

І. П. Полужин, Ф. І. Цюпко, М. М. Ларук, О. О. Юрін, Р. Р. Гумінілович

Національний університет "Львівська політехніка",

кафедра фізичної, аналітичної та загальної хімії

ihor.p.poliuzhyn@lpnu.ua

ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНЕ ТА КОНДУКТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ АМІННОГО ТА КИСЛОТНОГО ЧИСЕЛ РЕАКЦІЙНОЇ СУМІШІ АМІДУВАННЯ ЖИРНИХ КИСЛОТ

<https://doi.org/10.23939/ctas2021.01.008>

Розглянуто можливість одночасного потенціометричного та кондуктометричного титрування для визначення кислотного (К.Ч.) та амінного чисел (А.Ч.) реакційної суміші амідування технічних жирних кислот (ЖК) диетилентриаміном (ДЕТА). На основі модельних сумішей ДЕТА та промислової проби ЖК виконано інтерпретацію кривих титрування. Отримані результати вказують на можливість визначення значень К.Ч. та А.Ч. промислових органічних продуктів та реакційних сумішей амідування послідовним титруванням однієї наважки.

Ключові слова: аміне число; кислотне число; потенціометрія; кондуктометрія; амідування жирних кислот.

Вступ

Відомо, що технічні жирні кислоти (ЖК), які є відходами виробництва олії, використовують як вторинну сировину у виробництві амідів для отримання технічних рідин, що знижують поверхневий натяг водних розчинів [1]. Для характеристики перебігу реакцій амідування між ЖК або естерами ЖК та амінами використовують кислотне (К.Ч.) та аміне (А.Ч.) числа, як, наприклад, у роботах [2–4]. Згідно із нормативними документами, наприклад [5–7], значення К.Ч. та А.Ч. технічних продуктів із інтенсивним забарвленням (як правило, коричневого кольору) визначають потенціометричним титруванням. Необхідно зауважити, що значення А.Ч. та К.Ч. згідно з нормативною документацією визначають: 1) в окремих пробах; 2) переважно потенціометричним титруванням, а для безбарвних розчинів титруванням із відповідним індикатором [8]. Отже, актуальне виявлення можливості визначення А.Ч. та К.Ч. в одній наважці досліджуваної проби за допомогою одночасного запису кривих потенціометричного та кондуктометричного титрування.

Досліджено [9, 10] кондуктометричне та потенціометричне кислотно-основне титрування розчинами хлоридної кислоти та натрій гідроксиду із

низькою концентрацією у межах 1×10^{-4} – 1×10^{-3} М. В роботі [9] титрували розчини натрій гідрокарбонату та інших основ розчинами НСІ. Показано [9], що зі зростанням початкової електропровідності розчину точка зламу на кривій титрування відповідає більшій кількості титранту. В роботі [10] титрували розчини NaHCO_3 та силікатної кислоти розчинами NaOH . Здійснено [9, 10] інтерпретацію результатів титрувань на основі розгляду взаємодій, які виникають між H^+ та OH^- іонами і гіпотетичними молекулярними агрегатами молекул води, так званими дисипативними структурами.

У роботі [11] показано, що теорія переміщення іонів у електричному полі разом із експериментальними кондуктометричними вимірюваннями за певних значень рН розчину дає можливість оцінити розмір (1–2 нм) та заряд гумінових і фульвінових кислот, референтних природних зразків, а також поліакрилових кислот. Концентрація іонів водню впливає на ефективний заряд гумінових кислот, які перебувають у колоїдному стані, однак не впливає на їх розмір.

Досліджено [12] можливість одночасного визначення ацетатної, монохлорацетатної та трихлорацетатної кислот кондуктометричним титру-

ванням з ортогональним коректуванням сигналу за методом найменших квадратів. Для визначення параметрів моделі використовували 16 сумішей цих трьох кислот.

Показано [13], що кондуктометричним титруванням із використанням багатопараметрової нелінійної регресії можливо кількісно визначити вміст сильної кислоти, а також форміатної та ацетатної кислот у суміші з відносною похибкою 5 %. У цій роботі розглянуто також можливість одночасного застосування потенціометричного та кондуктометричного титрування одноосновної кислоти з $pK = 4,7$ (20 мл, $C=10^{-4}$ ммоль/л). Необхідно звернути увагу, що під час одночасного кондуктометричного та потенціометричного титрування ймовірним є вплив на електропровідність розчину електролітичного контакту від хлорид-срібного електрода порівняння. У [13] наведено багато прикладів кондуктометричного титрування розбавлених розчинів, що містили, крім вказаних кислот, іони амонію та гідрокарбонат-аніони, як титрант використано розчин $\text{Ca}(\text{OH})_2$ з концентрацією $C = 1$ ммоль/л, однак не вказано, як визначали точки еквівалентності.

Замість кондуктометричним титруванням розчином хлоридної кислоти було встановлено [14], що нахил ділянки кривої титрування, яка відповідає взаємодії гуматів/фульватів із титрантом, пов'язаний із електрофоретичною рухливістю поліаніонів або агрегатів, а отже, і з їх розмірами. На кривій замісного кондуктометричного титрування гумінових кислот відзначено [14] три ділянки: 1) титрування надлишку основи; 2) титрування солей гумінових кислот; 3) надлишок титранту. Виконано розрахункове моделювання впливу гідролізу гуматів, pK_a гумінових кислот (НА) та електричної провідності іонів A^- на форму кривої титрування. Величини нахилу другої ділянки кривої титрування містяться у діапазоні 0,3–1,3. На другій ділянці для експериментальних кривих титрування виділено дві області з різними нахилами, які віднесено до кислотних груп із різним ступенем дисоціації, і можна визначити дві точки еквівалентності – для слабких кислот та для сильніших кислот.

