

УДК 544.35

**Н.В. Шорина, Д.С. Косяков, К.Г. Боголицын**

Шорина Наталья Валерьевна родилась в 1969 г., окончила в 1992 г. Архангельский лесотехнический институт, аспирант кафедры теоретической и прикладной химии. Область научных интересов – физикохимия неводных растворов.



Косяков Дмитрий Сергеевич родился в 1972 г., окончил в 1994 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат химических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии Архангельского государственного технического университета. Имеет около 20 печатных работ в области физикохимии неводных растворов.



Боголицын Константин Григорьевич родился в 1949 г., окончил в 1971 г. Архангельский лесотехнический институт, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии Архангельского государственного технического университета, директор Научно-исследовательского института химии и химической технологии при АГТУ, академик МАНЭБ и РАИН, заслуженный деятель науки РФ. Имеет более 250 научных трудов в области физико-химических основ процессов переработки древесины.

**ОСОБЕННОСТИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ИЗМЕРЕНИЯ pH  
В ВОДНО-АЦЕТОНОВОЙ СРЕДЕ\***

Установлены границы применимости и верхний предел pH-функционирования стеклянного электрода ЭСЛ-63-07 в водно-ацетонной среде; определены оптимальные условия проведения потенциометрического титрования.

*Ключевые слова:* апротонный растворитель, ацетон, показатель активности протонов, градиент электродной функции.

---

\* Статья написана по результатам работ, выполняемых по проекту № 02-03-97502 «Влияние природы растворителя на молекулярные свойства и реакционную способность лигнинных полимеров» и финансируемых администрацией Архангельской области и Российским фондом фундаментальных исследований.

Настоящая работа является продолжением исследования влияния природы растворителя на кислотно-основные свойства лигнина и родственных ему фенолов в системе вода – апротонный растворитель [4, 5, 6].

Известно, что поведение лигнина в различных средах зависит от кислотности его структурных фрагментов [7]. Для определения кислотности в смесях воды с диполярными апротонными растворителями наиболее пригоден метод потенциометрического титрования со стеклянным электродом [1, 2, 10].

В качестве растворителя выбран ацетон, хорошо растворяющий нативные и технические лигнины и широко используемый в химии древесины [10, 13]. В литературе имеется мало сведений по поведению стеклянного электрода в водно-ацетоновых средах, однако известно [8], что в чистом ацетоне стеклянный электрод работает неустойчиво из-за сильного дегидратирующего действия растворителя.

Целью данной работы является оптимизация условий потенциометрических измерений со стеклянным электродом в водно-ацетоновых средах. Для реализации поставленной цели необходимо установить границы применимости стеклянного электрода в растворителе разного состава и верхний предел его рН-функционирования.

#### *Методическая часть*

Для эксперимента готовили водно-ацетоновые растворы с различным массовым содержанием ацетона (ацетон марки «хч», Экрос, использовали без дополнительной очистки). В качестве титрантов применяли растворы гидроксидов натрия («хч», Экрос), калия («rigum», СHEMAPOЛ), лития («ч», Экрос), тетрабутиламмония («pract.», Fluka). Для заполнения хлорсеребряного электрода использовали хлорид калия («хч», Экрос), хлорид тетраметиламмония («pract.», Fluka). Дистиллированную воду перед применением кипятили для удаления растворенных в ней газов.

Потенциометрические измерения производили при помощи стеклянного электрода марки ЭСЛ-63-07 (Гомельский ЗИП) на рНметрииономере «Эксперт-001» («Эконикс-Эксперт», Москва).

Имеются сведения о широкой области рН-функционирования этого электрода в водно-органических средах и хороших результатах, полученных при работе с ним в сильно щелочных средах [2, 3, 11]. Кроме того, он неплохо зарекомендовал себя при работе в средах вода – ДМСО, вода – ДМФА [5, 6].

Титрование осуществляли при постоянном перемешивании в стеклянной термостатируемой ячейке при температуре  $(25,0 \pm 0,1)$  °С. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод марки ЭВЛ-1-МЗ стандартного заполнения (3 М водный раствор КСl). Но из-за кристаллизации КСl на границе электрод сравнения – водно-ацетоновая смесь нами параллельно был проверен эксперимент с использованием для запол-

нения электрода водного раствора хлорида тетраметиламмония (концентрация 3М) [11].

