

ANNA-LISA NYLANDER

ODREĐIVANJE AROMATSKIH UGLJIKOVODIKA
 U OTAPALIMA*

Autor daje pregled analitičkih metoda za određivanje aromatskih ugljikovodika u otapalima. Određivanje aromatskih ugljikovodika u otapalima od velikog je značenja za industrijsku higijenu. Detaljno je opisana analitička metoda, kojom se služi kemijski laboratorij Odjela za higijenu rada Nacionalnog Instituta za narodno zdravlje u Tomtebodi (Švedska).

Analize otapala razmjerno su vrlo značajne za analitičku kemiju u vezi s higijenom rada. Organska otapala naišla su na široku industrijsku potrošnju na pr. kao razrjeđivači kod proizvodnje boja, lakova i kožnih ljepila, kao otapala za plastične mase i gumu, kao sredstva za močenje i odstranjivanje boja i t. d. U tu se svrhu upotrebljava priličan broj organskih tekućina kao na pr. alifatski i aromatski ugljikovodici, klorirani ugljikovodici, alkoholi, esteri i ketoni. Ponajčešće se upotrebljavaju smjese.

Aromatski se spojevi odlikuju velikom sposobnošću otapanja, a metode za njihovo određivanje vrlo su važne naročito u industriji boja i lakova. S gledišta industrijske higijene aromatski ugljikovodici kao benzol, toluol i ksilol od najvećeg su interesa. Veoma je važno, da se odredi količina benzola u smjesama otapala, jer benzol može uzrokovati sudbonosno otrovanje. U našem se Institutu mnogo rada posvetilo metodama za određivanje aromatskih spojeva.

Kod analize otapala treba najprije odijeliti otapalo od pigmenta ili drugih nehlapljivih tvari u smjesi. To se čini destilacijom s vodenom parom. Kod tog procesa otapalo se ispari zajedno s vodenom parom. Obično će se destilat razdijeliti u dvije faze: jedna faza sadržava otapalo, a druga vodu. Indeks loma vodene faze određuje se zato, da se kontrolira, ne sadržava li sastojine topljive u vodi. Ako se indeks loma znatno razlikuje od indeksa loma vode, treba nastojati odijeliti otopljene komponente isaljavanjem, a onda ih spojiti s fazom, koja sadržava otapalo. Faza otapala može da sadržava većinu gore spomenutih komponenata, a aromatske spojeve treba od njih odijeliti. Većina metoda, koje nalazimo u literaturi, odnosi se na smjese čistih ugljikovodika. Zatim, te metode obično daju samo

* Pročitano na I. sastanku stručnjaka za higijenu rada, Zagreb, 5.-8. jula 1950.

sumu aromatskih ugljikovodika, koji imaju slična kemijska svojstva. Najprije treba odijeliti ugljikovodike od ostalih otapala, koja se nalaze u smjesi. Zatim treba ugljikovodike frakcionirati na prikladan način, tako da benzol, toluol, ksilol prijeđu u različite frakcije. Tada je tek moguće odrediti količinu raznih aromatskih ugljikovodika analizom svake pojedine frakcije.

Ugljikovodici se mogu odijeliti od ostalih otapala sulfoniranjem (13). Izmjereni dio smjese otapala dulje se vremena mućka sa 85% sumpornom kiselinom. (Ako se upotrebljava sumporna kiselina veće koncentracije, nešto aromatskih ugljikovodika otopit će se u kiselini). Netopljivi ostatak nakon mućkanja sadržava samo alifatske i klorirane ugljikovodike, budući da se ostala otapala sulfoniraju ili otope u sumpornoj kiselini. Ipak treba uzeti u obzir, da se razmjerno velike količine alifatskih i aromatskih ugljikovodika mogu otopiti u sumpornoj kiselini. S tog razloga treba upotrebiti neku korekciju. Prema Weberovoj krivulji za korigiranje (13) nemoguće je odrediti ugljikovodike po metodi sulfoniranja, ako je sadržaj ugljikovodika manji od 11% u smjesi. U takvim slučajevima zgodno je dodati poznatu količinu jednog alifatskog ugljikovodika prije sulfoniranja. Uzima se, da se nezasićeni ugljikovodici otapaju u sumpornoj kiselini. Ako postoji veća količina tih ugljikovodika, na pr. terpena, postupak sumpornom kiselinom može prouzročiti smetnje. Crvenkasto smeđe emulzije formiraju se lako i teško se odvajaju u dvije faze. Metoda sulfoniranja, koja je upravo spomenuta, neprikladna je, kad su prisutni klorirani ugljikovodici stoga, što njihova topljivost nije potpuno istražena. Srećom se klorirani ugljikovodici rijetko nalaze u smjesama, koje sadržavaju aromatske spojeve.

