

application for household duties. Using the tall pitch as binder simplifies the briquet producing technology as the stage of briquet mix heating is excluded before pressing and the amount of introduced binder is reduced twice.

УДК 547.992.3

*Н.С. Горбова, К.Г. Боголицын, Д.С. Косяков*

Косяков Дмитрий Сергеевич родился в 1972 г., окончил в 1994 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат технических наук, ст. преподаватель кафедры физической и коллоидной химии Архангельского государственного технического университета. Имеет 5 печатных работ в области теории растворов физикохимии редокс-систем в водно-спиртовых растворах.



## РАЗРАБОТКА ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ ИОНИЗАЦИИ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИГНИНА В ДМСО И ЕГО СМЕСЯХ С ВОДОЙ

Разработана методика потенциометрического определения констант ионизации модельных соединений структурного звена лигнина в смешанном растворителе диметилсульфоксид – вода.

Известно, что диметилсульфоксид (ДМСО) и его смеси с водой обладают высокой растворяющей способностью по отношению к лигнинам и широко используются в современных технологиях делигнификации древесины. В связи с этим особую важность приобретают исследования, направленные на изучение поведения лигнина и родственных ему веществ в ДМСО и влияния ДМСО на их реакционную способность.

Несмотря на то, что в литературе описано несколько методов определения pH в неводных растворителях, практическое распространение получили только индикаторный и потенциометрический методы [3].

Суть индикаторного метода заключается в экспериментальном (как правило, фотометрическом) определении соотношения концентраций поразному окрашенных форм кислотно-основного индикатора в исследуемом растворе и дальнейшем расчете величины pH:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{ind}} + \lg \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}, \quad (1)$$

где  $\text{pK}_{\text{ind}}$  – показатель константы диссоциации индикатора;  
 $[\text{Ind}^-]$  и  $[\text{HInd}]$  – концентрации основной и кислой форм индикатора.

Потенциометрический метод основан на измерении ЭДС гальванического элемента с индикаторным электродом, обладающим водородной функцией. В качестве такого электрода могут быть использованы сурьмяный, хингидронный, водородный и стеклянный [5].

Следует отметить, что оба упомянутых метода дают так называемое инструментальное значение рН раствора, отличное от истинного показателя термодинамической активности протона  $a_{H^+}$ . В первом случае это обусловлено использованием в расчетах концентраций форм индикатора вследствие неизвестности их коэффициентов активности в данной среде; во втором – неопределенностью величин диффузионного и межфазного потенциалов электролитического соединения гальванических полуэлементов, содержащих различные растворители.

В то же время анализ литературных данных показывает, что для ДМСО и его смесей с водой наиболее предпочтительным является потенциометрический метод со стеклянным электродом. Так, известно [9], что стеклянный электрод сохраняет линейную водородную функцию в самом широком диапазоне рН даже в чистом ДМСО несмотря на сильное дегидратирующее действие последнего, обладает малым временем отклика, обеспечивает высокую точность и воспроизводимость результатов в изучаемых нами средах.

Для определения концентрационной константы автопротолиза  $pK_a$  использовали метод потенциометрического титрования со стеклянным электродом [4, 10]. Содержание воды в ДМСО определяли по плотности и температуре замерзания [14]; при необходимости избыток воды отгоняли в вакууме (давление 12 мм рт. ст., температура 50 °С) в присутствии гидроксида натрия с последующей перегонкой ДМСО.

В качестве объекта исследования использовали феруловую кислоту, которая была тщательно очищена перекристаллизацией, чистота ее проверена спектроскопическими (в УФ- и ИК-областях спектра) и хроматографическим (хроматограф «Милихром-1», колонка КАХ-1) методами. Для работы готовили 0,01 М раствор феруловой кислоты в соответствующем растворителе. В качестве титранта использовали 1М раствор гидроксида натрия в средах, содержащих не более 60 масс. % ДМСО, или 1М раствор гидроксида тетраэтиламмония (ТЭА) в средах, содержащих более 60 масс. % ДМСО.