У роботі [15] досліджено динамічну зміну електропровідності під час перемішування після додавання невеликих кількостей іонів Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} і Zn^{2+} до розбавлених водних розчинів гумі-

нових та фульвінових кислот. Показано, що гумінові кислот суттєво знижували рухливість іонів металу. Підвищення температури від 20 до 60 °C не збільшило відносної електропровідності у розчинах системи “метал–гумат”, однак зменшило мобільність катіонів металів.

У роботі [16] наведено криві кондуктометричного титрування парафенілендіаміну бромідною кислотою у таких сумішах розчинників, як пропан-2-ол; ацетон – пропан-2-ол (1:1); дихлоретан – пропан-2-ол; ацетон; ацетон – дихлоретан (1:1), та розглянуто критерії інструментального кислотно-основного титрування розчинів електrolітів.

Для визначення кислотних груп для різних типів волокон целюлози показано [17] добру відповідність між результатами потенціометричного та кондуктометричного титрування, а також методом адсорбції поліелектролітів встановлено, що більшість карбоксильних груп міститься на внутрішній поверхні волокон.

У роботі [18] кондуктометричне титрування за методом осадження використано для визначення таких солей феногіазинових похідних, як трифлюпромазин гідрохлорид, трифлюоперазин дигідрохлорид, прохлорперазин малеат у водних та етанольних розчинах. Показано можливість застосування як титрантів амоній молібдату (VI), натрій ванадату (V) та натрій арсенату (III). Відносне стандартне відхилення розробленої методики менше ніж 1 % для діапазону концентрацій визначуваних речовин – від 0,5 до 1,0 ммоль/л [18].

У роботі [19] показано можливість використання потенціометричного кислотно-основного титрування для визначення фурсеміду у водно-міцелярних розчинах поверхнево-активних речовин. Як титрант використано 0,01 М розчин КОН і на основі результатів дослідження як індикатор підібрано бромтимоловий синій, що забезпечило відносне стандартне відхилення у межах 3–7 % під час визначення 20–40 мг фурсеміду.

Під час досліджень поверхневої кислотності багатошарових вуглецевих нанотрубок у роботі [20] поряд із висоефективною рідинною хроматографією та мас-спектрометрією застосовано потенціометричне кислотно-основне титрування за методом Боєма (Boehm) для солей слабких кислот. Результати титрування показали наявність

на поверхні вуглецевих нанотрубок сорбованих фульвокислот, які утворюються внаслідок деструктивного окиснення нанотрубок нітратною кислотою і містять як карбоксильні, так і фенольні групи.

Для стандартизації методу Боєма використано [21–24] методи прямого та зворотного потенціометричного кислотно-основного титрування. У роботі [24] виконано порівняння результатів титрування за методом Боєма з іншими методами для кількісного визначення кисневмісних груп на поверхні різних вуглецевих матеріалів. На основі розгляду застосування кондуктометрії та потенціометрії для дослідження різних об'єктів можна стверджувати, що сумісне використання змін потенціалу індикаторного електрода та електропровідності розчину під час послідовного кислотно-основного титрування могло б забезпечити визначення А.Ч. та К.Ч. із однієї наважки проби.

Мета роботи: розглянути можливість використання однієї проби для визначення кислотного та амінного чисел реакційної суміші амідвання технічних жирних кислот діетилентриаміном із одночасним застосуванням потенціометричного та кондуктометричного титрування.

Матеріали та методи дослідження

Об'єктом дослідження були реакційні та штучні суміші промислових вторинних ЖК та діетилентриаміну (ДЕТА). До складу молекули ДЕТА входять дві первинні ($-NH_2$) та одна вторинна ($>NH$) аміногрупи.

Згідно із сертифікатом якості значення А.Ч. для ДЕТА (М.м. = 103,17 г/моль) становило А.Ч. = 1626 мг КОН/г, що узгоджується із теоретичним А.Ч. для трьох аміногруп $3 \times 56000 / 103,17 = 1628,38$ мг КОН/г.

Одночасне потенціометричне та кондуктометричне титрування здійснювали за допомогою комбінованого приладу типу “потенціометр-кондуктометр” моделі РНТ-028 WALCOM (виробник “Kelilong Electron Inc.”, Китай, <https://prom.ua/ua/p29112925-multimonitor-ovp-solesoderzhaniya.html>) та кондуктометра моделі МР-513 (виробник Ulab, Китай). Для потенціометричних вимірювань застосовували комбінований електрод: скляний як індикаторний та хлорид-срібний як електрод порівняння.

Наважку досліджуваної проби розчиняли в 50 мл пропан-2-олу. Стандартні розчини титрантів: 1) розчин КОН у пропан-2-олі з концентрацією 0,09880 М; 2) водний розчин НСІ із концентрацією 0,2009 М. Склад штучних сумішей ДЕТА та ЖК (К.Ч. = 95,98 мг КОН/г), теоретичні величини А.Ч. та К.Ч., а також послідовність їх послідовного титрування наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Склад штучних сумішей ДЕТА та ЖК

Суміш	№ 1	№ 2
Маса ДЕТА, г	0,6893	0,1137
Маса ЖК, г	0,4085	0,4905
Титрант 1	КОН	НСІ
Титрант 2	НСІ	КОН
Теор. А.Ч., мг КОН/г	1019,83	305,65
Теор. К.Ч., мг КОН/г	35,71	77,92
Відношення А.Ч./К.Ч.	28,55	3,92

Для визначення точки еквівалентності методом першої похідної опрацювання кривої потенціометричного титрування як аналітичного сигналу виконували за допомогою програми в середовищі MathCAD [25]. Для цього на основі експериментальних точок кривої титрування отримували параметри A , C , B , L та V_{TE} рівняння (1) за допомогою методу найменших квадратів

$$E(V) = A + C \cdot V + \frac{B}{1 + \exp\left(\frac{2V - V_{TE}}{L}\right)} \quad (1)$$

Параметр V_{TE} у модельному рівнянні (1) є серединою стрибка титрування, відповідає точці еквівалентності, тобто об'єму титранту, за якого буде найбільшою швидкість зміни функції $E(V)$ для потенціалу індикаторного електрода під час додавання нескінченно малого об'єму титранту. Щоб визначити параметри A , C , B , L та V_{TE} у середовищі MathCAD, використовували блок Given із функцією MinErr. Під час побудови кривих кондуктометричного титрування враховували розбавлення розчину під час титрування за допомогою множника $(V_0 + V_T) / V_0$ для експериментальних значень електропровідності. Точки еквівалентності на кривих кондуктометричного титрування отримували за перетином апроксимуючих прямолінійних залежностей для відповідних ділянок.

