

1. Iaji T., Bard A. J. The electrochemistry and chemiluminescence of chlorophyll *a* in N,N-dimethylformamid solutions.— J. Amer. Chem. Soc., 1977, 99, N 7, p. 2235—2240.
2. Fuhr H., Stauff J. Chemiluminescence arising from the action of Δq -molecular oxygen on chlorophyll-*a*.— Z. Naturforsch, 1973, 28, N 5/6, p. 302—309.
3. Калининченко И. Е., Игольников В. Е. Прибор для хемилюминесцентного анализа.— Укр. хим. журн., 1973, 39, № 6, с. 614—615.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А. В. Думанского АН УССР, Киев

Поступила 16.11.82
Вторично — 27.05.83

УДК 543.42.062:546.33.46:547.458

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАТРИЯ И МАГНИЯ В ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЕ МЕТОДОМ ПЛАМЕННОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

А. Ф. Тищенко, Н. П. Евтушенко, С. Н. Остапюк

В настоящей работе определено содержание натрия и магния в электроизоляционной целлюлозе марки Э-1 по разработанной методике, позволившей полностью извлечь все элементы и повысить точность анализа на 20 %. Изучено межэлементное влияние на точность анализа. Сопоставлены различные методы определения натрия для одного и того же образца [1, 2].

Деструкцию целлюлозы проводили по методике открытого сжигания [1] и кислотным разложением в смеси трех минеральных кислот (азотной, хлорной, серной) согласно руководству [2]. Содержание натрия устанавливали из 10—15 параллельных определений. Результаты анализа показали, что количество обнаруженного натрия в пробах, приготовленных кислотным разложением, существенно больше, чем при сухом сжигании образца.

Целлюлоза как частично переработанный растительный материал полностью разлагается в реакционной смеси только двух кислот — азотной и хлорной.

Деструкцию образца проводили следующим образом: 1 г воздушно-сухой целлюлозы помещали в реакционную колбу Кьельдаля, заливали 25 мл смеси азотной и хлорной кислот, взятых в отношении 5:1. Реакция проходила при температуре 150—250° и заканчивалась через 1,5 ч появлением прозрачного бесцветного раствора. После охлаждения раствор количественно переносили в мерную колбу емкостью 0,5 л и доводили до метки дистиллированной водой. Фоновый раствор готовили так же. Поскольку энергия используемого воздушно-ацетиленового пламени близка к потенциалу ионизации натрия (5,12 эВ, энергия пламени с температурой около 2000° равна 5 эВ), для подавления возможной ионизации натрия во все распыляемые растворы вводили по 0,1 мл децимолярного раствора хлорида цезия в качестве ионизирующего буфера [3].

На модельных растворах, составленных на основе литературных данных и результатов наших исследований, изучали межэлементное влияние на точность определения натрия и магния из одной и той же пробы. Оказалось, что сопутствующие матричные элементы (калий, кальций, алюминий и др.) существенно не влияют на результат анализа. Обнаружено также, что анионы NO_3^- и ClO_4^- используемых для деструкции целлюлозы кислот не влияют на определение магния, но несколько подавляют сигнал натрия. На основании результатов исследований влияния состава матрицы и анионов кислот деструктурирующего раствора на сходимость данных анализа установили, что необходимые для калибровки шкалы прибора растворы можно готовить из

чистых хлоридов натрия и магния. В фоновые растворы необходимо вводить соответствующие количества используемых кислот.

Атомно-абсорбционные измерения проводили на двухканальном спектрофотометре «Пай Юникем» модель СП-1950 в обедненном воздушно-ацетиленовом пламени. Прибор имеет логарифмическое счетно-решающее устройство и цифровой датчик. Использовали длиннощелевую горелку с предварительным смещением компонентов в распылительной камере, вводили шариковый импактор для получения более высокой степени дисперсии капелек аэрозоля, что повышает эффективность распыления. Определение проводили на высоте 8—9 мм при расходе ацетилена 0,6 см³/мин и воздуха 4,5 л/мин. Настройку прибора оптимизировали таким образом, чтобы сигнал находился в области линейного участка аналитической кривой, а фон имел постоянный уровень. Натрий определяли в режиме «пламенная эмиссионная спектроскопия» по резонансной линии 589 нм при ширине щели 5 нм. Абсорбцию магния измеряли по аналитической линии 285,2 нм одноэлементной лампы с полым катодом при ширине щели 7 нм.

