

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК 542.61 + 543.422

ЖИЛКО
Вячеслав Владимирович

**ИОННЫЕ АССОЦИАТЫ НА ОСНОВЕ КРАСИТЕЛЕЙ –
РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

Минск, 2009

Работа выполнена в Белорусском государственном университете

Научный руководитель –

Рахманько Евгений Михайлович,
доктор химических наук, профессор,
Белорусский государственный университет,
заведующий кафедрой аналитической химии.

Официальные оппоненты:

Солдатов Владимир Сергеевич,
академик НАН Беларуси,
доктор химических наук, профессор,
ГНУ «Институт физико-органической химии
НАН Беларуси», заведующий отделом высокомолекулярных соединений;

Жебентяев Александр Ильич,
кандидат химических наук,
доктор фармацевтических наук, профессор,
УО «Витебский государственный ордена
Дружбы народов медицинский университет»
заведующий кафедрой аналитической и токсикологической химии.

Оппонирующая организация –

Государственное научное учреждение «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси».

Защита состоится 19 июня 2009 г. в 16:00 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.01.09 при Белорусском государственном университете по адресу: 220050, г. Минск, ул. Ленинградская 8 (юридический факультет), ауд. 407. Телефон ученого секретаря 209-55-58.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского государственного университета.

Автореферат разослан “19” мая 2009 г.

Ученый секретарь совета
по защите диссертаций,
д.х.н., профессор

Е.А. Стрельцов

КРАТКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Высшие карбоновые кислоты широко распространены в природе, как основные структурные составляющие жиров и фосфолипидов. Известно наличие значительных количеств природных свободных высших карбоновых кислот в молоке и молочных продуктах, плазме крови, отходах и побочных продуктах пищевой промышленности, сточных водах, нефти и нефтепродуктах. Данные кислоты вызывают сильную коррозию оборудования, обладают определенной токсичностью, а также могут указывать на протекающие процессы разрушения жиров. Наличие точных, простых и экономичных методов определения высших карбоновых кислот, а также общей кислотности в вышеуказанных объектах – необходимый критерий технологического контроля их производства. Чувствительные и экономичные методики определения высших карбоновых кислот в водных растворах необходимы для мониторинга окружающей среды. Разработка методов определения кислотных примесей в полимерах, в частности, в поливинилхлориде, открывает возможности усовершенствования пленочных электродов и позволяет решить некоторые теоретические и практические вопросы функционирования мембранных электродов, в частности, проблемы снижения пределов обнаружения.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами, темами. Диссертационная работа выполнялась в рамках госбюджетной НИР «Разработка новых подходов к управлению потенциометрической селективностью и чувствительностью ионоселективных электродов с пластифицированными полимерными мембранами и принципов создания электродов с улучшенными эксплуатационными характеристиками» № гос. рег. 2002841, выполнявшейся в 2001-2005 гг., в соответствии с Государственной программой ориентированных фундаментальных исследований «Полимер-2», утвержденной Постановлением Совета министров Республики Беларусь от 2 мая 2003 г. № 594 и постановлением Президиума НАН Беларуси от 29 сентября 2003 г. № 89.

Цели и задачи исследования. Основными целями исследования являются:

1. Изучение особенностей экстракции ионных ассоциатов высших карбоновых кислот с катионными красителями; на основании полученных данных разработка экстракционно-фотометрической методики количественного определения высших карбоновых кислот.
2. Изучение особенностей взаимодействия ассоциата сульфоталеи-

новый краситель – четвертичное аммонийное основание с кислотами; на основании полученных результатов разработана фотометрическая методика определения содержания кислот.

Для достижения поставленных целей необходимо было решить следующие задачи:

1. Исследовать зависимости экстракции ионных ассоциатов высших карбоновых кислот с катионными красителями (сафранин Т, метиленовый голубой, бриллиантовый зеленый) от природы кислот, природы растворителя и значения pH.

2. Исследовать влияние природы сульфоталеинового красителя и четвертичного аммонийного основания, а также природы и состава органического растворителя на реакцию кислоты с ионным ассоциатом типа сульфоталеиновый краситель – четвертичное аммонийное основание.

Объектами исследования являются экстракционные системы с участием водорастворимых катионных красителей и высших карбоновых кислот, а также ряд одно- или двухкомпонентных монофазных систем, содержащих ионные ассоциаты вида сульфоталеиновый краситель – четвертичное аммонийное основание.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты влияния природы красителя, растворителя, длины углеводородного радикала карбоновых кислот и значения pH водной фазы на экстракцию ионных ассоциатов высших карбоновых кислот с катионным красителем сафранином Т.

2. Влияние строения сульфоталеинового красителя, природы и силы кислоты, а также состава органического растворителя на величину константы равновесия реакции взаимодействия ионного ассоциата вида сульфоталеиновый краситель – четвертичное аммонийное основание с кислотой.

3. Ионные ассоциаты типа сульфоталеиновый краситель – четвертичное аммонийное основание – реагенты для определения количественного содержания высших карбоновых кислот и общей кислотности органических веществ.

4. Катионный краситель сафранин Т – эффективный реагент для количественного экстракционно-фотометрического определения высших карбоновых кислот.

5. Методики монофазного определения общего содержания кислот в пищевых маслах, нефтепродуктах, полимерах и реактивах.

Личный вклад соискателя. Экспериментальные результаты, включенные в диссертацию, преимущественно получены лично автором. Планирование исследований, анализ и обобщение полученных результатов, подготовка и напи-

сание научных публикаций осуществлялись совместно с научным руководителем (профессором Е.М. Рахманько). Вклад студента А.Ю Петрова заключался в совместной работе по получению некоторых промежуточных результатов. Вклад профессора В.В. Егорова заключался в консультативной помощи при написании статей № 1 и № 5.

Апробация результатов диссертации. Материалы диссертации были представлены на следующих конференциях:

1. VII межвузовской научно-методической конференции молодых ученых (г. Брест, 2005);
2. III Международной конференции «Экстракция органических соединений» (г. Воронеж, 2005 г.);
3. International conference Analytical Chemistry and Chemical Analysis (AC&CA-05) (г. Киев, 2005).