Результати та обговорення

На кривій потенціометричного титрування наважки 0,4927 г ДЕТА за допомогою HCl (рис. 1 та 2) видно два стрибки із точками еквівалентності 46,3 мл та 71,0 мл, для яких величини А.Ч. [мг КОН/г] становлять 1059,11 та 1624,21, відповідно. Експериментальне А.Ч. = 1624,21 добре узгоджується з даними сертифіката для ДЕТА та теоретичним А.Ч. = 1628,38 для трьох аміногруп.

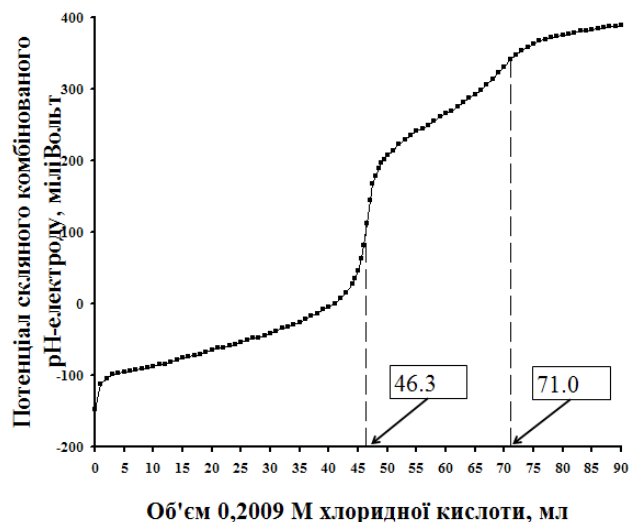


Рис. 1. Крива потенціометричного титрування наважки 0,4927 г ДЕТА розчином HCl

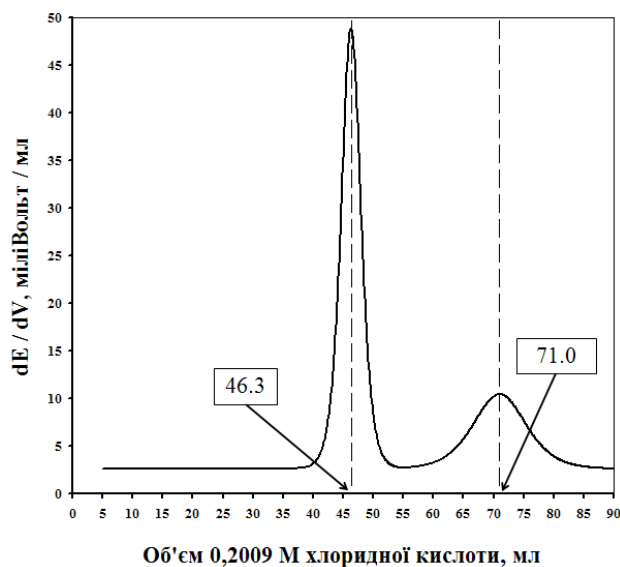


Рис. 2. Диференційна крива потенціометричного титрування наважки 0,4927 г ДЕТА розчином HCl

Відношення об'ємів титранту, що відповідають точкам еквівалентності, $71,0/46,3 = 1,53$ та $71,0 (71,0 - 46,3) = 2,87$, вказують на те, що пер-

ший стрибок відповідає завершенню титрування двох первинних ($-NH_2$) груп, а другий стрибок – це закінчення титрування однієї вторинної ($>NH$) аміногрупи.

Параметри модельних кривих потенціометричного титрування наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Параметри модельної кривої потенціометричного титрування

Параметр	Ділянка	
	№ 1	№ 2
A	-115,2	254,8
C	2,619	0,444
B	200,75	92,87
L	-1,084	-2,949
V_{TE}	46,316	71,0 (*)
Початок ділянки, V, мл	5	62
Кінець ділянки, V, мл	52	90

Оскільки положення точки еквівалентності на диференційній кривій (рис. 2) істотно залежить від вибраних експериментальних даних на певній ділянці кривої титрування, то для встановлення другої точки еквівалентності використовували дані кондуктометричного титрування (рис. 3), де цей момент титрування фіксується чітко. Положення точки еквівалентності було фіксованим (71,0 мл, в табл. 2 позначено (*)) під час пошуку параметрів модельної кривої потенціометричного титрування згідно з рівнянням (1) за допомогою середовища MathCAD.

