SU** (11) **1331262** **A**

РРФ

Изобретение относится к области аналитической химии, в частности, к аналитической реакционной газовой хроматографии и может быть использовано при контроле за содержанием муравьиной кислоты в различного рода смесях.

Целью изобретения является повышение селективности способа, его упрощение и сокращение времени анализа.

На чертеже изображена хроматограмма продуктов гидролиза метилформиата, где а - диоксид углерода; б - вода; в - метанол; г - метилформиат.

Анализируемую пробу (1 мкл) вводят микрошприцем в испаритель хроматографа. Испаритель имеет температуру 100-200°C и внутри него размещается верхняя часть стеклянной хроматографической колонки. Через колонку пропускают газ-носитель (гелий). Колонку длиной 2 м и внутренним диаметром 3 мм в верхней части, размещаемой в испарителе, заполняют слоем катализатора, представляющим собой диатомитовый носитель типа хроматон, хезасорб, инертон, зернением 0,2 - 0,25 мм, содержащий 1,5-5 мас.% палладия. Количество катализатора, загружаемое в колонку, 0,2 г. Непосредственно за слоем катализатора размещают слой полимерного сорбента полисорб-1, зернением 0,25-0,5 мм, количество которого составляет 4-6 г.

Приготовление катализатора проводят, растворяя навеску ацетата палладия (II) в 20 мл ледяной уксусной кислоты, нагретой до 60°C, и полученным раствором пропитывают 20 г носителя. Пропитанный ацетатом палладия (II) носитель помещают в стакан объемом 400 мл, добавляют 200 мл воды и прибавляют при постоянном перемешивании боргидрид натрия до полного восстановления палладия. Полученный катализатор отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции и высушивают в сушильном шкафу при температуре не выше 110°C. На приготовленном таким образом катализаторе муравьиная кислота селективно разлагается до диоксида углерода и воды, которые в смеси с остальными компонентами пробы разделяются на полисорб-1 при 100°C. Детектирование разделенных веществ осуществляют при температуре термостата детектора (катарометра) 150°C, токе моста

100 мА. Определение содержания муравьиной кислоты в пробе проводят по калибровочному графику, построенному в координатах площадь пика диоксида углерода - массовый процент кислоты в пробе. Калибровочный график получают, анализируя стандартные растворы, содержащие 0,1-99 мас.%, муравьиной кислоты. Стандартное отклонение не превышает 1,73%. Предел обнаружения 0,01 мас.% муравьиной кислоты в анализируемой пробе.

Пример 1. Определение содержания муравьиной кислоты в воде проводят, дозируя 1 мкл анализируемой пробы в испаритель с температурой 150°C, в котором слой катализатора, находящегося в верхней части хроматографической колонки, содержит 2,37 мас.% палладия на носителе (хроматон). Разделительная часть колонки имеет температуру 100°C, температура блока катарометра 150°C, ток моста 100 мА. Расход газа-носителя (гелия) 60 мл/мин. Время анализа 1 мин. Время удерживания диоксида углерода 21', воды 36'. Содержание муравьиной кислоты в пробе 45,9 мас.% согласно калибровочному графику.

Пример 2. Пробу объемом 1 мкл, содержащую 98,9 мас.% муравьиной кислоты в воде, вводят в испаритель хроматографа. Условия анализа аналогичны примеру 1. В начальную часть колонки помещено 0,2 г катализатора, содержащего 1,5 мас.% палладия на носителе.

Результаты анализа показали, что содержащаяся в пробе кислота разложилась на катализаторе полностью.

При использовании катализатора, содержащего 5 мас.% палладия на носителе, муравьиная кислота (концентрация 98,9%), содержащаяся в пробе объемом 1 мкл, также разлагается полностью. Однако, нанесение на поверхность хроматона большего количества палладия не целесообразно и невозможно, так как это не позволяет и поверхность носителя. Кроме того, повышение содержания палладия в катализаторе приводит к неоправданному увеличению стоимости катализатора.

Пример 3. Пробу объемом 1 мкл, содержащую 98,9 мас.% муравьиной кислоты в воде, вводят в испаритель хроматографа. Условия анализа

аналогичны примеру 4, но в начальную часть колонки помещено 0,2 г катализатора, содержащего 1,3 мас.% палладия. Результаты анализа показали, что 0,7% содержащейся в пробе муравьиной кислоты не разложилось.

Пример 4. Пробу объемом 1 мкл, содержащую 98,9 мас.% муравьиной кислоты в воде, вводят в испаритель хроматографа. Температура испарителя составляет 100°C. Остальные условия анализа и загрузка катализатора аналогичны примеру 1.

Результаты анализа показывают, что содержащаяся в пробе муравьиная кислота разложилась полностью.

