

УДК 543.63; 543.242

Т. И. Ахметова, Л. Я. Гатиятуллина

РАСШИРЕНИЕ ИНТЕРВАЛА ОПРЕДЕЛЯЕМЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ НИТРОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА ПРИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОМ ТИТРОВАНИИ В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ

Ключевые слова: ингибитор, нитроксильный радикал, метод анализа.

В статье рассмотрены особенности определения нитроксильного радикала в растворе ингибитора окислительно-восстановительным титрованием. Описана методика, обеспечивающая удовлетворительную воспроизводимость и правильность результатов определения нитроксильного радикала в широком диапазоне концентраций.

Keywords: inhibitor, nitroksil radical, method of analysis.

In the article the features of the nitroksil radical in solution of redox titration. Explains how to ensure satisfactory repeatability and accuracy of results of determination of nitroksil radical in a wide range of concentrations.

Высокоэффективные ингибиторы термополимеризации и смолообразования непредельных органических соединений на основе 2,2',6,6'-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксида (ТМПО) находят широкое применение в нефтехимической промышленности. Их используют в процессах разделения продуктов пиролиза ректификацией, компримирования пирогаза, выделения и очистки стирола, бутадиена, изопрена и их фракций [1,2,3]. Аналитический контроль соблюдения нормируемых концентраций ингибитора осуществляют путем определения нитроксильного радикала в растворе, для чего важно иметь доступную и надежную методику, обладающую удовлетворительной воспроизводимостью и правильностью [4,5].

Известные инструментальные методы определения нитроксильного радикала по спектрам ЯМР или ЭПР, методами масс-спектропии, полярографии связаны с использованием дорогостоящей и сложной аппаратуры, что неприемлемо для применения в производственной лаборатории. Метод определения по колебаниям нитроксильной группы в области $1340 - 1370 \text{ см}^{-1}$ (ИК-спектроскопия) характеризуется низкой специфичностью – сравнение ИК-спектров радикалов со спектрами соответствующих аминов и гидроксиламинов во многих случаях не позволяет выделить полосы, обусловленные колебаниями $>\text{N}-\text{O}^{\bullet}$ группы, поскольку в этой же области присутствует большое количество полос, связанных с деформационными колебаниями алкильных групп [6].

Для количественного определения нитроксильной группы в органическом растворителе, выбранном из класса ароматических углеводородов (бензол, толуол) или алифатических спиртов (метанол, этанол), применяют метод заместительного титрования, по которому анализируемую пробу обрабатывают водным раствором йодида калия или натрия в присутствии уксусной кислоты, выделившийся йод титруют тиосульфатом натрия. На основании результатов титрования и закона эквивален-

тов вычисляют содержание нитроксильного радикала в исследуемом растворе. [6, 7]. Ограничением для применения метода при определении нитроксильной группы в углеводородном растворителе является узкий диапазон определяемых концентраций ($0,7 \div 1,2$) моль/дм³. Отмечается увеличение погрешности измерения пропорционально величине отклонения концентрации от указанного диапазона. Причиной такой зависимости является то, что при увеличении объема углеводородной пробы реакционная среда представляет собой гетерогенную систему, где полное протекание реакции обуславливается условиями экстракции. Как известно [8], экстракция E (в процентах) зависит от коэффициента распределения (D =отношение концентраций растворенного вещества в фазе 1 и в фазе 2), и отношения объемов двух фаз ($V_{\text{орг}} / V_{\text{вод}}$):

$$D = C_{\text{орг}} / C_{\text{вод}} ; \quad E = 100 \cdot D / [D + (V_{\text{вод}} / V_{\text{орг}})] .$$

Таким образом, при увеличении объема пробы с целью расширения диапазона определяемых концентраций, необходимо соответствующее изменение факторов, влияющих на обеспечение полноты протекания реакции. Учитывая изложенное, авторами разработаны условия проведения анализа, обеспечивающие расширение диапазона определяемых концентраций нитроксильной группы в углеводородном растворителе йодометрическим титрованием с визуальной индикацией точки эквивалентности. Сущность метода заключается в обработке пробы водным раствором йодида калия в присутствии уксусной кислоты при мольном соотношении нитроксильный радикал : йодид калия, равном ($0,02 \div 0,10$) : 1, и объемном соотношении водный раствор йодида калия : уксусная кислота : органический растворитель, равном 1 : 5 : ($1,3 \div 10$), в условиях непрерывного перемешивания в течение 30 мин и последующем титровании выделившегося йода тиосульфатом натрия. Изложенные условия проведения анализа при диапазоне концентраций ТМПО от 0,1 до 10 % масс (от 0,018 до 1,8 % масс. в