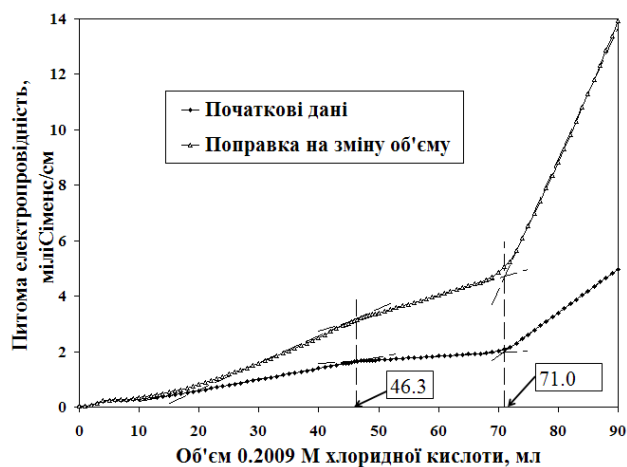
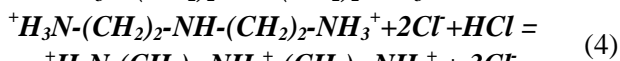
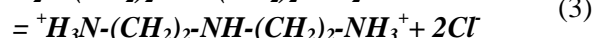
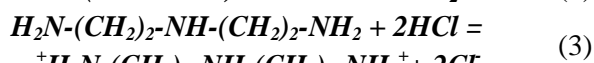
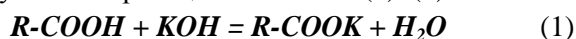


Рис. 3. Крива кондуктометричного титрування наважки 0,4927 г ДЕТА розчином HCl

На кривій кондуктометричного титрування ДЕТА за допомогою HCl (рис. 3) видно три прямолінійні ділянки залежності питомої електропровідності від об'єму доданого титранту. Точки перетину цих прямолінійних ділянок добре узгоджуються із точками еквівалентності, отриманими з кривих потенціометричного титрування (рис. 1 та 2).

Під час титрування суміші № 1 ДЕТА та ЖК (табл. 1) послідовно KOH (1) та HCl (2-5) відбуваються реакції за схемами (1)–(5).



Криву потенціометричного титрування суміші № 1 за допомогою спиртового розчину KOH показано на рис. 4.

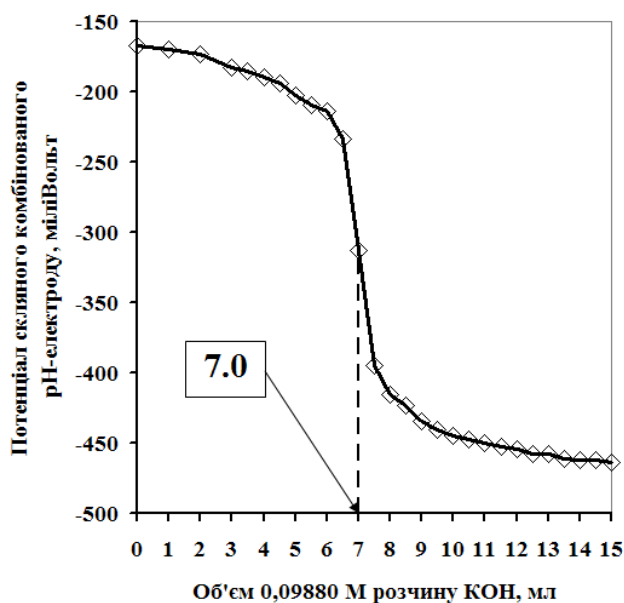


Рис. 4. Крива потенціометричного титрування суміші № 1 спиртовим розчином KOH

З рис. 4 видно, що спостерігається один стрибок потенціалу, за яким можна розрахувати кислотне число: $\text{К.Ч.} = (7,0 \cdot 0,09880 \cdot 56,1) / 1,0978 = 35,34$ мг $\text{KOH}/\text{г}$, що добре узгоджується з теоретичним значенням 35,71 (табл. 1) за відносного відхилення $\delta = 1,04$ %.

На кривій кондуктометричного титрування суміші № 1 (рис. 5) спиртовим розчином KOH та з використанням приладу МР-513 з'являється одна точка перегину, після якої спостерігається нелінійне збільшення електропровідності та яка відповідає за об'ємом титранту середині стрибка на кривій потенціометричного титрування.

На кривій потенціометричного титрування суміші № 1 (рис. 6) водним розчином HCl після титрування розчином KOH спостерігаються два стрибки потенціалу, за якими можна розрахувати амініні числа для титрування двох NH_2 -груп та NH -групи ДЕТА, відповідно.

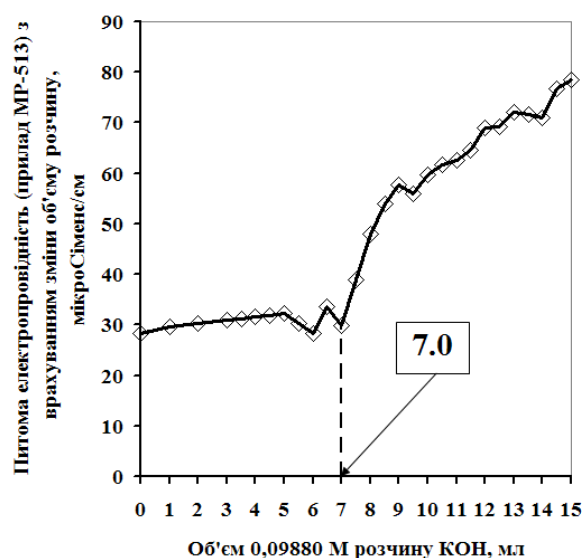


Рис. 5. Крива кондуктометричного титрування суміші № 1 спиртовим розчином KOH

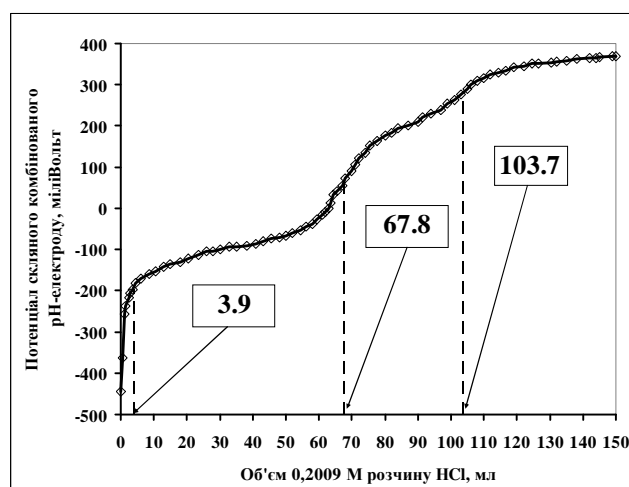


Рис. 6. Крива потенціометричного титрування суміші № 1 розчином HCl після титрування розчином KOH

