

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИОНИЗАЦИИ КАРБАЗОЛА ПО ТИПУ КИСЛОТ
ДЛЯ ЕГО КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В.П. Лопатинский, И.П. Жеребцов, С.П. Юдина

(Представлена научно-исследовательским семинаром
химико-технологического факультета)

Разработка новых методов количественного определения карбазола является важной практической задачей, хотя имеется ряд химических и физико-химических методов его анализа. Достаточно полный обзор преимуществ и недостатков имеющихся способов анализа карбазола приведен в работе [1].

Многие практически важные вещества – производные карбазола, например, 9-алкилкарбазолы и 9-винилкарбазол, содержат примесь карбазола, а количественное определение этой примеси в производных карбазола затруднительно вследствие недостаточной специфичности одних методов и малой точности других.

Савицкий с сотрудниками использовали кислотные свойства карбазола для его обнаружения в подобных смесях [1,2]. О присутствии карбазола авторы судят по характеру флуоресценции раствора вещества в щелочном диметилформамиде, причем флуоресценция аниона карбазола отличается по спектру от флуоресценции как неионизированного карбазола, так и его 9-замещенных. В условиях, принятых авторами, анион карбазола неустойчив, и флуоресценция, характерная для аниона карбазола, быстро исчезает.

На примере ионизации орто-нитроанилина в диметилформамиде под действием щелочей было показано, что можно добиться удовлетворительной воспроизводимости оптических плотностей таких растворов, вызванных поглощением аниона орто-нитроанилина, путем изменения состава среды [3].

Вследствие ионизации карбазола в присутствии щелочи и орто-нитроанилина при некоторых соотношениях карбазола, индикатора и щелочи существует прямолинейная зависимость между концентрацией карбазола и оптической плотностью, вызванной поглощением индикатора. Последнее обстоятельство позволяет использовать такую зависимость в качестве калибровочного графика для определения содержания карбазола в смесях с неионизирующимися соединениями.

Задача данной работы заключалась в изучении некоторых факторов, определяющих правильность и точность определения карбазола этим методом. Результаты опытов представлены в табл. I и 2.

Т а б л и ц а I
Результаты анализов различных образцов карбазола

Результаты обработки опытов	В а р и а н т ы о п ы т о в				
	I	2	3	4	5
Истинное содержание, %	-	-	100,00	100,00	100,0
Средний результат, %	97,02	95,03	100,32	100,16	99,86
Число определений	9	7	22	5	6
Дисперсия	2,27	0,67	2,2	1,25	0,7
Стандартное отклонение отдельного определения	2,03	0,82	1,48	1,12	0,835
Стандартное отклонение среднего результата	0,66	0,31	0,31	0,50	0,34
Критерий Стьюдента с надежностью 0,95	2,3	2,45	2,08	2,77	2,57
Наличие систематической ошибки	-	-	нет	нет	нет
Точность, %	1,55	0,76	0,65	1,39	0,88
Интервал среднего результата	97,02 \pm 1,55	95,03 \pm 0,76	100,32 \pm 0,65	100,16 \pm 1,39	99,86 \pm 0,88
Максимально возможная ошибка среднего результата	\pm 1,98	\pm 0,93	\pm 0,93	\pm 1,50	\pm 1,02
Относительная погрешность, %	\pm 1,60	\pm 0,8	\pm 0,65	\pm 1,39	\pm 0,86

Примечание. I. Варианты опытов. I-образец каменноугольного реактивного карбазола подвергался дополнительно очистке перекристаллизацией и имел $T_{пл}$ 244-245 $^{\circ}$ C. Необходимая навеска для анализа

отбиралась непосредственно из склянки.

2. Тот же образец карбазола. Необходимая навеска для анализа отбиралась последовательным квартованием 10 г карбазола. В вариантах 3-5 - синтетический карбазол, отбор проб квартованием. Температура при выдерживании колбы с раствором в вариантах 4-5 18° и 24°С соответственно, в вариантах 1,2,3 - комнатная (в пределах 18-22°С).

Примечание II. Статистическая обработка результатов проводилась по рекомендациям, приведенным в литературе [4,5,6].