Na taj se način aromatski i alifatski ugljikovodici odijele od ostalih komponenata uzorka. Ta smjesa ugljikovodika se frakcionira destilacijom. Tehnika destilacije znatno je poboljšana u posljednjih 10 godina, i izvede se sve bolji aparati. Za kvantitativne analize treba imati dobru kolonu za frakcioniranu destilaciju. Upotrebom takvog aparata postići ćemo isti rezultat kao ponavljanom običnom destilacijom. Princip destilacije u koloni je taj, da tekućina zakipi u boci, koju nazivamo rezervoarom. Pare se dižu do vrha kolone, gdje se kondenziraju u povratnom hladniku. Glavni dio kondenzata, koji sadržava više hlapljive tekućine nego smjesa u rezervoaru, vraća se kroz kolonu i naziva se povratni kondenzat («reflux»). Kada je kolona u ravnoteži, dio kondenzata odstranjuje se kao destilat. Katkada se ipak dešava t. zv. preplavlivanje, t. j. da je brzina para, koje se dižu, tako velika, da se tim parama povratni kondenzat zaustavlja. Tada se kolona ispuni smjesom pare i tekućine, koja je puna mjehurića. Destilacija se tada mora prekinuti, sve dok se ne postigne ponovna ravnoteža.

Veoma je važno za mogućnost frakcioniranja u koloni to, da se povratni kondenzat što više izloži parama, koje se dižu. S tog razloga se kontaktna površina povećava punjenjem kolone raznovrsnim »pu-

njenjima« ili umetanjem spiralne niti ili vrpce, koja rotira. Za dobru frakcionaciju treba da se destilacija vrši u aparatu s mnogo teoretskih tavana.

Specijalan tip kolone sa spiralnom žicom konstruirao je *Skräblom* (11). Njegov se aparat mnogo upotrebljava u Švedskoj, te Institut ima dva takva aparata. Destilacioni rezervoar ima volumen od 150 ml, a cijev kolone je visoka oko 2 m. Spiralna žica u stupcu izrađena je od monel metala debljine 0.8 mm. Nepovoljno je kod *Skräblomova* aparata to, što on ima tendenciju za preplavlivanje, i to što za destilaciju treba 50—100 ml, pa je pažljivo odjeljivanje dosta mučno, a može potrajati 8—10 sati.

Da se smanji destilaciono vrijeme, upotrebljavamo sada t. zv. kolonu s vrpcom, koja rotira (3); ta kolona zahtijeva vrlo malu količinu tekućine. Visina stupca je mnogo manja nego kod *Skräblomova* aparata, svega 750 mm, ali unatoč tome, aparat ima veliku sposobnost za frakcioniranje. Spomoću jedne metalne vrpce, koja u stupcu rotira sa 1400 okretaja u minuti, dolaze pare i tekućina u ravnotežu. Tendencija za preplavlivanje znatno je manja nego u *Skräblomovoj* koloni.

Ta je kolona mnogo spretnija od *Skräblomove* za vakuum destilaciju, budući da *Skräblomov* aparat ima višu kolonu, pa je pad pritiska veći nego u koloni s vrpcom, koja rotira.

U cijev kolone, kojoj je presjek 8 mm, umetnuta je čelična vrpca. Kolona se omota ogrtačem, na koji se namota otporna žica, koja kompenzira toplinu. Na vanjskom dijelu ogrtača nalazi se zaštitna cijev. Na vrhu kolone nalazi se njen širi dio, glava, spojena s povratnim hladilom. Od glave kolone vodi jedna kapilarna cijev do naprave za hvatanje. Ta se naprava sastoji od 6 graduiranih epruveta po 3 ml, smještenih na okruglom stalku pod staklenim cilindrom između dvije metalne ploče. Cilindar ne propušta zrak, jer je zabrtvljen mekanom gumom. Oduzimanje kondenzata regulira se kapilarnim pipcem. Kapljice padaju izravno iz pipca na kapilarnoj cijevi u epruvetu ispod produženja pipca. Cijevi se izmjenjuju okretanjem stalka. Temperatura kondenzata, kompenzacione žice i destilacionog rezervoara mjeri se termočlancima. Stupac ima otprilike 25 teoretskih tavana, koji su izračunani za najpovoljnije slučajeve.

