

Державний вищий навчальний заклад
“Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”
Кафедра хімії

Методичні вказівки і інструкція
до виконання лабораторної роботи з курсу
“Аналіз полімерів”

Лабораторна робота № 2

Якісний і кількісний елементний аналіз
полівінілхлориду

Затверджено на засіданні кафедри хімії

(протокол № ____ від “ ____ ” _____ 20__ р.)

Завідувач кафедрою _____ Миронюк І.Ф.

Підготували доценти _____ Хацевич О.М., Федорченко С.В.

Івано-Франківськ
2019

В даних методичних вказівках описана лабораторна робота, виконання якої дозволить студентам отримати певні навички в проведенні точного аналітичного експерименту і обробці експериментальних даних для формування навичок самостійної роботи хіміка-аналітика.

Теоретична частина роботи містить відповідний теоретичний матеріал і опрацьовується студентами, в основному, самостійно. Практична частина включає лабораторну роботу, при виконанні яких студент ознайомлюється з апаратурою, технікою виконання аналізу. Особлива увага приділяється описанню техніки хімічного експерименту, розбору умов проведення реакцій, методикам визначення, правилам та способам розрахунків.

Порядок виконання лабораторних робіт.

1. Опрацювати перед виконанням лабораторної роботи рекомендовану літературу і скласти відповідний запис, який включає короткі теоретичні відомості, характеристику апаратури, приладів, методику виконання аналізу, хімізм процесу. Зрозуміти мету роботи і методику її виконання.
2. Ознайомитися з інструкцією з техніки безпеки при роботі в лабораторії.
3. Захистити перед виконанням лабораторної роботи практичну частину даної роботи – отримати “допуск”, який передбачає знання апаратури, хімізму процесу і, особливо, методики виконання аналізу.
4. Приготувати у чіткій відповідності з методикою необхідні прилади, матеріали, реактиви і посуд.
5. Отримати у викладача дозвіл на включення приладу.
6. Виключити по закінченню роботи прилад, привести в порядок і здати робоче місце лаборанту.
7. Скласти після виконання лабораторної роботи звіт про виконану роботу: записати експериментальні дані, провести їх обробку, навести графіки на міліметровому папері, зробити висновки.
8. Захистити виконані та оформлені роботи разом з відповідними теоретичними питаннями перед викладачем.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 2

1. **ТЕМА:** якісне і кількісне визначення хлору у полівінілхлориді

2. **МЕТА:** ідентифікувати полівінілхлорид і підтвердити присутність хлору у полімері відповідними якісними реакціями та визначити кількісний вміст хлору у полівінілхлориду

2.1. У результаті проведення лабораторного заняття студенти

повинні:

знати

- визначення поняття “ідентифікація”, “кількісний аналіз”, “мінералізація”, “метод Ешка”;
- кольорові реакції полімерів, якісні реакції на хлор у полімерах та методи кількісного визначення хлору у полімерах;
- методику проведення даної роботи;
- техніку безпеки при проведенні хімічних експериментів;

вміти

- провести якісне визначення хлору у полівінілхлориді;
- визначити відсотковий вміст хлору у полівінілхлориді;
- виконувати вимоги безпечної роботи з хімічними об'єктами.

2.2. Самостійна робота на занятті:

- фронтальне опитування, виконання тестових або індивідуальних завдань (перевірка домашньої самопідготовки);
- аналіз та обговорення основних питань, корекція вихідного рівня знань;
- виконання лабораторної роботи;
- обговорення та математична обробка експериментальних результатів;
- обговорення висновків та оформлення звіту (захист лабораторної роботи).

3. РЕАКТИВИ І ОБЛАДНАННЯ (для 1 підгрупи):

1. Порошкоподібний полімер ПВХ – 10 г
2. Металічний натрій – 1 г
3. Концентрована нітратна кислота – 80 мл
4. Розведена нітратна кислота, 10%-ва – 10 мл
5. Аргентум нітрат, 0,025 моль/л і 5%-вий розчин – 80 мл і 10 мл відповідно
6. Амоній тіоціанат, 0,025 моль/л – 100 мл
7. Залізо-амонійні квасці $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – 125 г
8. Амоній карбонат, 12%-вий розчин – 10 мл
9. 2%-вий розчин натрій гідроксиду в метиловому спирті – 1 мл
10. Піридин – 1 мл
11. Фарфоровий тигель (висота 25 мм, діаметр 30 мм) – 2 шт.
12. Бюретка – 1 шт.