Точки еквівалентності отримано за першою похідною для кривої титрування (рис. 7). Під час титрування надлишку КОН, точка еквівалентності для якого очікувалася біля $V(\text{HCl}) = 3,9$ мл ($8 \text{ мл} \cdot 0,09880 \text{ М} = V(\text{HCl}) \cdot 0,2009 \text{ М}$), спостерігалася майже лінійна зміна потенціалу від -460 мВ до -206 мВ під час додавання $2,8$ мл розчину HCl , однак чіткого стрибка потенціалу не було, ймовірно, внаслідок буферного впливу органічної основи, яка зв'язує іони водню після точки еквівалентності для КОН.

Знаючи надлишок КОН за рис. 4 та точки еквівалентності за рис. 7, можна розрахувати амінні числа:

1) загальне $\text{А.Ч.} = ((103,7 - 3,9) \cdot 0,2009 \cdot 56,1) / 1,0978 = 1024,59$ мг КОН/г, що задовільно узгоджується з теоретичним значенням $1019,83$ (табл. 1) за відносного відхилення $\delta = 0,47\%$;

2) у розрахунок на первинні та вторинні амінні групи ДЕТА, доданого до суміші

$\text{А.Ч.}(\text{NH}_2) = ((67,8 - 3,9) \cdot 0,2009 \cdot 56,1) / 0,6893 = 1044,81$ мг КОН/г, що задовільно узгоджується із результатом титрування ДЕТА – $1059,11$ (рис. 1 та 2) за відносного відхилення $\delta = 1,35\%$;

$\text{А.Ч.}(\text{NH}) = ((103,7 - 67,8) \cdot 0,2009 \cdot 56,1) / 0,6893 = 586,99$ мг КОН/г, що задовільно узгоджується з результатом титрування ДЕТА $\text{А.Ч.}(\text{NH}) = ((71,0 - 46,3) \cdot 0,2009 \cdot 56,1) / 0,4927 = 565,01$ мг КОН/г (рис. 1 та 2) за відносного відхилення $\delta = 3,89\%$.

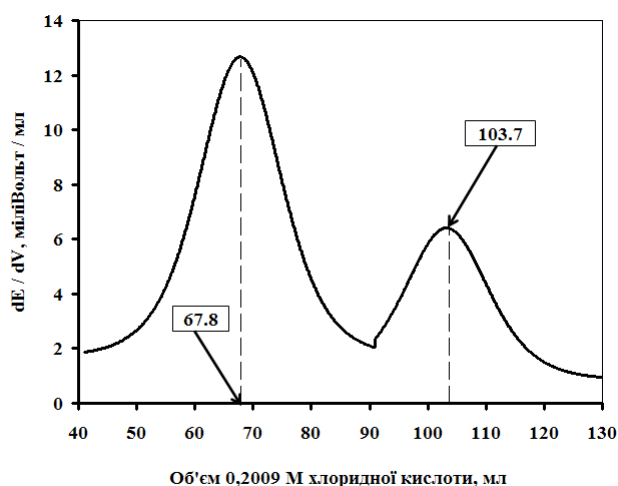


Рис. 7. Диференційна крива потенціометричного титрування суміші № 1 водним розчином HCl після титрування розчином KOH

На рис. 8 зображено криву кондуктометричного титрування суміші № 1 водним розчином HCl після титрування розчином KOH . На цій

кривій під час зростання питомої електропровідності від $0,079$ до 33 міліСм/см з урахуванням зміни об'єму розчину спостерігається п'ять практично прямолінійних ділянок, за переходами між якими можна визначити чотири точки еквівалентності, що відповідають титруванню: 1) надлишку KOH ; 2) першої NH_2 -групи ($37 - 4 = 33$ мл); 3) другої NH_2 -групи ($68 - 37 = 31$ мл); 4) NH -групи ($104 - 68 = 36$ мл), які в молекулі ДЕТА у співвідношенні $1:1:1$, а відповідно до об'єму витраченого титранту експериментально це співвідношення становить $33:31:36 = 1,06 : 1 : 1,16$.

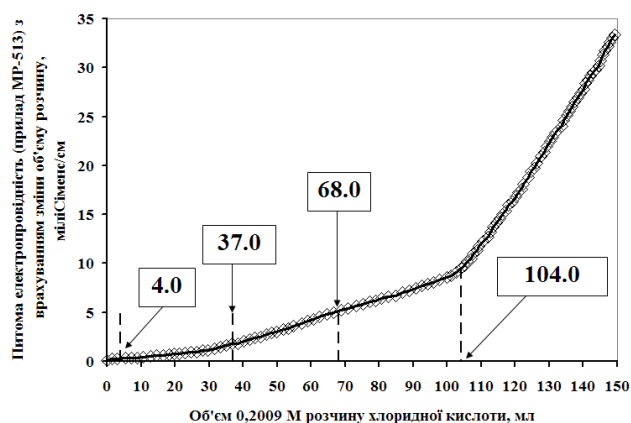
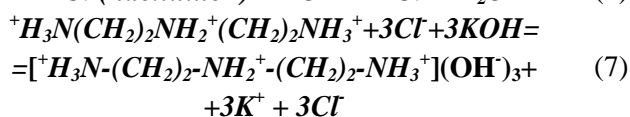


Рис. 8. Крива кондуктометричного титрування суміші № 1 водним розчином HCl після титрування розчином KOH

Теоретично на реакцію із надлишком KOH , ДЕТА та R-COOK повинні витратитися титранту $V(\text{HCl}) = 3,9 \text{ мл} + (71 \text{ мл} \cdot 0,6893 \text{ г}) / 0,4927 \text{ г} + (7 \text{ мл} \cdot 0,09880 \text{ М}) / 0,2009 \text{ М} = 106,6 \text{ мл}$. Для суміші № 1 титрування R-COOK не проявляється змінами на обох кривих потенціометричного та кондуктометричного титрування і відповідає частині ділянки надлишку хлоридної кислоти.