расчете на нитроксильный радикал; коэффициент пересчета 30/170, где 30 – молярная масса эквивалента нитроксильного радикала, 170 – молярная масса эквивалента ТМПО) соблюдаются при расчетных значениях объемов пробы, уксусной кислоты и раствора йодида калия с молярной концентрацией 2,0 моль/дм³, указанных в таблице 1.

Таблица 1 - Рекомендуемые условия проведения анализа раствора ТМПО

Предполагаемая массовая доля ТМПО, %	Рекомендуемые условия				Молярное соотношение нитроксиль- ный ради- кал:йодид калия
	Масса на- вески про- бы, г	Объем уксусной кислоты, см ³	Объем раствора йодида калия, см ³	Молярная концен- трация титранта, моль/дм ³	
От 0,10 до 0,25 вкл.	7,8	5	1	0,02	(0,02 – 0,06) : 1
Св.0,25 до 0,60 вкл.	7,8	10	2	0,1	(0,03 – 0,07) : 1
Св.0,60 до 1,50 вкл.	7,8	20	4		(0,04 – 0,09) : 1
Св.1,50 до 2,50 вкл.	4,4				(0,04 – 0,07) : 1
Св.2,50 до 5,00 вкл.	2,2				(0,04 – 0,08) : 1
Св.5,0 до 10,0 вкл.	1,3				(0,05 – 0,09) : 1

Проведение анализа. В коническую колбу вместимостью 250 см³ вносят анализируемую пробу взвешиванием колбы до и после внесения пробы до второго десятичного знака. Массу пробы и объемы далее приливаемых реагентов выбирают по таблице 1. К содержимому колбы приливают пипеткой ледяную уксусную кислоту и раствор йодида калия с молярной концентрацией с(KI)=2,0 моль/дм³, колбу закрывают пробкой, смоченной раствором йодида

калия, обертывают черной салфеткой и перемешивают на встряхивателе в течение 30 минут. Затем приливают 50 см³ дистиллированной воды, и титруют выделившийся йод раствором тиосульфата натрия с выбранной молярной концентрацией. В условиях рабочего опыта, но без добавления пробы проводят контрольный опыт.

Статистической обработкой экспериментальных результатов установлено, доверительные границы относительной случайной погрешности при $r=0,95$ составляют $\pm 5,5\%$ в диапазоне концентраций ТМПО от 0,10 до 2,0 % масс. (от 0,018 до 0,35 % масс. в расчете на нитроксильный радикал); $\pm 2,8\%$ в диапазоне концентраций свыше 2,0 до 10 % масс (свыше 0,35 до 1,8 % масс. в расчете на нитроксильный радикал). Метрологические характеристики методики удовлетворяют требованиям аналитического контроля процессов ингибирования термополимеризации и смолообразования с применением ингибиторов на основе ТМПО.

Литература

1. Патент РФ 2128171.
2. Патент РФ 2114154.
3. Патент РФ 2285687.
4. Горюнова С.М., Задворнова О.В., Юсупов Р.А., Николаева Н.Г. / Вестник Казанского технологического университета. 2003. №1 – С.399-403.
- 5 Т.И. Ахметова, Г.В. Кияненко / Вестник Казанского технологического университета. 2012. – Т.16 № 21. – с.12-14.
6. Розанцев Э.Г., Шолле В.Д. Органическая химия свободных радикалов. – М.: Химия, 1979. – Стр. 195, 196, 215.
- 7 Ингибитор ИПОН 4401. Технические условия. ТУ 2415 – 362 - 05842324 - 2000, ОАО НИИ "Ярсинтез", г. Ярославль.
- 8 Пиккеринг У.Ф. Современная аналитическая химия. Пер. с англ.М., «Химия», 1977. С.500.

© **Т. И. Ахметова** – канд. хим. наук, доцент кафедры химии НХТИ КНИТУ, eldargaleev@inbox.ru; **Л. Я. Гатиятуллина** – нач. исследовательской лаборатории аналитической химии НТЦ ОАО «Нижнекамскнефтехим».