13. Мідна дротина – 1 шт.
14. Хімічна склянка на 200 мл, годинникове скло – 2 шт.
15. Конічна колба для титрування – 2 шт.
16. Фільтрувальний папір “біла стрічка”
17. Бюкси для зважування,
18. Технічні ваги, аналітичні ваги
19. Сухий спирт, спиртівка
20. Муфельна піч

Приготування деяких реагентів

Суміш Ешка готують змішуванням двох частин (за масою) магній оксиду і одної частини безводного натрій карбонату. Магній оксид для приготування суміші Ешка прожарюють при 700 °С, а натрій карбонат висушують при 105-110 °С.

Приготування **залізо-амонійних квасців** $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$: в 100 см³ киплячої води розчиняють 125 г залізо-амонійних квасців, охолоджують, фільтрують і додають концентровану нітратну кислоту до зникнення бурого забарвлення (і переходу в жовто-зелене).

Вимоги безпеки під час роботи з металічним натрієм

1. Лужний метал натрій енергійно взаємодіє з водою, при цьому виділення водню супроводжується вибухом. Тому під час роботи з металічним натрієм слід бути особливо обережним.
2. Не можна допускати, щоб натрій мав контакт з водою, вологими предметами, органічними сполуками, що містять хлор, твердим карбон(IV) оксидом (сухим льодом).
3. Усі роботи з металічним натрієм треба виконувати на піддонах у витяжній шафі, використовуючи захисні окуляри і гумові рукавиці, віддалік від джерел води і тепла.
4. Не дозволяється працювати з натрієм за вологості в приміщенні більше ніж 60 %.
5. Виймати металічний натрій з тари, завантажувати його в апарати треба лише сухим пінцетом або тигельними щипцями. Гас, парафін та трансформаторне мастило з поверхні металу витирають фільтрувальним папером.
6. Різати металічний натрій потрібно на фільтрувальному папері сухим гострим ножом. Первинне різання натрію треба виконувати під шаром трансформаторного мастила або гасу для зняття верхнього пероксидного шару,

оскільки внаслідок контакту пероксидних сполук з чистим металом на відкритому повітрі може бути вибух.

7. Відходи (обрізки) металічного натрію необхідно збирати в окремі банки із зневодненим гасом для наступного знищення в той самий день. Нагромаджувати залишки натрію не дозволяється.

8. Викидати залишки металічного натрію в каналізаційну раковину або тару для збирання сміття не дозволяється.

9. Прилади і посуд, у яких можлива наявність частинок металічного натрію, треба спочатку промити етиловим спиртом і тільки після цього, коли весь метал розчиниться в ньому, можна промивати водою.

10. Для гасіння металічного натрію, що загорівся, необхідно користуватися порошковим вогнегасником, сухим піском, сухою магнезією або коврою. Не дозволяється застосовувати для гасіння лужних металів воду, пінні вогнегасники та карбон(IV) оксид (вуглекислоту).

4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Ідентифікація полімерів – це встановлення тотожності розпізнаваного полімеру з відомою сполукою щодо достатнього числа ознак.

Ідентифікацію полімерів і олігомерів проводять у 2 етапи:

- перший етап – первинне попереднє встановлення природи речовини методами випробування полімерів;

- другий етап – остаточне встановлення структури полімерів методами якісного і кількісного аналізу.

Для **первинного** встановлення природи полімеру використовують такі методи:

- 1) зовнішній огляд матеріалу
- 2) визначення розчинності;
- 3) дослідження в полум'ї;
- 4) піроліз;
- 5) визначення термостабільності;
- 6) визначення густини;
- 7) визначення температури перетворень полімерів: температури топлення, температури склування;
- 8) елементний аналіз на визначення окремих елементів;
- 9) загальні кольорові реакції полімерів.

На **другому** етапі ідентифікації остаточно встановлюється структура полімеру – проводять специфічні для кожного типу полімеру якісний, кількісний і спектральний аналізи.