Опубликованность результатов диссертации. Основные результаты диссертации опубликованы в 11 научных работах, из них 6 – статьи в рецензируемых научных журналах (2,1 авт. листа) и 5 – тезисы докладов на научных конференциях (0,5 авт. листа). Кроме того, в Госстандарте зарегистрированы и утверждены технические условия ТУ ВУ 100117887.074-2005.

Структура и объем диссертации. Диссертация включает введение, общую характеристику работы, основную часть, состоящую из 5 глав, заключения, 4 приложений. Полный объем диссертации составляет 139 страниц, в том числе 40 рисунков на 18 страницах, 24 таблицы на 14 страницах, 4 приложения на 14 страницах. Библиографический список состоит из 145 наименований (в том числе 11 авторских) на 12 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **первой главе** (“Литературный обзор”) содержится анализ литературных данных о методах количественного определения высших карбоновых кислот (ВКК). Показано, что в настоящее время отсутствуют простые, точные и высокочувствительные методы определения ВКК и общей кислотности. В частности, отсутствуют экстракционно-фотометрические методы определения ВКК. Однако представляется весьма перспективным применение экстракционно-фотометрического метода для количественного определения ВКК с катионным красителем сафранином Т (СФТ).

Во **второй главе** (“Экспериментальная часть”) приведены методики приготовления ионных ассоциатов сульфоталеиновых красителей с четвертичными аммонийными основаниями (СФК – ЧАО), составы использованных бу-

ферных растворов, получены константы экстракции ВКК. Также определены молярные коэффициенты экстинкции СФТ в водной и органической фазах. На рисунке 1 представлены структурные формулы некоторых из изученных веществ.

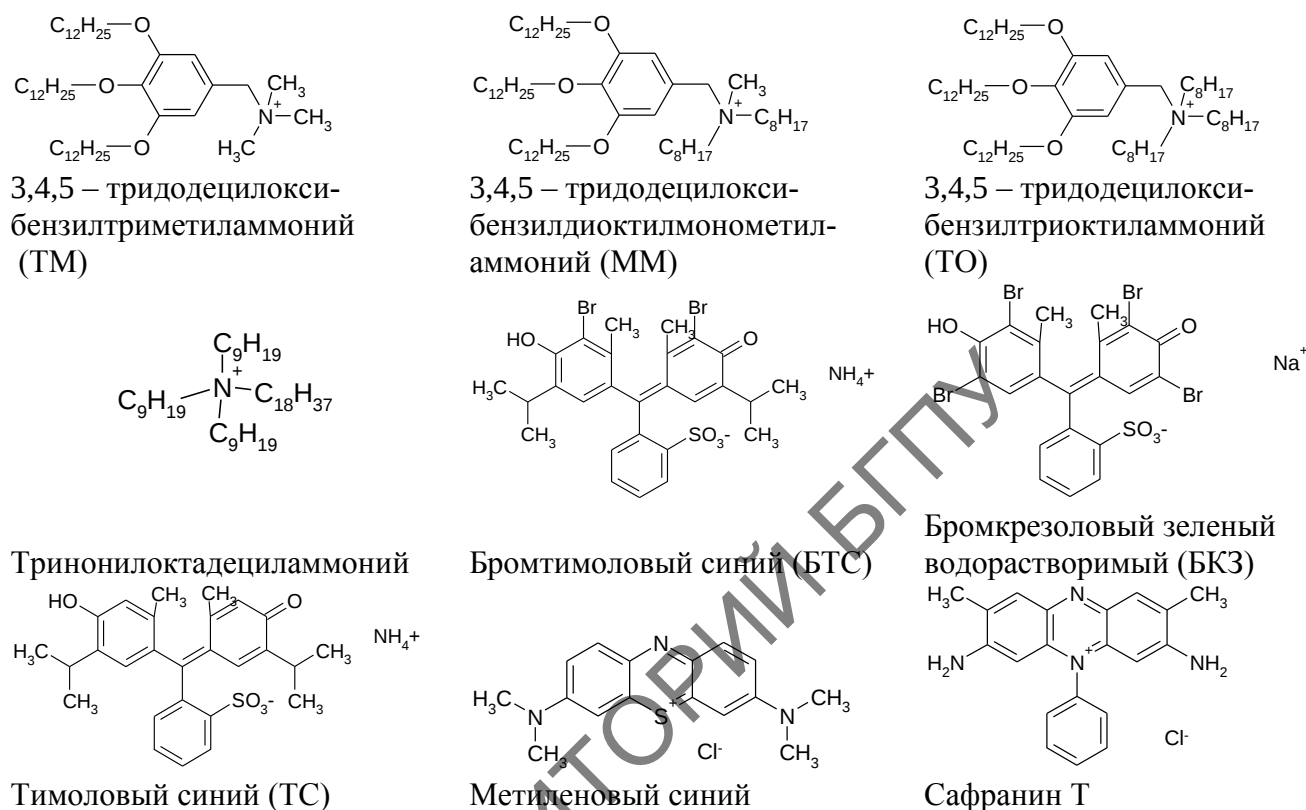


Рисунок 1 - Химические формулы изученных красителей и четвертичных аммонийных солей

Для описания равновесия (1)



предложено использовать условную константу (2) экстракции (K_{ex}^1), приняв степень диссоциации ВКК равной 100%, т.е. не учитывая ее ассоциацию в водной фазе и экстракцию в органическую фазу в молекулярной форме.

$$K_{ex}^1 = \frac{[\text{СФТ}^+\text{RCOO}^-]}{[\text{RCOO}^-] \cdot [\text{СФТ}^+]}. \quad (2)$$

Также во второй главе представлены данные по зависимости констант равновесия реакции разрушения высшей карбоновой кислотой ассоциата СФК-ЧАО по реакции (3) от различных параметров. С помощью программного комплекса Origin® v. 7.0220 рассчитаны константы (K_p) равновесия реакции разру-

шения ВКК ассоциата СФК – ЧАО.