Під час титруванні суміші № 2 ДЕТА та ЖК (табл. 1) послідовно HCl відбуваються реакції за схемами (3) і (4) та KOH за схемами (6), (1) і (7):



На кривій потенціометричного титрування суміші № 2 (рис. 9 та 10) водним розчином HCl спостерігаються два стрибки потенціалу, за якими можна розрахувати амінні числа.

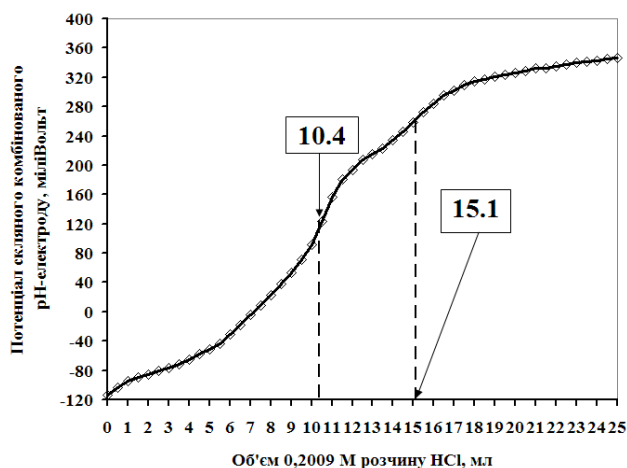


Рис. 9. Крива потенціометричного титрування суміші № 2 водним розчином HCl

Загальне А.Ч. = $(15,1 - 0,2009 \cdot 56,1) / 0,6042 = 281,67$ мг КОН/г, що задовільно узгоджується із теоретичним значенням 305,65 (табл. 1) за відносного відхилення $\delta = 7,85$ %.

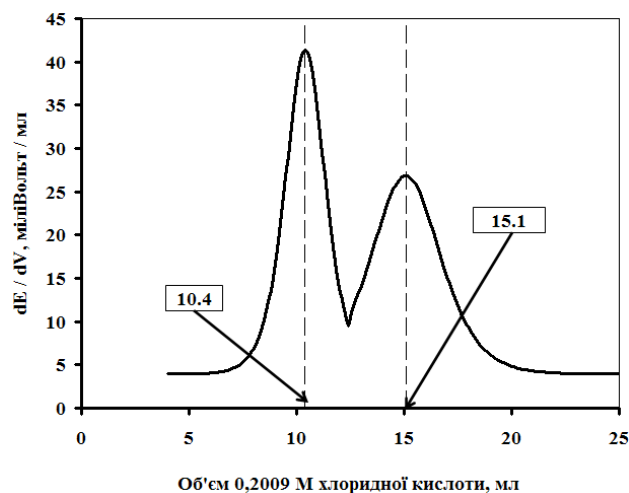


Рис. 10. Диференційна крива потенціометричного титрування суміші № 2 водним розчином HCl

У розрахунку на первинні та вторинні амінні групи ДЕТА, доданого до суміші: $\text{А.Ч.}(\text{NH}_2) = (10,4 - 0,2009 \cdot 56,1) / 0,1137 = 1030,90$ мг КОН/г, що задовільно узгоджується із результатом титрування ДЕТА 1059,11 (рис. 1 та 2) за відносного відхилення $\delta = 2,66$ %. $\text{А.Ч.}(\text{NH}) = ((15,1 - 10,4) \cdot 0,2009 \cdot 56,1) / 0,1137 = 465,89$ мг КОН/г, що задовільно узгоджується із результатом титрування ДЕТА 565,01 мг КОН/г (рис. 1 та 2) за відносного відхилення $\delta = 17,54$ %.

На кривій кондуктометричного титрування суміші № 2 (рис. 11) водним розчином HCl

спостерігається злам, який відповідає за об'ємом титранту другому стрибку на кривій потенціометричного титрування (рис. 9 та 10).

Зауважимо, що, на відміну від кондуктометричного титрування ДЕТА (рис. 3), коли можна визначити дві точки еквівалентності, у випадку суміші № 2 ДЕТА та ЖК, із відношенням А.Ч./К.Ч. = 3,92 (табл. 1), виразно спостерігається тільки одна точка еквівалентності, яка відповідає завершенню титрування всіх аміногруп. Ця відмінність між кривими кондуктометричного титрування на рис. 3 та рис. 11, ймовірно, зумовлена наявністю ЖК.

Криву потенціометричного титрування суміші № 2 розчином КОН після титрування розчином HCl подано на рис. 12, з якого видно, що спостерігається тільки один виразний стрибок потенціалу за $V(\text{KOH}) = 62,1$ мл. Від 0 до 50 мл розчину КОН спостерігається поступове зменшення потенціалу від -350 мВ до -90 мВ і на цій ділянці кривої титрування можна побачити кілька нечітких відтинків з різною швидкістю зміни потенціалу. Для пояснення кривої потенціометричного титрування суміші № 2 на рис. 12 показано положення розрахованих точок еквівалентності згідно із реакціями (8)–(10) за відомим складом суміші № 2 для всіх компонентів, які наявні у розчині після титрування хлоридною кислотою, а саме: надлишок HCl, ЖК та тригліцерохлорид ДЕТА.