Obično destiliramo oko 10 ml. Destilacija te količine traje 3—4 sata. Kod određivanja aromatskih ugljikovodika sakupimo tri frakcije. Prva se frakcija diže do 95° C, iduća frakcija od 95° do 120° C, a treća frakcija između 120° i 150° C. Budući da su vrelišta benzola, toluola i ksilola 80, 111 i 139° C, uzimamo da prva frakcija sadržava čitav benzol, druga frakcija čitav toluol, a treća frakcija čitav ksilol.

Za destilacije mogu se pojaviti azeotropске smjese, t. j. smjese sa stalnim vrelištem. Tako na pr. benzol i n-heksan tvore azeotropsku smjesu, koja vrije kod 69° C, a benzol i cikloheksan tvore smjesu, koja vrije kod otprilike 78° C. S tog razloga treba da se prije analize razmotre mogućnosti za stvaranje azeotropskih smjesa.

Od mnogobrojnih metoda za određivanje količine aromatskih ugljikovodika ovdje ćemo spomenuti samo one, koje se najviše upotrebljavaju. Možemo ih podijeliti na optičke i kemijske metode. Neke od najvažnijih optičkih metoda su metoda disperzije (6, 8, 9), spektrografska (10) i spektrofotometrička metoda (12). Od kemijskih metoda spomenut ćemo sulfoniranje (1,5), nitraciju (5,7) i butanonske metode (2,4).

Metoda, koju mi upotrebljavamo, jest metoda disperzije. To je optička metoda osnovana na indeksu loma, i analiza se vrši brzo. U početku su tu metodu razvili *Grosse* i *Wackher* (6). Kasnije su metodu popravili drugi istraživači. *Grosse* i *Wackher* upotrebljavali su specifičnu disperziju raznih ugljikovodika. Disperzija Δ neke supstancije je numerička razlika indeksa loma za dvije određene dužine vala.

Specifična disperzija δ je disperzija Δ podijeljena s gustoćom d , oboje određeno kod 20° C. Taj se kvocijent pomnoži sa 10^4 radi preglednosti brojeva:

$$\delta = \frac{n_1 - n_2}{d} \times 10^4$$

Metoda analize osniva se na činjenici, da svi zasićeni ugljikovodici, parafini, kao i nafteni, mono- i policiklički, nezavisno od svojih molekularnih težina, imaju praktički istu specifičnu disperziju 99 ± 1 . Naprotiv je specifična disperzija aromatskih ugljikovodika i olefina viša. Za olefine je otprilike 110, a za aromatske ugljikovodike oko 185. Povećanje specifične disperzije smjese, koja sadržava aromatskih ugljikovodika i olefina, proporcionalno je s njihovom količinom. Prema tome možemo postaviti ovu jednadžbu:

$$\delta_{smjesa} = \delta_{zasić.} + (\delta_{arom.} - \delta_{zasić.}) \times \frac{\text{težinski } \% \text{ aromatika}}{100} \\ + (\delta_{olefina} - \delta_{zasić.}) \times \frac{\text{težinski } \% \text{ olefina}}{100}$$

gdje je δ smjese eksperimentalno utvrđena vrijednost specifične disperzije smjese, a $\delta_{arom.}$ i $\delta_{olefina}$ su prosječne specifične disperzije čistih aromata i čistih olefina u smjesi; $\delta_{zasić.}$ je specifična disperzija zasićenih ugljikovodika. Budući da je $\delta_{zasić.}$ gotovo uvijek praktičke vrijednosti 99, a posljednji član obično iznosi 0,16 puta bromni broj, težinski je procenat aromatskih ugljikovodika u smjesi izražen ovako:

$$\text{težinski } \% \text{ aromatika} = \frac{\delta_{smjesa} - 0,16 \times \text{bromni broj} - 99}{\delta_{arom.} - 99} \times 100$$

Kod upotrebe Grosse-Wackherove metode treba odrediti bromni broj, disperziju i gustoću svake frakcije. Specifična disperzija izračuna se tako, da se disperzija podijeli s gustoćom. O određivanju disperzije govorit ćemo kasnije. Metoda se izvodi razmjerno lako. Optička mjerenja zahtijevaju samo nekoliko minuta posla. Određivanje bromnog broja i gustoće zahtijeva nešto više vremena, ali ne traje naročito dugo.