### Экспериментальная часть

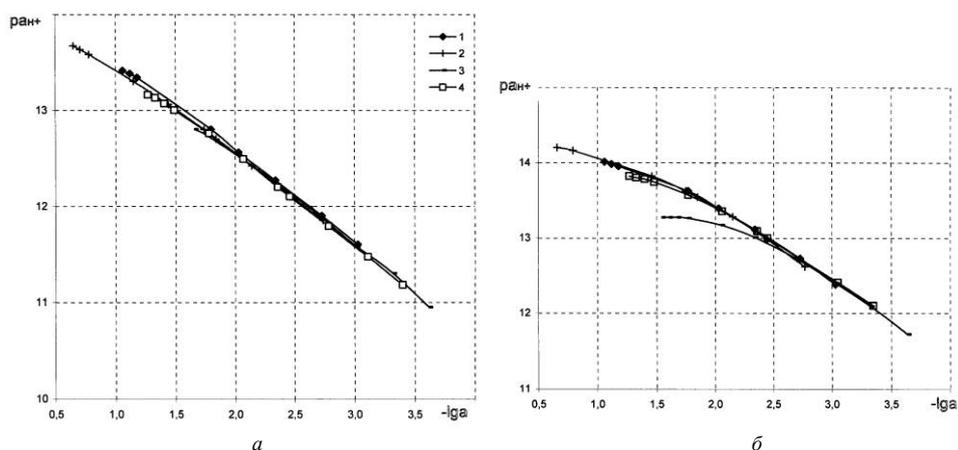
С помощью рНметр-иономера, откалиброванного по свежеприготовленным из фиксаналов водным буферным растворам (тетраборатный, фталатный), измеряли рН растворов. Правильность калибровки контролировали ежедневно. Полученное инструментальное значение рН пересчитывали на величину показателя активности протонов  $ra_{H^+}$ , отнесенную к бесконечно разбавленному раствору в данном растворителе как стандартному состоянию путем введения поправки  $\delta$ , учитывающей межфазный потенциал на границе водного и неводного растворов, а также энергию переноса протона из воды в смешанный растворитель [2].

Концентрации титрантов пересчитывали в активности с использованием данных о коэффициентах активности для катионов натрия, калия, лития либо вычисляли по уравнению Дебая–Хюккеля для катиона тетрабутиламмония [9, 12].

На рис. 1 представлены зависимости  $ra_{H^+}$  от  $\lg a$  ( $a$  – показатель активности соответствующего гидроксид-иона).

На основании графических данных определяли предельное значение рН ( $ra_{H^+}$ ), как величину, до которой сохраняется линейность электродной функции стеклянного электрода. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Другой важной характеристикой работы стеклянного электрода является градиент электродной функции, который должен быть равен стандартному значению 59 мВ при температуре 25 °С. Определение проводили



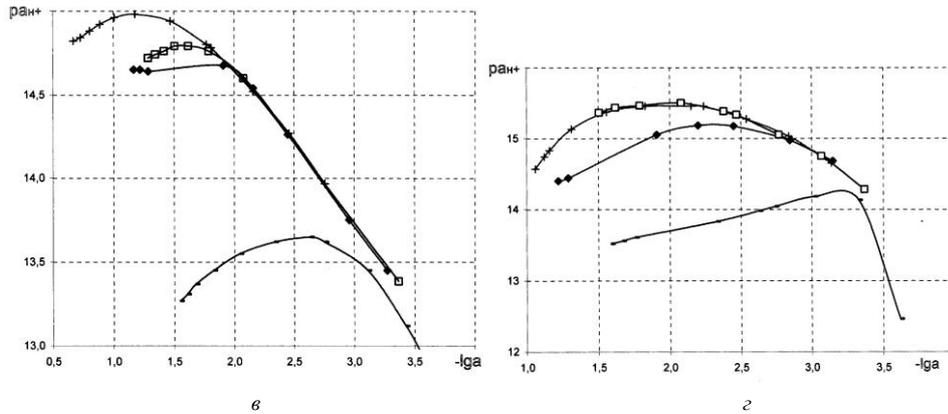


Рис. 1. Зависимость  $pH_{н+}$  от  $lg a$  для 20,0 (а), 43,1 (б), 68,8 (в) и 83,0 (г) %-й водно-ацетоновой смеси (хлорсеребряный электрод заполнен KCl): 1 – NaOH, 2 – KOH, 3 – LiOH, 4 – тетрабутиламмоний

по 2-3 параллельным опытам, погрешность измерения не превышала  $\pm 0,2$  мВ (табл. 2).

Не удалось получить удовлетворительные результаты при определении градиента электродной функции для сред с массовой долей ацетона более 80 %.

Таблица 1

**Верхний предел pH-функционирования стеклянного электрода в зависимости от состава растворителя**

Гидроксид	Верхний предел $pH_{н+}$ в растворе с массовой долей ацетона, %		
	20,0	43,1	68,8
NaOH	14,0	13,5	14,5
KOH	14,0	13,5	14,5
LiOH	12,5	12,5	12,5
(Bu) <sub>4</sub> NOH	14,0	13,5	14,5

Таблица 2

**Градиент электродной функции стеклянного электрода в зависимости от состава растворителя**

Гидроксид	Градиент электродной функции, мВ, в растворе с массовой долей ацетона, %		
	20,0	43,1	68,8
NaOH	53,4	58,6	66,0
KOH	54,7	60,0	51,2
LiOH	55,5	63,4	58,3
(Bu) <sub>4</sub> NOH	58,4	55,8	62,1

Анализ данных для электродов сравнения с различным заполнением показало, что применение хлорида тетраметиламмония не приемлемо вследствие нарушения теоретической водородной функции стеклянного электрода (рис. 2). Градиент электродной функции имел значительное отклонение от теоретической величины уже в водном растворе. Это можно объяснить разложением хлорида тетраметиламмония в сильно щелочных средах, что приводит к повышению буферной емкости.