Другий етап рекомендується здійснювати за **наступною схемою**:

- 1) провести специфічні для кожного типу полімеру якісні реакції;
- 2) виконати кількісний елементний аналіз досліджуваної речовини. Він полягає в точному визначенні кількості атомів Карбону, Нітрогену, Сульфуру, входять, галогенів, та ін. в матеріалі зразка. Основний принцип елементного аналізу – глибоке розкладання речовини до простих низькомолекулярних сполук (CO_2 , H_2O , N_2 та ін.) і подальше точне визначення кількості цих сполук. Останнім часом такий аналіз здійснюють за допомогою автоматичних газоаналізаторів, які випускаються фірмами "Перкін Елмер", "Карло Ерба", "Кобо", "Янакі", "Хьюлет-Паккард" та ін.;
- 3) визначити структуру полімерів сучасними фізико-хімічними і фізичними методами ІЧ-спектроскопії, мас-спектрометрії, ЯМР-спектроскопії, електронної мікроскопії, термогравіметрії, рентгеноструктурного аналізу та ін. Найбільш доступний і широко поширений метод ІЧ-спектроскопії.

В даній лабораторній роботі необхідно:

- провести якісний елементний аналіз та кольорові реакції полівінілхлориду;
- виконати кількісний аналіз ПВХ – кількісно визначити вміст хлору.

4.1. Елементний аналіз

Метою елементного аналізу є визначення, з яких елементів складається досліджуваний полімер. Окрім Карбону, Гідрогену і Оксигену у склад більшості полімерів входять Нітроген, галогени, Сульфур і Силіцій.

Якісне визначення елементів проводиться після мінералізації полімеру.

Мінералізацію проводять різними способами:

- спалювання в колбі, наповненій киснем,
- піроліз в атмосфері водню і гелію,
- мінералізація з використанням низькотемпературної плазми,
- сплавленням з бінарним сплавом металічного натрію з свинцем,
- відновлювальний розклад речовини з металічним натрієм або калієм.

Спосіб відновлювального розкладу з металічним натрієм (калієм) пройшов багаторічну перевірку в органічному аналізі і в аналізі полімерів і, незважаючи на недоліки, пов'язані з використанням металічного натрію, є досить надійним, і дає можливість в одній пробі відкрити галогени, Нітроген, Сульфур, Фосфор і Силіцій.

Для визначення цих елементів, крім різноманітних хімічних методів, широке застосування знаходять йонна хроматографія, піролітична газова хроматографія, люмінесцентна, емісійна і атомно-абсорбційна спектроскопія.

4.2. Кольорові реакції полівінілхлориду

Ідентифікацію ряду полімерів, зокрема і полівінілхлориду, можна здійснити за забарвленими сполуками, які утворюються при взаємодії деяких функціональних груп чи гетероатомів з певними реактивами. Реакції проводять з полімерами чи продуктами їх піролізу.

4.2.1. Реакція Лібермана-Шторха-Моравського

Більшість полімерів після обробки їх оцтовим ангідридом і сульфатною кислотою утворюють забарвлені похідні.

Невелику кількість полівінілхлориду вміщують у фарфорову чашку, додають кілька крапель оцтового ангідриду і краплю концентрованої сульфатної кислоти так, щоб вона потрапила в рідину. Полімер повільно забарвлюється в синій колір.

Проводять також модифіковане дослідження. 0,5 г полімеру нагрівають в пробірці з 2 см³ оцтового ангідриду. Після охолодження до розчину додають 3 краплі концентрованої сульфатної кислоти і визначають забарвлення розчину або зміни, які при цьому відбуваються. Гарячий розчин ПВХ в оцтовому ангідриді є прозорим, і мутніє при охолодженні. Після додавання концентрованої сульфатної кислоти і додаткового нагрівання з'являється жовто-брунатне забарвлення, яке переходить в брудно-блакитне.

4.2.2. Проба Бейльштейна

Загальною реакцією на присутність будь-якого галогену є реакція Бейльштейна, яка полягає в сплавленні полімеру, що визначається, у петлі ретельно прокаленої мідної дротини.

Проба Бейльштейна не завжди є достовірною. Відомі сполуки, що містять одночасно Сульфур і Нітроген, але не містять галогену, проте дають позитивні результати на цю пробу (карбамід, мурашина кислота, нітрили, борорганічні сполуки).

4.2.3. Реакція Вінтершейдта (реакція з хлороцтовими кислотами)

В пробірці з термостійкого скла розплавляють декілька грамів моно- або дихлороцтової кислоти, додають 0,1 г полівінілхлориду. Нагрівають до полум'я спиртівки до кипіння при постійному перемішуванні.