В предварительных экспериментах нами было установлено, что при концентрациях ДМСО в смешанном растворителе ниже 70 % результаты титрований не зависят от вида используемой щелочи. Применение тетраэтиламмониевых оснований в качестве титрантов в средах с высоким содержанием органического соразтворителя обусловлено двумя основными причинами – их полной диссоциацией и высокой растворимостью даже в безводном ДМСО [8], а также невозможностью внедрения крупных органических катионов в структуру электродного стекла, что практически исключает возникновение щелочной ошибки стеклянного электрода при  $pH > 14$  [9].

Титрование осуществляли в атмосфере аргона при постоянном перемешивании в стеклянной термостатированной ячейке. Температура тит-

рования ( $25,0 \pm 0,1$ ) °С. В качестве индикаторного электрода использовали стеклянный электрод марки ЭСЛ–63–07, характеризующийся повышенной устойчивостью в сильнощелочных средах и малой чувствительностью к катионам металлов. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод ЭВЛ–1–МЗ, заполненный насыщенным раствором КСl в воде.

В технике потенциометрического измерения рН в неводных растворах центральной является проблема калибровки электродной системы. Она связана с невозможностью теоретического предсказания величин диффузионного и межфазного потенциалов на границе водный электрод сравнения – исследуемый раствор. Вследствие этого кажется очевидной необходимость настройки рН-метра по буферным стандартам в конкретном используемом растворителе с известным значением  $ра_{H^+}$ . Однако для большинства апротонных растворителей и их смесей с водой еще не установлены буферные стандарты в широком диапазоне составов растворителя и рН. Так, для водных растворов ДМСО наиболее полными являются данные [2]. Такое положение обусловлено как высокой трудоемкостью проведения измерений в элементах без переноса, так и необходимостью введения различных нетермодинамических допущений для энергий сольватации отдельных ионов при расчете кислотности буферного раствора относительно стандарта в данном растворителе [1].

Исходя из вышеизложенного, нами использован другой подход к настройке рН-метра и электродной системы. Он основывается на эмпирически установленном различными исследователями факте хорошей воспроизводимости величины потенциала жидкостного соединения и независимости ее от конструкции солевого мостика [5], т. е. для каждого конкретного состава смешанного растворителя должна существовать определенная поправка на величину межфазного потенциала, введение которой позволит при измерении кислотности неводных растворов использовать иономер, откалиброванный по водным стандартам, и электродную систему, включающую водный электрод сравнения.

В работах [3, 12] двумя независимыми методами для водных растворов ДМСО определены значения поправок  $\delta$ , представляющих собой сумму разности стандартных потенциалов водородного электрода в воде и смешанном растворителе и жидкостного потенциала на границе раздела неводный раствор – солевой мост (табл. 1):

$$\delta = \Delta E_{0(H_2)}^{H_2O-S} + \Delta E_j^{H_2O-S}. \quad (2)$$

Таким образом, измерив инструментальную величину рН в неводном растворителе при помощи прибора, настроенного по водным образцовым буферным стандартам, можно рассчитать кислотность, отнесенную к стандартному состоянию в данном растворителе,  $ра_{H^+}$ :

$$ра_{H^+}^S = рН - \delta. \quad (3)$$

Таблица 1

Значения поправок  $\delta$  для системы ДМСО–вода

С <sub>дмсо</sub> , масс. %	$\delta$		С <sub>дмсо</sub> , масс. %	$\delta$	
	мВ	ед. рН		мВ	ед. рН
10	1,7	0,03	60	34,0	0,58
20	5,0	0,09	70	46,0	0,78
30	10,6	0,18	80	48,5	0,82
40	17,2	0,29	90	46,0	0,78
50	23,0	0,39	100	31,0	0,52

Естественно, метод применим лишь при условии строгого соблюдения нернстовской функции стеклянного электрода во всем исследуемом диапазоне рН и составов растворителя. Проверка выполнения указанного условия должна осуществляться с использованием буферов в соответствующем неводном растворителе.