В третьей главе (“Некоторые закономерности экстракции ионных ассоциатов, образованных высшими карбоновыми кислотами и катионными красителями”) показано, что на экстракцию СФТ с ВКК значительный эффект оказывает изменение рН и длина радикала ВКК. С целью выяснения причин данного эффекта была изучена зависимость условных констант экстракции K_{ex}^1 для различных ВКК (C_{10} - C_{18}) для диапазона рН 8,0 – 13,9. Как видно из рисунка 2,

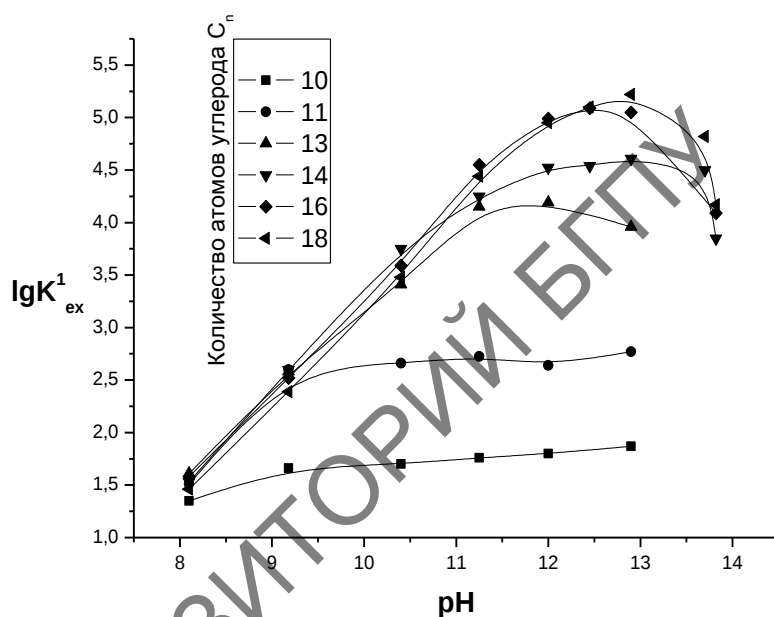


Рисунок 2 - Зависимость логарифмов условных констант экстракции ($\lg K_{ex}^1$) СФТ - ВКК (C_{10} - C_{18}) от значения рН

$\lg K_{ex}^1$ для каждой ВКК при исследованных значениях рН имеется три четко выраженных участка: наклонный участок, участок плато, а для C_{14} - C_{18} ВКК, изученных для наиболее широкого интервала рН, также наблюдается и третий участок с понижением значений $\lg K_{ex}^1$. Теоретический анализ полученных результатов проводился отдельно для каждого из трех выделенных участков.

Наклонный участок. В общем виде K_{ex}^1 имеет вид:

$$K_{ex}^1 = \frac{K_{ex}}{1 + \frac{[\text{H}^+] \cdot (1 + P_{\text{RCOON}})}{K_a}}, \quad (4)$$

где K_{ex} — концентрационная константа экстракции СФТ с ВКК, $K_a \approx 4.85 \cdot 10^{-5}$

– константа диссоциации ВКК. Учитывая то, что значения констант распределения ВКК (P_{RCOOH}) весьма велики (например, $P_{C_9H_{19}COOH} = 5,2 \cdot 10^4$), то $1 + P_{RCOOH} \approx P_{RCOOH}$. Уравнение (4) тогда преобразовывается в уравнение (5).

$$K_{ex}^1 = \frac{K_{ex} \cdot K_a}{[H^+] \cdot P_{RCOOH}} \quad (5)$$

С помощью метода инкрементов в работе было показано, что выражение $\frac{K_{ex} \cdot K_a}{P_{RCOOH}}$ является константой. Т.е. K_{ex}^1 на наклонном участке не зависит от природы кислоты, что подтверждает полученные результаты.

Плато. Наблюдаемое на рисунке 2 явление выхода на плато можно объяснить исходя из тех же предпосылок, что и для наклонного участка, но только в данном случае достигается полный перевод неионизированной формы ВКК из органической фазы в водную, т.е. при полной ионизации ВКК. В данном случае

$$K_{ex}^1 = \frac{K_{ex}}{1 + \frac{[H^+] \cdot (1 + P_{RCOOH})}{K_a}} = K_{ex} \quad (6)$$

В этом случае значения K_{ex}^1 должны были бы быть равными K_{ex} и отличаться в гомологическом ряду по своему значению в соответствии с числом CH_2 -групп. Сделанные выводы подтверждаются наблюдаемыми значениями $\lg K_{ex}^1$ для $C_{11} - C_{14}$. Однако, по достижении общего числа атомов углерода ВКК, равного 16 и более, с увеличением длины углеводородного радикала ВКК наблюдается постепенное сближение $\lg K_{ex}^1$, и уже для $C_{16} - C_{18}$ данные различия незначительны. Предположено, что причина данного явления – ассоциация СФТ с OH^- ионами, и соответственно, уменьшение экстракции СФТ с ВКК. Как следует из расчетов, константа образования гидроксокомплекса СФТ с OH^- $K_{СФТОН}^{OH} \approx 160$. Этот процесс, например, уже при $pH = 12,8$ приводит к уменьшению $\lg K_{ex}^1$ на 1.

На участке убывания значений условной константы ($pH \geq 13$) для $\lg K_{ex}^1$ также наблюдаются значительные отклонения от расчетных. Кроме вышеуказанной ассоциации СФТ с OH^- ионами, для случая ВКК C_{16} и C_{18} , когда $\lg K_{ex}^1$ вообще не достигают своих предсказанных значений, и близки между собой, предполагается экстракция ВКК в форме солей.

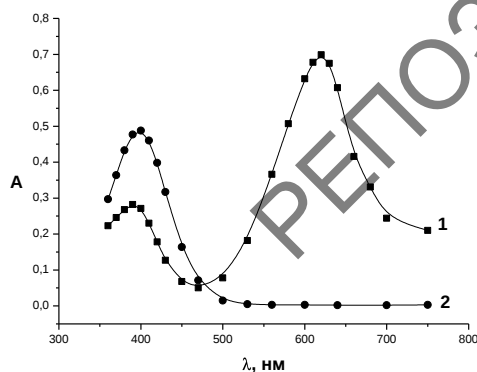
В работе были исследованы и другие факторы, влияющие на экстракцию катионных красителей с ВКК. В ходе подбора подходящего экстрагента было

обнаружено, что для экстракции СФТ с ВКК не подходят индивидуальные растворители. Гептан практически не экстрагирует ассоциат СФТ с ВКК. А толуол и другие более полярные растворители (хлористый метилен, хлороформ) слишком активно экстрагируют сам СФТ в отсутствие ВКК. Подходящим является лишь комбинированный двухкомпонентный растворитель, например, содержащий около 4% об. н-октанола в гептане.