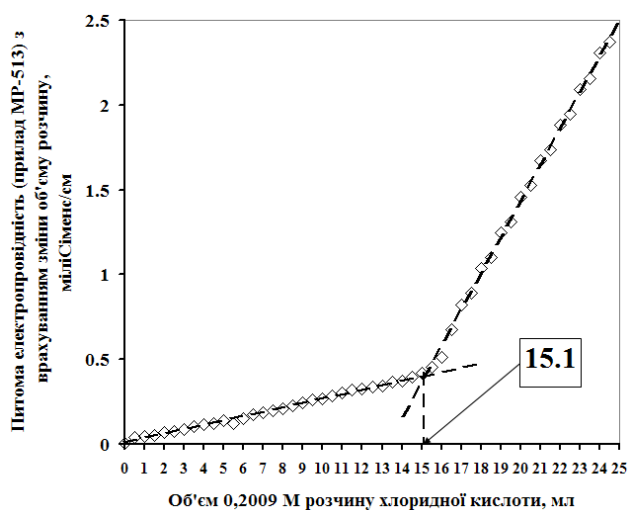


Рис. 11. Крива кондуктометричного титрування суміші № 2 водним розчином HCl

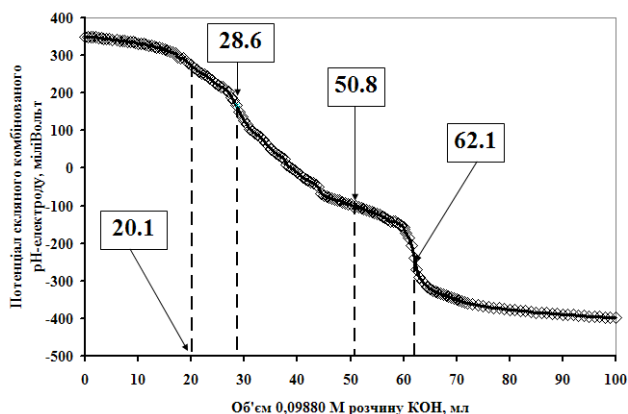


Рис. 12. Крива потенціометричного титрування суміші № 2 розчином КОН після титрування розчином НСІ

На рис. 13 наведено диференційну криву потенціометричного титрування суміші № 2 розчином КОН після титрування розчином НСІ із розрахованими точками еквівалентності, тобто в модельному рівнянні (1) визначено тільки параметри A , C , B та L , значення V_{TE} були фіксованими згідно із теоретично розрахованими значеннями, а базові лінії піків були нормалізовані до одного рівня зі збереженням висот та форми модельних піків.

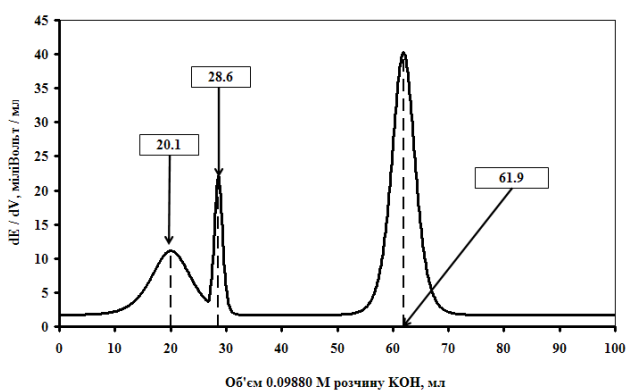


Рис. 13. Диференційна крива потенціометричного титрування суміші № 2 розчином КОН після титрування розчином НСІ

Визначивши за рис. 10 і 11 надлишок $V(\text{HCl}) = 25,0 - 15,1 = 9,9$ мл, можна розрахувати об'єм розчину КОН, який витратиться для цього надлишку: $V(\text{KOH}) = (9,9 \cdot 0,2009 / 0,09880) = 20,1$ мл. За масою ЖК у суміші № 2 та величиною їх К.Ч. можна розрахувати об'єм розчину КОН, який витратиться на титрування RCOOH : $V(\text{KOH}) = (0,4905 \text{ г} \cdot 95,98 \text{ мг КОН/г}) / (56,1 \text{ мг/ммоль})$

$\cdot 0,09880 \text{ ммоль/мл}) = 8,5$ мл і положення другої точки еквівалентності $V(\text{KOH}) = 20,1 + 8,5 = 28,6$ мл.

На титрування тригідрохлориду ДЕТА за реакцією (7) теоретично повинно витратитися розчину КОН: $V(\text{KOH}) = (0,1137 \text{ г} \cdot 1624,21 \text{ мг КОН/г}) / (56,1 \text{ мг/ммоль} \cdot 0,09880 \text{ ммоль/мл}) = 33,3$ мл і положення цієї точки еквівалентності буде таким $V(\text{KOH}) = 28,6 + 33,3 = 61,9$ мл, що добре узгоджується із експериментальним значенням $V(\text{KOH}) = 62,1$ мл. На титрування дигідрохлориду ДЕТА за двома групами $-\text{NH}_2$ теоретично повинно витратитися розчину КОН: $V(\text{KOH}) = (2 \cdot 33,3) / 3 = 22,2$ мл і положення цієї точки еквівалентності становитиме $V(\text{KOH}) = 28,6 + 22,2 = 50,8$ мл. Як видно з рис. 12, ця точка еквівалентності міститься на ділянці повільного зменшення потенціалу перед стрибком титрування із точкою еквівалентності $V(\text{KOH}) = 62,1$ мл. Загальне А.Ч. $= ((62,1 - 28,6) \cdot 0,09880 \cdot 56,1) / 0,6042 = 307,32 \text{ мг КОН/г}$, що задовільно узгоджується із теоретичним значенням 305,65 (табл. 1) за відносного відхилення $\delta = 0,55 \%$.