Для устранения кристаллизации хлорсеребряно-границе водно-электрод – мендовано пезамачивание в сокращение

та с водно-ацетоновой средой.

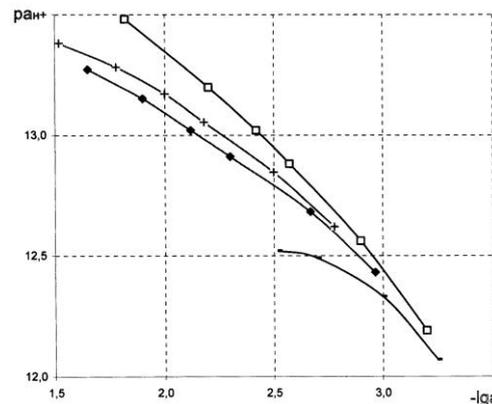


Рис. 2. Зависимость  $p_{aH^+}$  от  $lga$  для 68,8 %-й водно-ацетоновой смеси (хлорсеребряный электрод заполнен хлоридом тетраметиламмония, обозначения приведены на рис. 1)

го электрода на ацетоновая смесь сравнения рекориодическое его горячей воде и времени контак-

### Выводы

1. Потенциометрическое титрование со стеклянным электродом марки ЭСЛ-63-07 целесообразно проводить в среде с массовой долей ацетона менее 80 %, используя в качестве заполнения для хлорсеребряного электрода стандартный водный раствор КСl.

2. Нернстовская область электродной функции стеклянного электрода в водно-ацетоновых растворах для катионов натрия, калия, тетрабутиламмония соблюдается до рН 14, для катионов лития – до рН 12,5.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров В.В., Бережная Т.А., Уварова О.Н. Кислотность растворов в 50 %-й смеси диоксана с водой // Журнал химии неводных растворов / Институт химии неводных р-ров РАН. – 1992. – Т. 1, № 2. – С. 177–180.
2. Александров В.В. Кислотность неводных растворов. – Харьков: Вища шк., 1981. – 152 с..
3. Альберт А., Серженс Е. Константы ионизации кислот и оснований / Пер. с англ. – М.: Химия, 1964. – 180 с.
4. Горбова Н.С., Боголицын К.Г., Косяков Д.С. Кислотность родственных лигнину фенолов в смешанном растворителе ДМСО – вода // Материалы 8-й Международ. конф., 2001. – С. 29.

5. Горбова Н.С., Боголицын К.Г., Косяков Д.С. Разработка потенциометрического метода для определения констант ионизации модельных соединений лигнина в ДМСО и его смесях с водой // Лесн. журн. – 2000. – № 4. – С. 111–116. – (Изв. высш. учеб. заведений).

6. Горбова Н.С. Кислотно-основные свойства родственных лигнину фенолов в системе вода-апротонный растворитель: Дисс. ... канд. хим. наук. – Архангельск, 2002. – 120 с.

7. Зарубин М.Я. и др. Роль кислотно-основной природы лигнина при химической переработке древесины / М.Я. Зарубин, М.Ф. Кирюшина, В.В. Троицкий, и др. // Химия древесины. – 1983. – № 5. – С. 3–16.

8. Корыта И. и др. Ионоселективные электроды. – М.: Мир, 1989. – 267 с.

9. Краткий справочник физико-химических величин. – М.: Химия, 1967. – 362 с.

10. Крешков А.П., Быкова Л.Н., Казарян Н.А. Кислотно-основное титрование в неводных растворах. – М.: Химия, 1967. – 192 с.

11. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионоселективные электроды. – М.: Мир, 1980. – 134 с.

12. Рабинович В.А. Термодинамическая активность ионов в растворах электролитов. – Л.: Химия, 1985. – 176 с.

13. Фиалков Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А. Физическая химия неводных растворов. – Л.: Химия, 1973. – 376 с.

Архангельский государственный  
технический университет

Поступила 31.10.03

*N.V. Shorina, D.S. Kosyakov, K.G. Bogolitsyn*  
**Characteristics of pH Potentiometric Measurement in  
Water-acetone Medium**

Application boundaries and upper limit for pH-operation of glass electrode ESL-63-07 in water-acetone medium are set and optimal conditions for running potentiometric titration are determined.

---