Анализ, проведенный при температуре испарителя 90°C, показал, что 0,1% содержащейся в пробе муравьиной кислоты не разложилось.

Пример 5. Пробу объемом 1 мкл, содержащую 18,1 мас.% муравьиной кислоты, 16,2 мас.% метанола, 30,4 мас.% воды и 35,3 мас.% метилформиата, вводят в испаритель хроматографа. Температура испарителя составляет 200°C. Остальные условия анализа и загрузка катализатора аналогичны примеру 1.

Результаты анализа показали, что содержащаяся в пробе муравьиная кислота разложилась полностью. Остальные вещества элюировали из колонки без изменений.

Пример 6. Пробу объемом 1 мкл, содержащую 18,1 мас.% муравьиной кислоты, 16,2 мас.% метанола, 30,4 мас.% воды и 35,3 мас.% метилформиата, вводят в испаритель хроматографа. Температура испарителя составляет 210°C. Остальные условия анализа и загрузка катализатора аналогичны примеру 1.

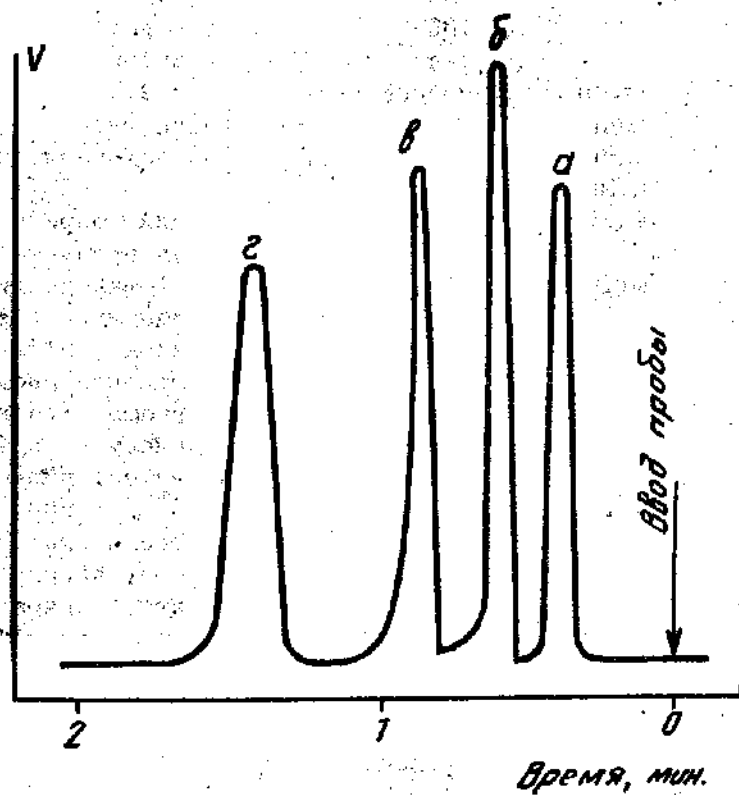
Результаты анализа показали, что содержащаяся в пробе муравьиная кислота разложилась полностью. Однако,

наряду с муравьиной кислотой отмечен также распад 0,4% метилформиата.

Таким образом, температурный интервал процесса диспропорционирования муравьиной кислоты составляет 100-200°C. При температуре в испарителе ниже 100°C муравьиная кислота полностью на катализаторе не разлагается, а при температуре в испарителе выше 200°C начинает разлагаться метилформиат.

Пример 7. Для определения муравьиной кислоты в продуктах гидролиза метилформиата 1 мкл анализируемой пробы, содержащей муравьиную кислоту, воду, метанол и метилформиат, с помощью микрошприца вводят в испаритель хроматографа. Условия анализа аналогичны примеру 1. Время удерживания компонентов: диоксид углерода 21', вода 36', метанол 55', метилформиат 86'. Время одного анализа 100'. Содержание муравьиной кислоты в пробе определяют по площади пика двуокиси углерода, образующейся при распаде муравьиной кислоты, по калибровочному графику. Содержание муравьиной кислоты в пробе составляет 39,1 мас.%.
Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Способ газохроматографического определения муравьиной кислоты путем пропускания анализируемой пробы в потоке газа-носителя при повышенной температуре через катализатор и хроматографирования образовавшейся смеси на колонке с сорбентом, отличающийся тем, что, с целью повышения селективности способа, его упрощения и сокращения времени определения, в качестве катализатора используют палладий, нанесенный в количестве 1,5-5 мас.% на диатомитовый носитель, и пропускание анализируемой пробы через катализатор осуществляют при 100-200°C.



Редактор М.Самерханова

Составитель В.Резников
Техред Л.Сердюкова

Корректор И.Муска

Заказ 930/ДСП

Тираж 814

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д.4/5

Производственно-полиграфическое предприятие, г.Ужгород, ул.Проектная, 4