U Institutu upotrebljavamo metodu disperzije, koju je objavio Joffe (8). Njegova se metoda osniva na zakonu relativne disperzije svijetla. Taj se zakon može izraziti formulom:

$$\omega = \frac{n_F - n_C}{n_D - 1} \times 10^3$$

gdje je ω relativna disperzija; n_F , n_C i n_D su indeksi loma za modre i crvene spektralne linije u vodikovu spektru, i žute linije u natrijevu spektru (odgovarajuće valne dužine su 4861, 6563 i 5893 angstr.). Svi indeksi loma odrede se kod iste temperature, obično kod 20° C. Prosječna vrijednost relativne disperzije za parafine i naftene je 17,5. Joffeova metoda osnovana je na toj vrijednosti, budući da se razni parafini i nafteni ne razlikuju mnogo od prosječne vrijednosti.

Relativna disperzija najjednostavnijih aromatskih ugljikovodika je gotovo dvostruka nego relativna disperzija parafina i naftenskih ugljikovodika. Joffe je na pr. pronašao, da je relativna disperzija benzola jednaka 33,4, a toluola 32,3, a prosječna vrijednost za tri ksilenska izomera iznosi 31,5. Budući da je relativna disperzija otprilike linearna funkcija koncentracije aromatskih komponenata smjese, možemo postaviti ovaj izraz za izračunavanje koncentracije, P , aromatskih ugljikovodika u smjesi (u težinskim procentima):

$$P = \frac{\omega_{smjesa} - \omega_{zasić.}}{\omega_{arom.} - \omega_{zasić.}} \times 100,$$

gdje su ω_{smjesa} , $\omega_{zasić.}$ i $\omega_{arom.}$ relativna disperzija smjese, zasićenih ugljikovodika i čistih aromatskih ugljikovodika, kojih se prisustvo očekuje u smjesi; uzima se, da je $\omega_{zasić.}$ 17,5, a relativne disperzije aromatskih ugljikovodika upravo smo spomenuli. Dovoljno je, da se po toj metodi mjeri relativna disperzija raznih frakcija. Upotrebom Pulfrichova refraktometra postiže se velika točnost. S Abbeovim refraktometrom točnost je manja, ali i taj refraktometar zadovoljava. Mi upotrebljavamo Abbeov refraktometar. Disperzija se mjeri pomoću kompenzatora. Na taj se način može mjeriti razlika u indeksima loma kod modre i crvene linije vodikova spektra. Za to je dovoljno, da se odredi kut disperzije Z , koji se očita s prstena na donjem kraju cijevi. Skala se na prstenu dijeli u 120 dijelova. Broj dijelova na skali, koji odgovaraju kompletnoj akromatičnosti, obično se označuje Z .

Disperzija $n_F - n_C$ izračunava se spomoću formule:

$$n_F - n_C = A + B \cdot \sigma$$

Svaki Abbeov refraktometar snabdjeven je specijalnom tabelom s vrijednostima A , B i σ za razne Z i indekse loma. $n_F - n_C$ očitava se direktno s tabele. Tada se ω i P lako izračunaju upotrebom upravo spomenute formule.

Naša određivanja vrše se na ovaj način: odredi se gustoća svake destilacijske frakcije i izračuna se ukupna težina frakcije. S Abbeovim refraktometrom odredimo indeks loma i Z , gdje je Z , kao što je već spomenuto, osnovni element za kalkulaciju. Tada se izračuna ω -vrijednost za svaku frakciju. *Joffe* (9) je u jednom od svojih kasnijih radova uzeo u obzir, da olefini mogu biti prisutni, te je s toga razloga odredio jedni broj. Ipak još nismo primijenili nikakvih korektura za olefine, budući da se oni odjeljuju kod sulfonacije prije destilacije.

Spektrofotometrička metoda (12) osniva se na razlici ultravioletnih apsorpcijskih spektara benzola, toluola i ksilola, koji se razlikuju dovoljno, da se može točno odrediti svaka komponenta. Ultravioletna apsorpcija naročito je korisna za određivanje aromatskih ugljikovodika, jer ti često dolaze zajedno sa zasićenim ugljikovodicima, koji nemaju apsorpcije u spektralnim predjelima, koji se upotrebljavaju kod analize, i prema tome ne smetaju.

Prema Beerovu zakonu $D = Ec$, gdje je

$$D \text{ optička gustoća} = \log \left(\frac{1}{\text{propusnost}} \right),$$

E = koeficijent ekstinkcije,

c = koncentracija komponente, koja apsorbira,

E je dakako funkcija valne dužine.