Установлено также, что примеси большинства неорганических анионов и полярных органических анионов (за исключением ClO_4^- и SCN^-) не оказывают влияния на экстракцию СФТ с ВКК. К достоинствам СФТ относится и высокая устойчивость во времени его водных растворов при различных значениях pH.

Необходимо отметить сильную экстракцию СФТ из сильнощелочной среды в форме ионного ассоциата $\text{СФТ}^+\text{ОН}^-$. Были получены основные константы, характеризующие данный процесс. Данное явление требует более детального, выходящего за рамки работы, изучения в связи с тем, что наблюдается сродство ОН^- иона к СФТ, примерно на 5,3 порядка превышающее теоретическое.

Четвертая глава (“Взаимодействие ВКК в органической фазе с ионными ассоциатами СФК - ЧАО”). В основе данного метода лежит реакция взаимодействия ВКК с ионным ассоциатом ЧАО – двухзарядная форма СФК. В ходе данной реакции происходит значительное изменение в спектрах поглощения продуктов и реагентов (рисунок 3).



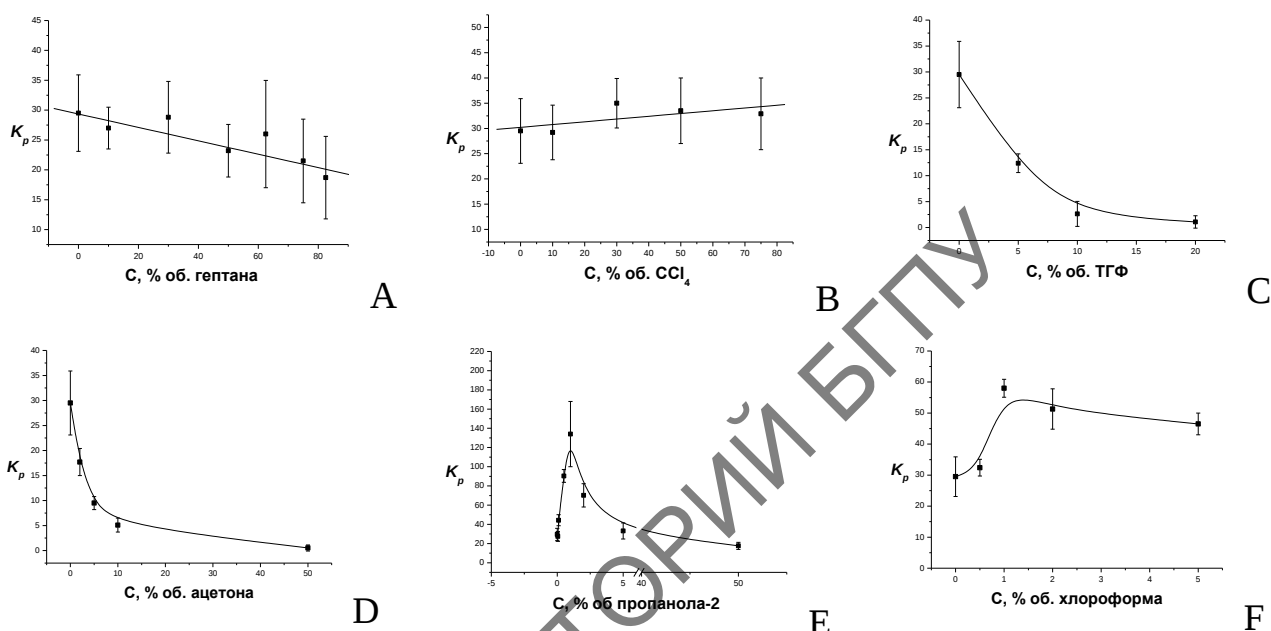
- 1 – дизамещенный ассоциат
 $(\text{ТНОДА}^+)_2\text{БТС}^{2-}$;
 2 – монозамещенный ассоциат
 $\text{ТНОДА}^+\text{НБТС}^-$

Рисунок 3 - Спектры поглощения ионных ассоциатов БТС в толуоле

При исследовании различных СФК установлено, что спектры поглощения ассоциатов ТНОДА с двухзарядными СФК имеют схожий вид, что свидетельствует о схожести строения всех ассоциатов вне зависимости от природы их СФК и ЧАО. Поэтому в качестве стандартной была выбрана реакция разрушения пальмитиновой кислотой в толуоле ионного ассоциата $(\text{ТНОДА}^+)_2\text{БТС}^{2-}$, описываемая уравнением (7):



Оказалось, что значения константы данной реакции K_p зависят от природы растворителя (рисунок 4). Изменение K_p может быть объяснено с позиций специфической сольватации ионов. В случае гептана и CCl_4 отсутствие таковой для обоих растворителей практически не изменяет K_p . В случае тетрагидрофурана (ТГФ) и ацетона (основания) причиной уменьшения K_p служит взаимодействие по основному типу. Поэтому данные растворители нивелируют силу кислот по сравнению с толуолом.