Правильность калибровки иономера контролировали ежедневно. С помощью иономера И-130, откалиброванного по свежеприготовленным из фиксаналов водным стандартным буферным растворам (фталатный, фосфатный, тетраборатный и гидроксид кальция), измеряли рН растворов в ходе титрования, погрешность измерения рН-метра составляла  $\pm 0,02$  ед. рН.

Точку эквивалентности определяли графическим методом и получали значение инструментальной величины рН полунейтрализации ( $\text{pH}_{1/2}$ ), как значение рН раствора в точке, соответствующей половине эквивалентного объема титранта.

Значения концентрационных констант автопротолиза  $\text{pK}_a$  определяли, вводя поправку на межфазный потенциал и энергию сольватации протона, по формуле

$$\text{pK}_a = \text{pH}_{1/2} - \delta, \quad (4)$$

где  $\text{pH}_{1/2}$  – рН в точке полунейтрализации, ед. рН;

$\delta$  – поправка, учитывающая диффузионный потенциал и энергию переноса протона из воды в смешанный растворитель, ед. рН (табл. 1).

Во всех случаях производили не менее трех параллельных определений, статистическую обработку результатов осуществляли по известным методикам [6].

Для повышения достоверности полученных результатов определяли константу ионизации бензойной кислоты как стандарта с известной величиной  $\text{pK}_a$  в изучаемых средах [15]. Это позволило рассчитать константы автопротолиза модельных соединений структурного звена лигнина вторым независимым методом с использованием формулы Гендерсона [7]:

$$\text{pK}_{a(x)}^* = \text{pK}_{a(\text{HBz})} + \frac{E_{1/2(x)} - E_{1/2(\text{HBz})}}{0,059} = \text{pK}_{a(\text{HBz})} + \text{pH}_{1/2(x)} - \text{pH}_{1/2(\text{HBz})}, \quad (5)$$

где  $\text{pK}_{a(\text{HBz})}$  – константа ионизации бензойной кислоты, ед. рН;

$E_{1/2(x)}$  и  $E_{1/2(HBz)}$  – потенциал полунейтрализации для исследуемого вещества и бензойной кислоты, мВ;

$pH_{1/2(x)}$  и  $pH_{1/2(HBz)}$  – pH в точке полунейтрализации для исследуемого вещества и бензойной кислоты, ед. pH.

Полученные нами значения констант ионизации  $pK_a$  феруловой кислоты в безводном ДМСО и его смесях с водой, а также рассчитанные по формуле Гендерсона представлены в табл. 2.

Таблица 2

Значения констант ионизации феруловой кислоты для системы ДМСО–вода при температуре 25 °С

С <sub>дмсо</sub> , масс. %	$pK_a$	$pK_a^*$	$pK_a$	$pK_a^*$
	(-COOH)		(-OH) <sub>фен</sub>	
0	4,43	4,43	9,15	9,15
14	4,56	4,70	9,28	9,30
25	4,83	4,95	9,37	9,42
32	5,02	5,23	9,82	10,01
39	5,19	5,33	10,17	10,31
48	5,59	5,69	10,70	10,80
60	6,26	6,34	11,30	11,38
68	6,72	6,80	11,75	11,83
80	7,63	7,70	12,28	12,35
90	9,32	9,35	14,21	14,24
100	11,43	11,41	15,88	15,86

Близость полученных нами величин  $pK_a$  феруловой кислоты для водных растворов к литературным данным ( $pK_a^{-COOH} = 4,52$ ;  $pK_a^{-OH} = 9,15$  [11]) свидетельствует о корректности использованных нами методик.