Prema Beerovu zakonu mogu se postaviti ove jednadžbe za sistem od n komponenata, koje apsorbiraju:

$$c_n = k_{n1} D_1 + k_{n2} D_2 + k_{n3} D_3 \dots + k_{nn} D_n.$$

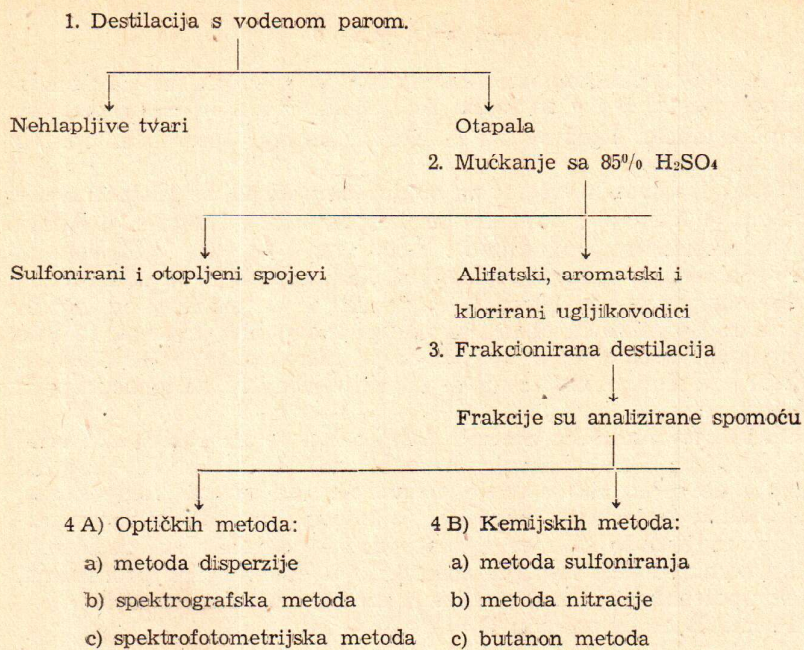
gdje je c_n = koncentracija n -te komponente,

k_{nn} konstanta za n -tu komponentu kod n -te valne dužine,

D_n = optička gustoća kod n -te valne dužine.

Prema tome treba odrediti optičku gustoću kod n valnih dužina, ako smjesa sadržava n -raznih komponenata. Konstante se određuju baždarenjem s čistim spojevima. Koncentracija raznih tvari može se izračunati iz gornjeg sistema jednadžba. Na taj se način može istovremeno odrediti količina nekoliko komponenata. U praksi se ipak pokazalo, da točnost nije tolika kao onda, kad je prisutan samo jedan aromatski ugljikovodik. Zato se preporučuje, da se ta metoda upotrebi samo nakon odjeljivanja aromatskih ugljikovodika destilacijom.

ŠEMA OPISANIH METODA



LITERATURA

1. Astm, part III-A, (1946) 913.
2. Baernstein, H. D., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **15** (1943) 251.
3. Björkman, A. i Olavi, S., Svensk Kem. Tidskr., **58** (1946) 145.
4. Dolin, B. H., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **15** (1943) 242.
5. Gnam, H., Die Lösungsmittel und Weichhaltungsmittel, Stuttgart (1941) 49, 105.
6. Grosse, A. V. i Wackher, R. C., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **11** (1939) 614.
7. Holde, D., Kohlenwasserstofföle und Fette, Berlin (1933) 209.
8. Joffe, B. V., J. Gen. Chem. (U.S.S.R.), **16** (1946) 1121.
9. Joffe, B. V., Compt. Rend. Acad. Sci. U.S.S.R., **53** (1946) 433.
10. Luszczak, A., Wiener Med. Wochenschrift, **86** (1936) 91, 127, 150.
11. Skräblom, K. I. i Linder, A., Tekn. Tidskr., **67**, No. 7, 12 (1937).
12. Tunnichiff, D. D., Brattain R. R. i Zumwalt, L. R., Anal. Chem., **21** (1949) 890.
13. Weber, H. H., Praktische Lösungsmittelanalyse, Leipzig 1936.

Odjel za higijenu rada,
Nacionalni Institut Narodnog Zdravlja,
Tomteboda, Švedska

SUMMARY

DETERMINATION OF AROMATIC HYDROCARBONS IN SOLVENTS*

The author gives a review of analytical methods for the determination of aromatic hydrocarbons in solvents with particular reference to those used in the Department of Occupational Hygiene, National Institute of Public Health, Tomtebodav.

* Delivered before the Conference of Industrial Hygiene, Zagreb, July 5, 1950.