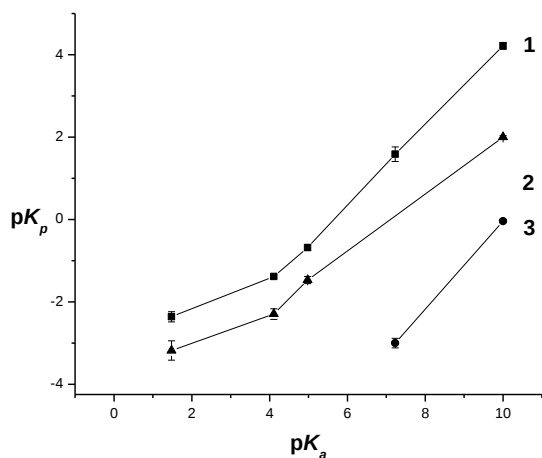
А – гептан, В – CCl_4 , С – тетрагидрофуран, D – ацетон, Е – пропанол-2, F – хлороформ

Рисунок 4 - Влияние содержания растворителя в толуоле на константу равновесия K_p (уравнение 7)

В случае добавок к толуолу кислых растворителей пропанола-2 и хлороформа максимум в значениях K_p возникает из-за разнонаправленных процессов сольватации. Сначала преимущественная сольватация двух однозарядных ионов в правой части уравнения (7) приводит к росту K_p . Затем наблюдается преимущественная сольватация одного, но двухзарядного иона СФК, что приводит к уменьшению K_p . Вероятен и аналогичный случаю с ацетоном нивелирующий эффект, который также приводит к уменьшению K_p .

В работе исследовано влияние природы СФК и силы кислот на константу взаимодействия ВКК с ионным ассоциатом ЧАО – двухзарядная форма СФК (K_p) (рисунок 5). Было изучено взаимодействие ассоциатов ЧАО с БКЗ, БТС и ТС с рядом кислот различной силы от фенола ($\text{pK}_a = 10$) до дихлоруксусной кислоты ($\text{pK}_a = 1,48$). В основе данной реакции лежит кислотно-основное взаимодействие между введенной кислотой и замещенной фенольной группой СФК. Т.е. константы диссоциации СФК и кислоты должны быть прямо пропор-

ционально связаны с K_p , что и подтверждено экспериментальными данными.



1 – БКЗ; 2 – БТС; 3 – ТС.

Рисунок 5 – Зависимость pK_p ионных ассоциатов двухзарядной формы различных СФК – ТНОДА от pK_a кислот

С целью выбора катионного ЧАО были определены значения K_p реакции (7) с различными по стерической доступности обменных (катионных) центров ЧАО и пальмитиновой кислотой в толуоле.

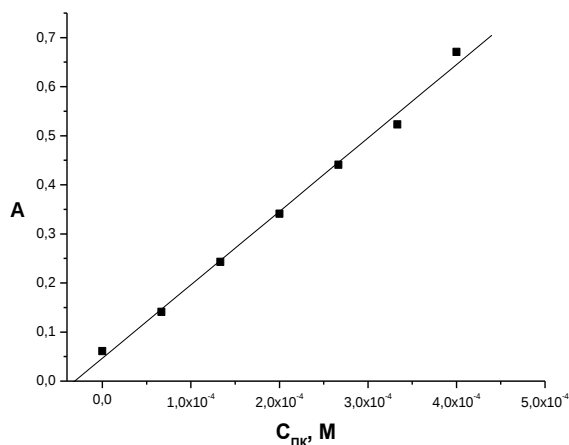
Таблица 1 – Зависимость K_p от природы ЧАО ($R = 0,95$)

Четвертичное аммонийное основание	K_p
ТНОДА	$29,5 \pm 6,4$
ТО	$23,2 \pm 3,1$
ММ	$10,4 \pm 1,5$
ТМ	$9,0 \pm 1,0$

Из таблицы 1 видно, что K_p увеличивается при переходе от ТМ к ТНОДА, что согласуется с уменьшением стерической доступности катионного центра. Соответственно, среди исследованных аммониевых оснований лучшими характеристиками обладает ТНОДА, отличающийся также, низкой стоимостью и относительной простотой получения.

В **пятой главе** (“Экстракционно-фотометрические и фотометрические методики определения ВКК и кислотных примесей с использованием ионных ассоциатов красителей”) представлены разработанные экстракционно-фотометрические и фотометрические методики определения ВКК и кислотных примесей с использованием ионных ассоциатов красителей.

Методика определения ВКК в водных растворах. Градуировочный график зависимости A оптической плотности органической фазы (A) от концентрации ВКК строится с использованием растворов СФТ в воде и пальмитиновой кислоты в гептане (рисунок 6).



Маркеры – экспериментальные значения, линия – расчетная кривая

Рисунок 6 – Зависимость оптической плотности органической фазы от исходной концентрации, пальмитиновой кислоты в 4,16% растворе октанола в гептане

Правильность методики была подтверждена методом добавок и методом разбавления (таблица 2). Предел обнаружения ВКК составил $6 \cdot 10^{-7}$ М.

Таблица 2 – Результаты определения концентрации карбоновых кислот ($P=0,95$; $n=5$)

Образец	Концентрация кислот в образце, М	Найдено методом добавок, М	Найдено методом разбавления, М
Водный раствор туалетного мыла «Ландыш»	$(1,30 \pm 0,17) \cdot 10^{-4}$	$(1,27 \pm 0,20) \cdot 10^{-4}$	$(1,23 \pm 0,19) \cdot 10^{-4}$
Рафинированное подсолнечное масло «Алея»	$(3,38 \pm 0,21) \cdot 10^{-3}$	$(3,35 \pm 0,43) \cdot 10^{-3}$	-
Нерафинированное подсолнечное масло «Золотая семечка»	$(4,86 \pm 0,31) \cdot 10^{-2}$	-	$(4,81 \pm 0,28) \cdot 10^{-2}$

Методика определения общей кислотности пищевых масел и содержания ВКК в органических жидкостях. Градуировочный график строится аналогично приведенной выше методике. Анализируемую пробу добавляем вместо части органической фазы (гептана) сразу или после разбавления. Правильность методики была подтверждена методом добавок и методом разбавления (таблица 2). Предел обнаружения ВКК составил $1 \cdot 10^{-6}$ М.

Предложенная экстракционно-фотометрическая методика была сравнена для нерафинированного масла со стандартной (ГОСТ 5476-80) титриметрической методикой анализа (таблица 3). Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что разработанная методика лишена систематических оши-

бок относительно стандартной методики.