Кроме того, следует отметить достаточно хорошую сходимость результатов, полученных двумя методами – путем введения поправок к измеренной величине pH и с использованием стандартного вещества по методу Гендерсона. Так, наиболее заметное расхождение (не более 0,2 ед.) отмечено лишь для растворов с концентрацией ДМСО около 30 масс. %, что не превышает допустимой погрешности определения в средах с большим ДМСО. По нашему мнению, имеющиеся различия не очень существенны, учитывая сильную зависимость протолитических свойств фенольных и карбоксильных групп от состава смешанного растворителя и необходимость введения определенных допущений при проведении потенциометрических измерений в неводных системах.

Полученные данные показывают, что при переходе от водных к диметилсульфоксидным растворам сила феруловой кислоты значительно снижается (константы кислотной ионизации уменьшаются на 6-7 порядков). Это означает, что в средах с большим содержанием ДМСО неионизированная форма кислоты оказывается относительно более стабилизированной энергетически за счет проявления сольватационных эффектов.

## Выводы

1. Разработана методика потенциометрического определения констант ионизации модельных соединений структурного звена лигнина в смешанном растворителе ДМСО–вода.
2. Установлено, что значения  $pK_a$  феруловой кислоты увеличиваются с ростом содержания ДМСО в смешанном растворителе.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров В.В. Кислотность неводных растворов. – Харьков: Виша шк., 1981. – 152 с.
2. Александров В.В., Спирина С.В. Буферные растворы в диметилсульфоксиде и его смесях с водой // Журн. физ. химии. – 1974. – Т. 48, № 1. – С. 201–202.
3. Александров В.В., Спирина С.В. Использование водных стандартов для определения кислотности растворов в диметилсульфоксиде и его смесях с водой // Журн. физ. химии. – 1974. – Т. 48, № 2. – С. 505.
4. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований / Пер. с англ. – М.: Мир, 1964. – 179 с.
5. Бейтс Р. Определение pH / Пер. с англ. – Л.: Химия, 1968. – 400 с.
6. Гордон А., Форд Р. Спутник химика // Пер. с англ. – М.: Мир, 1976. – 541 с.
7. Ермакова М.И., Кирюшина М.Ф., Зарубин М.Я. Сравнение ОН-кислотности родственных лигнину фенолов в воде, спиртах и водно-спиртовых смесях // Химия древесины. – 1984. – № 5. – С. 23–29.
8. Королев Б.А., Левандовская Т.В., Горелик М.В. Потенциометрическое определение констант ионизации слабых кислот и установление шкалы pH в диметилсульфоксиде. Сольватация ионов органических кислот разных классов в диметилсульфоксиде и воде // Журн. общей химии. – 1978. – Т. 48, вып. 1. – С. 157–164.
9. Корыта И., Штулик К. Ионоселективные электроды / Пер. с чешск. – М.: Мир, 1989. – 272 с.
10. Крешков А.П., Быкова Л.Н., Казарян Н.А. Кислотно-основное титрование в неводных растворах. – М.: Химия, 1967. – 192 с.
11. Мелькис А.А., Закис Г.Ф., Мекша М.Н. Кислотно-основное титрование окси- и кетокарбоновых кислот и фенолов, родственных лигнину и его окисленным производным // Химия древесины. – 1983. – № 1. – С. 106–112.
12. Спирина С.В. Кислотность разбавленных растворов в системах пропанол-2–вода и диметилсульфоксид–вода: Автореф. дис. ... хим. наук. – Харьков, 1975. – 28 с.
13. Швабе К. Основы техники измерения pH. – М.: Госиноиздат, 1962. – 466 с.
14. Reddy T.B. The purification of dimethylsulphoxide for electrochemical experimentation // Pure and Applied Chemistry. – 1971. – Vol. 25. – P. 459–464.
15. Rodante F., Pistola G. Thermodynamic study of the water-DMSO system. Part 1. Features of the system: thermodynamics, linear free-energy relationship and ortho-effects of some substituted benzoic acids in the system // Thermochimica Acta. – 1985. – Vol. 83. – P. 213–223.

Архангельский государственный технический университет

Поступила 15.03.2000 г.