Через 2 хв розплав монохлороцтової кислоти набуває синього кольору, розплав дихлороцтової кислоти – червоно-фіолетового кольору.

4.2.4. Реакція Векслера

0,01 г полівінілхлориду вміщують в пробірку і розчиняють в 1 мл піридину, нагріваючи пробірку на водяній бані. До гарячого розчину додають

0,5 мл 2%-го розчину натрій гідроксиду в метиловому спирті.

Утворюється темно-коричневий осад.

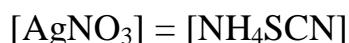
4.2.5. Реакція з феніллітієм

До розчину полівінілхлориду в тетрагідрофурані додають молярний розчин феніллітію в тетрагідрофурані, при цьому випадає желеподібний осад червоного кольору з жовтими і оранжевими вкрапленнями. Реакцію проводять в атмосфері азоту.

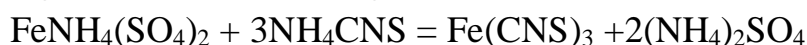
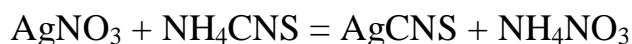
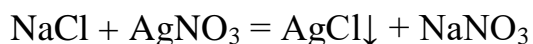
4.3. Кількісне визначення хлору в полівінілхлориді за методом Ешка.

Суть методу. Наважку полімеру спалюють із сумішню Ешка в окиснювальній атмосфері до повного розкладу органічних речовин і перетворення хлору в хлориди лужних металів. Хлориди екстрагують розчином нітратної кислоти і визначають методом Фольгарда.

В даному визначенні забезпечується наступне еквівалентне співвідношення:



При додаванні в розчин для титрування AgNO_3 відбувається реакція між NaCl і AgNO_3 . Частина аргентум нітрату залишається в надлишку, який відтитровують амоній роданідом. Залізо-амонійні галуни утворюють з амоній роданідом сполуку червоного кольору.



5. ЗМІСТ РОБОТИ.

5.1. Якісний аналіз ПВХ

5.1.1. Проба Бейльштейна

В полум'ї спиртівки ретельно, до повного зникнення зеленого забарвлення, прокалюють петлю із мідної дротини, яка при цьому покривається купрум(II) оксидом. Після охолодження на петлю кладуть невелику кількість полімеру і вносять в полум'я. Леткі галогеніди Купруму забарвлюють полум'я в блакитно-зелений колір при наявності Хлору або Броду.

5.1.2. Розклад зразка (проба Ласайнгня)

При проведенні розкладу необхідно зберігати правила безпечної роботи з металічним натрієм (калієм), працювати у витяжній шафі, користуючись

захисною маскою або окулярами.

У сухий пробірці з термостійкого скла на відкритому вогні обережно нагрівають (сплавляють) 0,5 г полімеру з шматочком металевого натрію (розміром з горошину). Повільно нагрівають вміст пробірки до утворення темно-червоного розплаву і припинення виділення парів Натрію. Потім гарячу пробірку опускають в чашку з 10-15 см³ дистильованої води. Пробірка розтріскується, і її вміст розчиняється у воді. Якщо пробірка не розтріскується, її потрібно розбити зсередини скляною паличкою. (Непрореагований металевий натрій бурхливо взаємодіє з водою, тому роботу необхідно проводити в тязі і в захисних окулярах!)

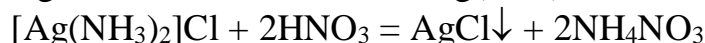
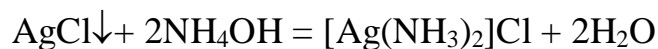
Залишки пробірки розбивають, розчин перемішують і фільтрують від залишків скла. Фільтрат аналізують за допомогою якісних реакцій на наявність окремих елементів.

Ці реакції є найважливішими для точного визначення природи полімеру або олігомеру.

5.1.3. Реакція з AgNO₃.

До 2 см³ фільтрату для підкислення додають 10%-ву нітратну кислоту і 1 мл 5%-вого розчину AgNO₃. Якщо випадає білий осад або з'являється біла муť, то в полімері присутній хлор.