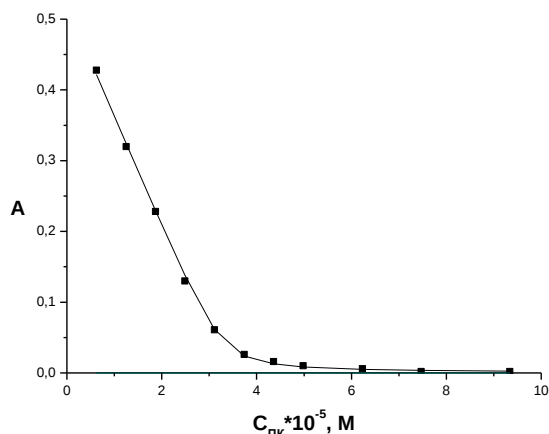
Таблица 3 – Результаты сравнения экстракционно-фотометрической и стандартной (ГОСТ 5476-80) методик определения кислотных примесей в нерафинированном растительном масле «Чумак»

Метод анализа	Содержание кислотных примесей в образце, М	
	Экстракционно-фотометрический метод	Стандартный титриметрический метод
Образец		
1	$1,72 \cdot 10^{-2}$	$1,58 \cdot 10^{-2}$
2	$1,52 \cdot 10^{-2}$	$1,58 \cdot 10^{-2}$
3	$1,71 \cdot 10^{-2}$	$1,63 \cdot 10^{-2}$
4	$1,61 \cdot 10^{-2}$	$1,63 \cdot 10^{-2}$
5	$1,77 \cdot 10^{-2}$	$1,68 \cdot 10^{-2}$
6	$1,71 \cdot 10^{-2}$	$1,68 \cdot 10^{-2}$
7	$1,58 \cdot 10^{-2}$	$1,68 \cdot 10^{-2}$
Среднее	$1,66 \cdot 10^{-2}$	$1,64 \cdot 10^{-2}$
Стандартное отклонение	$9,06 \cdot 10^{-4}$	$4,50 \cdot 10^{-4}$
Коэффициент t распределения Стьюдента ($P = 0,95$)	2,45	2,45
Доверительный интервал	$8,39 \cdot 10^{-4}$	$4,17 \cdot 10^{-4}$

Схожие результаты с данными таблицы 2 (для содержания кислот в пищевых маслах) показал и независимый метод анализа, основанный на разрушении ионных ассоциатов ЧАО с СФК. Для нерафинированного масла – $(4,87 \pm 0,35) \cdot 10^{-2}$ М, для рафинированного – $(3,39 \pm 0,17) \cdot 10^{-3}$ М.

Особенностями предложенных новых экстракционно-фотометрических методик можно назвать то, что на анализ практически не оказывают влияния примеси углекислоты и других неорганических кислот, а также низкомолекулярные карбоновые кислоты.

Методика определения высших карбоновых кислот и карбоксильных групп в моторных, пищевых маслах и органических реактивах. Градуировочный график строится с использованием толуольных растворов ассоциата БТС – ТНОДА и пальмитиновой кислоты (рисунок 7).



Маркеры – экспериментальные значения,
линия – расчетная кривая

Растворитель – 0,5 % об. Раствор
изопропанола в толуоле

Рисунок 7 – Зависимость оптической плотности дизамещенного ассоциата БТС – ТНОДА от концентрации введенной в систему пальмитиновой кислоты

Правильность методики была подтверждена методом добавок и удвоенной пробы (таблица 4). Предел обнаружения составил $1 \cdot 10^{-6} M$.

Таблица 4 – Результаты определения кислотности моторных топлив ($P=0,95$; $n=3$)

Тип топлива	Концентрация кислот в образце, М	Найдено методом добавок, М	Найдено методом разбавления, М
Бензин А-76	$(5,46 \pm 0,98) \cdot 10^{-6}$	$(4,78 \pm 0,79) \cdot 10^{-6}$	$(5,02 \pm 0,75) \cdot 10^{-6}$
Бензин А-92	$(6,02 \pm 0,84) \cdot 10^{-6}$	$(5,64 \pm 0,96) \cdot 10^{-6}$	$(6,23 \pm 0,78) \cdot 10^{-6}$
Бензин А-95 Премиум	$(2,50 \pm 0,28) \cdot 10^{-5}$	$(2,42 \pm 0,33) \cdot 10^{-5}$	$(2,28 \pm 0,32) \cdot 10^{-5}$
Дизтопливо	$(2,04 \pm 0,18) \cdot 10^{-4}$	$(2,09 \pm 0,12) \cdot 10^{-4}$	$(1,95 \pm 0,15) \cdot 10^{-4}$

На основе данной методики разработаны и зарегистрированы на территории Республики Беларусь технические условия на «Набор реагентов для определения содержания кислотных примесей в нефтепродуктах» (ТУ ВУ 100117887.074-2005).

Методика определения карбоновых и других кислот в ПВХ. Градуировочный график строится с использованием растворов ассоциата БТС – ТНОДА и пальмитиновой кислоты в толуоле с добавкой 20% ТГФ. Полимер растворяют в ТГФ и добавляют вместо части ТГФ. Правильность метода была подтверждена методом добавок и методом разбавления (таблица 5). Предел обнаружения составляет $8 \cdot 10^{-5}$ моль/кг.

Таблица 5 – Результаты определения концентрации карбоксильных групп в поливинилхлориде марки С – 7059М (P=0,95; n=5)

Образец	С (моль/кг ПВХ)
Найдено с использованием предложенной методики	$(1,49 \pm 0,17) \cdot 10^{-3}$
Найдено методом добавок, моль/кг	$(1,46 \pm 0,14) \cdot 10^{-3}$
Найдено методом разбавления, моль/кг	$(1,47 \pm 0,16) \cdot 10^{-3}$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Обнаружено, что в отличие от других катионных красителей, в сильнощелочных средах СФТ хорошо экстрагируется в виде ионных ассоциатов с ВКК. Получен банк данных констант экстракции ВКК с СФТ в зависимости от значения рН, природы растворителя и длины углеводородного радикала ВКК. Установлено, что оптимальными значениями рН для экстракции ВКК с СФТ является рН~12. Найден состав органической фазы для определения ВКК в виде ионного ассоциата с СФТ. Установлено, что возрастание значений констант экстракции ВКК с СФТ с увеличением рН обусловлено подавлением конкурентного процесса молекулярной экстракции ВКК органическим растворителем [3, 6, 7, 9, 11].