Содержание натрия и магния в электроизоляционной целлюлозе Э-1

А, г	x_{iNa} , мг/кг	x_{iMg} , мг/кг	А, г	x_{iNa} , мг/кг	x_{iMg} , мг/кг
Сухое озоление*			Мокрое озоление		
2,7871	14,7	216	0,8307	88,1	219
3,2888	4,3	243	0,8308	85,4	224
3,3236	11,3	242	1,0073	84,1	213
3,3235	14,0	226	1,1242	85,0	204
3,3234	5,2	258	1,1243	87,8	229
3,0115	6,5	230	1,1244	86,2	226
3,0050	4,0	247	1,2426	85,3	224
	Среднее 8,6	Среднее 237	1,2425	85,4	222
			1,1004	84,3	223
			1,9401	89,1	220
			1,0066	87,8	223
			Среднее 86,2	Среднее 219	
Мокрое озоление**					
1,5759	87,7	216			
1,3165	84,5	209			

* Точность определения при сухом озолении для Na составляет 124 %, для Mg — 13 %;
** при мокром озолении — 0,5 и 0,7 % соответственно.

Результаты фотометрирования распыляемых растворов получали на цифровом табло прибора, отградуированном в величинах концентрации (мг/л). Концентрацию металлов в пробах определяли на линейном участке аналитической кривой: в области 0,1—2,0 мг/л для натрия и в области 0,1—1,8 мг/л для магния. Обнаруженную концентрацию в растворах пересчитывали на сухой вес образцов, что необходимо для абсолютизации данных, поскольку плотность и толщина бумажных образцов существенно влияет на результаты анализа. Пересчет проводили с помощью эмпирической формулы $M = (X - \Phi) \cdot 500/A$, где M — содержание металла в сухом образце, мг/кг; X — содержание металла в растворе, мг/л; Φ — содержание определяемого металла в фоновом растворе, мг/л; A — вес абсолютно сухого образца, г.

Результаты сравнительного анализа при сухом и мокром озолении целлюлозы в пересчете на сухой вес образца представлены в таблице. Точность анализа оценена по величине среднего стандартного отклонения в терминах статистики малых выборок по формуле

$$S = \left(\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} \right)^{1/2} \cdot \frac{100}{\bar{x}}$$

где x_i — текущий результат концентрации, мг/кг; \bar{x} — среднее значение из 10—15 параллельных определений; n — число параллельных определений. Правильность разработанной методики проверена методом «введено — найдено» на модельных растворах, содержащих сопутствующие элементы (калий, кальций, крем-

ний, алюминий, железо и др.) в предполагаемом количественном соотношении. Полученная величина погрешности не превышает 2 %, что может свидетельствовать об удовлетворительной точности методики.

Количество обнаруженного натрия при мокром способе озоления образца в 10 раз больше, чем при сухом. Это связано с потерями натрия при сжигании целлюлозы вследствие высокой летучести соединений щелочных металлов. Точность определения натрия повышена в 20 раз. Пороговая чувствительность методики составляет 1 мг/кг в пересчете на сухой вес образца.

Разработанные методики были использованы для сравнительного анализа различных марок электроизоляционных целлюлоз и конденсаторных бумаг по содержанию в них натрия и магния. Количество обнаруженного натрия в финской (марки CON-N, CON-92) и шведской (марка PG-92) целлюлозах (25 мг/кг) почти в три раза меньше, чем в целлюлозе Э-1 (85 мг/кг). Конденсаторная бумага вида КОН и МКОН, вырабатываемая из отечественной целлюлозы, содержит натрия несколько больше (соответственно 85 и 65 мг/кг), чем бумага вида АНКОН (50 мг/кг), полученная из финской целлюлозы, и финская бумага «Терокс С1-10» (55 мг/кг). Обнаруженное содержание магния в целлюлозах вида Э-1, CON-N, CON-92, PG-92 составляет соответственно 220, 800, 600, 600 мг/кг, а в конденсаторных бумагах вида КОН, МКОН, АНКОН, «Терокс С1-10» — соответственно 250, 750, 750, 75 мг/кг.

Данные о количественном составе натрия и магния в бумажных диэлектриках могут быть использованы для выработки нормативно-технологических требований к чистоте конденсаторных бумаг с малыми диэлектрическими потерями.

1. ГОСТ 10638-73. Целлюлоза и бумага. Метод определения содержания натрия.
2. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия.— М.: Мир, 1976.— 355 с.
3. Полуэктов Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени.— М.: Химия, 1967.— 325 с.

Киевский
политехнический институт

Поступила 15.07.82
Вторично — 21.03.83