Аргентум хлорид розчинний в 12%-вому розчині амоній карбонату і в розчині амоніаку (перевірити розчинність) та знову випадає в осад при підкисненні розчину.



5.1.4. Реакція Векслера (реакція з піридином)

0,01 г полівінілхлориду вміщують в пробірку і розчиняють в 1 мл піридину, нагріваючи пробірку на водяній бані. До гарячого розчину додають 0,5 мл 2%-го розчину натрій гідроксиду в метиловому спирті.

Утворюється темно-коричневий осад.

5.2. Кількісний аналіз ПВХ

Ретельно змішують точну наважку полімеру (0,1-0,2 г) в фарфоровому тиглі з 2-3 г суміші Ешка (потрібно приготувати 3 зразки для проведення 3 паралельних визначень).

Далі тигель повільно нагрівають у муфельній печі до 650-700 °С, і витримують там тигель до повного розкладу органічної речовини.

Суміш після спалювання переносять із тигля в склянку місткістю 200 см³. Тигель обмивають приблизно 50 см³ гарячої води, збираючи промивні води в ту ж склянку. В склянку обережно приливають 20 см³ концентрованої нітратної кислоти і накривають годинниковим склом до закінчення процесу розчинення, періодично помішуючи обертальним рухом склянки. Хлориди лужних металів повністю переходять в розчин.

Розчин фільтрують через нещільний фільтр, попередньо промитий нітратною кислотою, і збирають фільтрат в конічну колбу. Фільтр промивають невеликою кількістю гарячої води (наприклад, 4 порціями по 5-10 см³ кожна), приєднуючи промивні води до фільтрату. Загальний об'єм фільтрату **не повинен** перевищувати 100 см³.

Вміст колби охолоджують до кімнатної температури, доливають 20 мл 0,025 н розчину аргентум нітрату і ретельно перемішують. Титрують надлишок аргентум нітрату розчином калій тіоціанату в присутності як індикатора 8-10 крапель розчину залізо-амонійних квасців до появи рожево-оранжевого забарвлення, що не зникає впродовж 5 с.

Проводять 3 паралельні визначення.

Одночасно проводять холосте випробовування без наважки полімеру.

Масову частку хлору в аналітичній пробі у % вираховують за формулою:

$$W = \frac{(V_1 - V_2) \cdot C \cdot 35,45}{1000} \cdot \frac{100}{m} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot C \cdot 3,545}{m}$$

де V_1 – об'єм розчину калій тіоціанату, витрачений на титрування наважки полімеру, см³

V_2 – об'єм розчину калій тіоціанату, витрачений на титрування холостої проби, см³

C – концентрація розчину калій тіоціанату, моль/л,

m – наважка проби полімеру, г,

35,45 – відносна атомна маса Хлору.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. У чому полягає загальна методологія ідентифікації полімерів? Охарактеризуйте етапи ідентифікації полімерів.

2. Які способи застосовуються для попередньої і остаточної ідентифікації полімерів?

3. Наведіть основний принцип кількісного елементного аналізу полімерів.

4. Поняття мінералізації полімерів і способи її проведення. Необхідність проведення мінералізації полімерів.

5. Методика проведення проби Ласайнгня, її переваги і недоліки.

6. Як готують зразки полімеру для ідентифікації полімерів за допомогою кольорових реакцій?
7. Назвіть кольорові реакції для ідентифікації полівінілхлориду.
8. Поясніть суть методу кількісного визначення хлору у полівінілхлориду.
9. Назвіть склад суміші Ешка у кількісному визначенні вмісту хлору у полівінілхлориді за методом Ешка.
10. Яка роль залізо-амонійних квасців при кількісному визначенні вмісту хлору у полівінілхлориді?

ЛІТЕРАТУРА

1. Лабораторний практикум з хімії та технології полімерів. Навчальний посібник для вузів /Колективна праця під редакцією І. Словіковської. – Варшава: видавництво Варшавської політехніки, 2002. – 244 с.
2. Анализ полимерных пластмасс /Г.С. Попова, В.П. Будтов, В.М. Рябикова, Г.В. Худобина. – Л.: Химия, 1988. – 304 с.
3. Григор'єв А.П., Федотова О.Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. – М.: “Высшая школа”, 1977.
4. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972. 416 с.
5. Зильберман Е.Н. Получение и свойства поливинилхлорида - М.: Химия, 1968.