2. В результате исследования констант взаимодействия ВКК и других кислот с ассоциатами СФК – ЧАО установлена близкая к линейной зависимость логарифмов данных констант равновесия от логарифмов констант диссоциации кислот для СФК различной природы. Получен банк данных констант равновесия взаимодействия кислот с ассоциатом СФК – ЧАО в зависимости от состава и природы растворителя, природы СФК, природы ЧАО, природы кислоты. Полученные данные могут быть использованы для выбора СФК, природы растворителя и катиона ЧАО для определения той или иной кислоты в зависимости от ее силы, вплоть до отдельного определения различных по силе кислот в многокомпонентных смесях [1, 2, 4, 5, 8].

Основные полученные результаты

1. Разработаны экстракционно-фотометрические методики количественного определения ВКК в растительных маслах и других объектах с ис-

пользованием сафранина Т. Проверены правильность методик и их применимость к реальным объектам. Методики отличаются низкими пределами обнаружения – $1 \cdot 10^{-6}$ М ($6 \cdot 10^{-7}$ М для водных растворов), хорошей воспроизводимостью и высокой селективностью [6, 7, 11].

2. Разработаны методики определения суммарного содержания кислот, в том числе и карбоновых, в моторных и пищевых маслах, органических реактивах, а также в полимерах. Методики основаны на взаимодействии в толуольно-изопропанольном растворе кислотных групп с ионным ассоциатом БТС – ТНОДА, используемым в качестве цветореагента. Методики отличаются низким пределом обнаружения ($1 \cdot 10^{-6}$ М), а также высокой экспрессностью [1, 4, 5, 8, 10].

3. На основании полученных результатов разработан «Набор реагентов для определения содержания кислотных примесей в нефтепродуктах», который внедрен в производство на базе НТПК «Анализ Х». Данный набор реагентов зарегистрирован в Госстандарте Республики Беларусь (технические ТУ ВУ 100117887.074-2005).

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИСЕРТАЦИИ

Статьи в научных журналах

1. Рахманько, Е.М. Определение карбоновых кислот и карбоксильных групп в ПВХ / Е.М. Рахманько, В.В. Жилко, В.В. Егоров // Весці НАНБ. Сер. хім. навук. – 2004. – № 4. – С. 32–35.
2. Рахманько, Е.М. Влияние природы и состава системы на реакцию между карбоновой кислотой и ионным ассоциатом БТС с ТНОДА в двухкомпонентном растворителе / Е.М. Рахманько, В.В. Жилко, А.Ю. Петров // Известия ВУЗов. Хим. и хим. техн. – 2004. – Т. 47, вып. 8. – С. 133–138.
3. Рахманько, Е.М. Экстракция ассоциатов карбоновых кислот сафранином / Е.М. Рахманько, В.В. Жилко // Известия ВУЗов. Хим. и хим. техн. – 2004. – Т. 47, вып. 9. – С. 3–6.
4. Жилко, В.В. Фотометрическое определение кислотных примесей в нефтепродуктах / В.В. Жилко, Е.М. Рахманько, А.Ю. Петров // Нефтехимия. – 2005. – Т. 45, № 6. – С. 476–479.
5. Рахманько, Е.М. Фотометрическое определение примесей карбоновых кислот в полимерах и органических жидкостях с использованием ионного ассоциата тринонилоктадециламмония с бромтимоловым синим в качестве цветореагента / Е.М. Рахманько, В.В. Жилко, В.В. Егоров // Ж. аналит. хим. – 2005. – Т. 66, № 1. – С. 22–26.
6. Рахманько, Е.М. Экстракционно-фотометрическое определение содержания высших карбоновых кислот / Е.М. Рахманько, В.В. Жилко, А.Ю. Петров // Весці НАНБ. Сер. хім. навук. – 2005. – № 2. – С. 13–16.

Тезисы научных докладов

7. Жилко, В.В. Новая экстракционно-фотометрическая методика определения кислотных примесей в растительных маслах и других объектах с помощью сафранина / В.В. Жилко // VII межвузовская научно-методическая конференция молодых ученых: сб. материалов VII межвуз. науч.-метод. конф., посвящ. 60-летию университета, Брест, 20 мая 2005 г. / Брест. гос. ун-т; редкол.: А. А. Горбатский [и др.]. – Брест, 2005. – С. 27–28.
8. Zhylko, V.U. Photometric Determination of Acidic Impurities in Oils and Organic Liquids with the Use of the Ion Pair of Trinonyloctadecylammonium and Bromothymol Blue as the Colored Reagent / V.U. Zhylko, E.M. Rakhman'ko, V.V. Egorov // International conference Analytical chemistry and chemical analysis (AC&CA-05), devoted to 100 anniversary of A. Babko. Kyiv – Ukraine. September 12-18, 2005 / Kyiv Nation. Univ.; ed. V.N. Zaitsev [et al.] – Kyiv, 2005 – P. 180.

9. Жилко, В.В. Особенности влияния рН и длины радикала карбоновых кислот на экстракцию ионных ассоциатов высших карбоновых кислот с сафранином / В.В. Жилко, Е.М. Рахманько // III международная конференция «Экстракция органических соединений», Воронеж 17-21 октября 2005 г. / Воронеж. гос. техн. акад.; редкол.: Я.И. Коренман [и др.]. – Воронеж, 2005. – С. 31.
10. Жилко, В.В. Экстракты высших четвертичных аммониевых солей и некоторых сульфоталеиновых красителей – реагенты на карбоновые кислоты. / В.В. Жилко, Е.М. Рахманько, В.В. Егоров // III международная конференция «Экстракция органических соединений», Воронеж 17-21 октября 2005 г. / Воронеж. гос. техн. акад.; редкол.: Я.И. Коренман [и др.]. – Воронеж, 2005. – С. 78.
11. Жилко, В.В. Экстракционно-фотометрическое определение высших карбоновых кислот с помощью сафранина. / В.В. Жилко, Е.М. Рахманько // III международная конференция «Экстракция органических соединений», Воронеж 17-21 октября 2005 г. / Воронеж. гос. техн. акад.; редкол.: Я. И. Коренман [и др.]. – Воронеж, 2005. – С. 310.