Т а б л и ц а 2

Определение содержания карбазола в искусственных бинарных смесях

Второй компонент	Содержание карбазола, %		Относительная ошибка, %
	найдено	взято	
Антрацен (синтетический, $T_{пл}$ 216 С)	48,85	48,85	0,0
	71,42	69,82	2,5
	85,7	84,13	1,8
9-метилкарбазол	57,14	56,07	1,9
	71,42	71,82	0,6
9-(2-окси)-этилкарбазол	42,85	44,25	3,3
9-винилкарбазол	71,42	73,22	2,5
	42,85	41,05	4,2
	8,0	8,28	3,5

Примечание: приведены средние результаты из двух определений. Расхождения между определениями до 5%.

Сравнение дисперсий результатов анализа образца карбазола (варианты 1 и 2 в табл. 1) показывает, что существенное влияние на воспроизводимость оказывает способ отбора проб. Действительно, найденная величина F критерия равна 6,05. Табличное значение [4] составляет 4,15. С другой стороны, сравнение полученных результатов анализа с помощью критерия Стьюдента свидетельствует о статически незначимой разнице в содержании карбазола в образце по вариантам 1 и 2. Изменение температуры от 18 до 24°С не влияет

на правильность и точность (варианты 4 и 5 в табл. I). Присутствие неионизирующихся веществ также не оказывает большого влияния на результат анализа, что позволяет рекомендовать предлагаемый способ как специфический метод определения карбазола в смесях с его производными. Результаты предварительных опытов по анализу таких смесей представлены в табл. 2.

Экспериментальная часть

П о с т р о е н и е к а л и б р о в о ч н о г о г р а - ф и к а. Смешивают диметилформамид ("чистый") из разных склянок для получения однородной партии в 2 литра. Растворяют в I литре диметилформамида 0,031125 г (с точностью до сотых долей мг) орто-нитроанилина. Полученный раствор индикатора хранят в темноте. Раствор пригоден для анализа в течение месяца. В мерную колбу на 25мл вводят пипеткой 20,0 мл раствора индикатора, навеску чистого карбазола и 0,625 мл раствора едкого кали ("ч.д.а.") в метаноле (I,964 г в 50 мл). Доливают диметилформамида в колбу до метки и выдерживают смесь при комнатной температуре 20 минут, после чего дважды измеряют оптическую плотность раствора в кювете толщиной 5 мм на приборе ФЭК-Н-57 с зеленым фильтром № 4. Из двух измерений берут среднее. В кюветы сравнения наливают диметилформамида. Каждую навеску карбазола берут трижды (с точностью до сотых долей миллиграмма) и их полученных трех значений оптической плотности вычисляют среднее значение, которое и наносят на график зависимости оптической плотности от концентрации карбазола. Для построения графика используют 5 точек в интервалах навесок карбазола 55-65 мг. Для указанных интервалов концентраций карбазола получают прямолинейную зависимость между концентрацией карбазола и оптической плотностью, причем чем больше навеска карбазола, тем меньше оптическая плотность.

Х о д о п р е д е л е н и я. Навеску вещества, содержащего около 60 мг карбазола, растворяют в растворе индикатора и поступают далее, как при построении калибровочного графика, повторяя определение с новой навеской необходимое число раз, руководствуясь табл. I. По графику находят количество карбазола, отвечающее найденной оптической плотности раствора и рассчитывают содержание карбазола в навеске.

Авторы приносят искреннюю благодарность Ю.П.Шехиреву за предоставление образца синтетического карбазола.

В ы в о д ы

Разработан новый метод количественного определения карбазола, оценена его точность и показана специфичность для определения карбазола в смеси с его некоторыми 9-производными.

Л и т е р а т у р а

1. E.Sawicki, T.W.Stanley, W.C.Elbert, F.F.Fox. Anal.Chem.3a,1574,
2. D.F.Bender,E.Sawicki,R.M.Wilson. Anal.Chem. 36,1011,1964. 1961.
3. И.П.Жеребцов. Исследование синтеза 9-этанолкарбазолов и некоторые их превращения. Диссертация к.т.н. Томск, 1967.
4. Л.М.Батунер, М.Е.Позин. Математические методы в химической технике. Госхимиздат, 1963,
5. В.В.Налимов. Применение математической статистики при анализе вещества. Физматгиз, 1960.
6. Л.П.Адамович. Рациональные приемы составления аналитических прописей. Изд. Харьковского университета, 1966.