РЭЗІЮМЭ

Жылко Вячаслаў Уладзіміравіч

Іонныя асацыяты на аснове фарбавальнікаў – рэагенты для фотаметрычнага вызначэння арганічных кіслот

Ключавыя словы: *вышэйшыя карбонавыя кіслоты, сафранін Т, сульфаталеінавыя фарбавальнікі, вышэйшыя чацвярцічныя амоніевыя солі, асацыят, фотаметрыя, экстракцыя.*

Аб'екты даследавання — экстракцыйныя сістэмы с удзелам водарастваральных катыённых фарбавальнікаў і вышэйшых карбонавых кіслот, а таксама шэраг адна- ці двухкампанентных манафазных сістэм, якія ўтрымліваюць іённыя асацыяты тыпу сульфаталеінавы фарбавальнік – чацвярцічная амоніевая аснова.

Асноўныя мэты даследавання – распрацоўка новай экстракцыйна-фотаметрычнай методыкі колькаснага вызначэння вышэйшых карбонавых кіслот з дапамогай катыённага фарбавальніку, а таксама распрацоўка і ўжыванне ў вытворчасці манафазнай фотаметрычнай методыкі вызначэння агульнага ўтрымання кіслот з дапамогай іоннага асацыяту тыпу сульфаталеінавы фарбавальнік – чацвярцічная амоніевая аснова.

Атрыманы вынікі ўплыву прыроды фарбавальніку, прыроды растваральніку, колькасця асаблівасці ўплыву рН і даўжыні вуглевадароднага радыкалу карбонавых кіслот на экстракцыю іённых асацыятаў вышэйшых карбонавых кіслот з катыённым фарбавальнікам сафранінам Т.

Вывучаны колькасныя асаблівасці ўплыву прыроды сульфаталеінавага фарбавальніку, прыроды і моцы кіслаты, прыроды і складу арганічнага растваральніку на значэнне канстанты раўнавагі ўзаемадзеяння іоннага асацыяту тыпу сульфаталеінавы фарбавальнік – чацверасная амоніевая аснова з кіслотой.

Распрацаваныя экстракцыйна-фотаметрычныя і манафазныя фотаметрычныя методыкі вызначэння агульнага кіслотнага ўтрымання карбонавых кіслот, і агульнай кіслотнасці могуць быць выкарыстаны для серыйнага кантролю якасці алею і нафтапрадуктаў. Гэта дазволіць перайсці на адчувальныя, простыя і экспрэсныя айчыныя методыкі аналізу і адмовіцца ад набыцця дарагой аналітычнай апаратуры замежнай вытворчасці. На іх аснове ўжо зарэгістраваны на тэрыторыі Рэспублікі Беларусь і вырабляецца ў НТВК “Аналіз Х” “Набор рэагентаў для вызначэння кіслотных дамешкаў у нафтапрадуктах”.

РЕЗЮМЕ

Жилко Вячеслав Владимирович

Ионные ассоциаты на основе красителей – реагенты для фотометрического определения органических кислот

Ключевые слова: *высшие карбоновые кислоты, сафранин Т, сульфоталеиновые красители, высшие четвертичные аммониевые соли, ассоциат, фотометрия, экстракция.*

Объекты исследования – экстракционные системы с участием водорастворимых катионных красителей и высших карбоновых кислот, а также ряд одно- или двухкомпонентных монофазных систем, содержащих ионные ассоциаты типа сульфоталеиновый краситель – четвертичное аммонийное основание.

Основные цели исследования – разработка новой экстракционно-фотометрической методики количественного определения высших карбоновых кислот с помощью катионного красителя, разработка и внедрение в производство монофазной фотометрической методики определения общего содержания кислот с помощью ионного ассоциата типа сульфоталеиновый краситель – четвертичное аммонийное основание.

Получены результаты влияния природы красителя, природы растворителя, количественные особенности влияния рН и длины углеводородного радикала карбоновых кислот на экстракцию ионных ассоциатов высших карбоновых кислот с катионным красителем сафранином Т.

Изучены количественные особенности влияния природы сульфоталеинового красителя, природы и силы кислоты, природы и состава органического растворителя на величину константы равновесия реакции взаимодействия ионного ассоциата типа сульфоталеиновый краситель – четвертичное аммонийное основание с кислотой.

Разработанные экстракционно-фотометрические и монофазные фотометрические методики определения общего содержания высших карбоновых кислот и общей кислотности могут быть использованы для серийного контроля качества пищевых масел и нефтепродуктов. Это позволит перейти на чувствительные, простые и экспрессные отечественные методики анализа, и отказаться от приобретения дорогостоящей аналитической аппаратуры зарубежного производства. На основе разработанных методик зарегистрирован на территории Республики Беларусь и производится НТПК «Анализ Х» «Набор реагентов для определения содержания кислотных примесей в нефтепродуктах».

SUMMARY

Zhylko Viachaslau Uladzimiravich

Ionic associates of dyes are reagents for the photometric determination of organic acids

Key words: *higher carboxylic acid, safranine T, sulphophthaleine dye, higher quaternary ammonium salt, associate, photometry, extraction.*

The objects of the investigation are the extraction systems of water soluble cationic dyes and the higher quaternary ammonium salts and a number of monocomponent or binary monophasic systems, which contain ionic associates of sulphophthaleine dyes with higher quaternary ammonium salts.

The purposes of the investigation are the creation of the new extraction-photometric method for the higher carboxylic acids determination by cationic dye, the development and improvement of the photometric method for the total content of acids determination by ionic associates of sulphophthaleine dyes with higher quaternary ammonium salts in practice.

The dyes nature, solvents nature, pH, size of carboxylic acid radicals influence on the higher carboxylic acids and safranine T associates extraction have been discovered.

The quantitative features of the sulphophthaleinic dye type, nature and power of acids, a solvent nature influence on the reaction constants between acids and associates of sulphophthaleine dyes with higher quaternary ammonium salts were investigated.

The developed methods for the higher carboxylic acids determination can be used to control oil, petroleum and fatty oil quality. These allow to use much more simple method than a standard one and to avoid the high price instrumental analytical methods.

“The reagent kit for the determination of acidic impurities in oils” is registered in Belarus and is producing by NTPK “Analys X”.