На кривій кондуктометричного титрування суміші № 2 (рис. 14) розчином КОН після титрування розчином НСІ спостерігається п'ять ділянок аналогічно, як під час кондуктометричного титрування суміші № 1 (рис. 8). За переходами між цими ділянками можна визначити чотири точки еквівалентності, що відповідають титруванню: 1) надлишку HCl ; 2) RCOOH ; 3) двох NH_2 -груп $\text{ДЕТА} \cdot 3\text{HCl}$; 4) NH -групи $\text{ДЕТА} \cdot \text{HCl}$. Як видно з рис. 14, точки зламів на кривій кондуктометричного титрування суміші № 2 розчином КОН добре узгоджуються із розрахованими точками еквівалентності для всіх компонентів, які наявні у розчині після титрування хлоридною кислотою. За експериментальною точкою еквівалентності $V(\text{KOH}) = 28,7$ мл на кривій кондуктометричного титрування (рис. 14) значення К.Ч. $((28,7 - 20,1) \cdot 0,09880 \cdot 56,1) / 0,6042 = 78,89 \text{ мг КОН/г}$ і $\delta(\text{К.Ч.}) = (78,89 - 77,92) \times 100 \% / 77,92 = 1,24 \%$.

Під час вибору послідовності титрування необхідно звернути увагу на те, що криві кондуктометричного титрування майже у всіх випадках є інформативнішими, ніж потенціометричне титрування для визначення К.Ч. та загального А.Ч. Важливо також використовувати інформацію про надлишок титранту перед другим титруванням.

Між двома послідовностями титрування кращою можна вважати КОН-НСІ, оскільки вона дає можливість визначити значення К.Ч. і А.Ч. як потенціометрично, так і кондуктометрично.

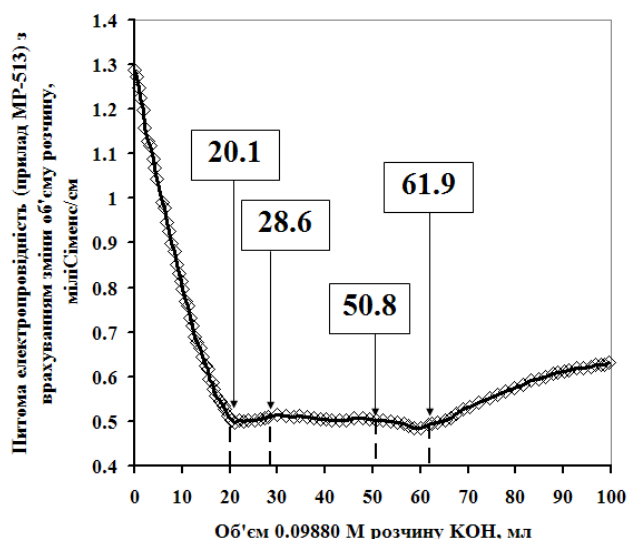


Рис. 14. Крива кондуктометричного титрування суміші № 2 розчином КОН після титрування НСІ

Підсумок результатів визначень А.Ч. та К.Ч. для модельних сумішей № 1 та № 2 наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Результати визначень А.Ч. та К.Ч. для модельних сумішей № 1 та № 2

Номер титрування	Суміш та послідовність титрантів	
	№ 1, КОН-НСІ	№ 2, НСІ-КОН
1	К.Ч.=35,34	А.Ч.=281,67
	δК.Ч. = 1,04 %	δА.Ч.= 7,85 %
2	А.Ч.=1024,59	К.Ч.=78,89
	δА.Ч.= 0,47 %	δК.Ч. = 1,24 %
	–	А.Ч.=307,32
	–	δА.Ч.= 0,55 %

Приклад застосування розробленої методики одночасного потенціометричного та кондуктометричного титрування для визначення А.Ч. та К.Ч. із однієї наважки реакційної суміші амідуювання ЖК за допомогою ДЕТА наведено на рис. 15 у формі кінетичної кривої перебігу цієї реакції за температури 150 °С та за початкового молярного співвідношення 1:1,2 аміних та карбоксильних груп. Наважка проби реакційної суміші для титрування була в межах 0,5–1 г. Як видно з рис. 15, значення А.Ч. та К.Ч. закономірно змен-

шуються внаслідок амідуювання. Амідна група не титрується розчином хлоридної кислоти, про що свідчить зменшення А.Ч., хоча загальна кількість атомів азоту у реакційній суміші залишається незмінною.

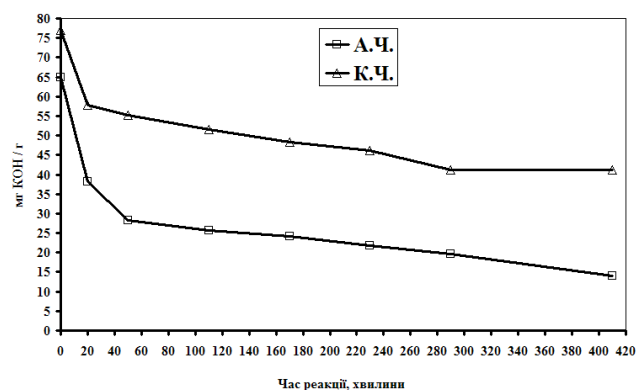


Рис. 15. Кінетика амідуювання ЖК за допомогою ДЕТА за температури 150 °С за початкового молярного співвідношення 1:1,2 аміних та карбоксильних груп

Висновки

Експериментально досліджено можливість визначення аміного та кислотного чисел послідовним титруванням стандартними розчинами калію гідроксиду та хлоридної кислоти із використанням потенціометрії та кондуктометрії.

Отримані результати свідчать про можливість визначення значення А.Ч. та К.Ч. із відносною похибкою у межах 0,5–8 % для промислових органічних продуктів та реакційних сумішей амідуювання ЖК під час послідовного титрування однієї наважки досліджуваного об'єкта.

References

- Hill, K. (2001). Fats and Oils as Oleochemical Raw Materials. *Journal of Oleo Science*, 50(5), 433–444. doi:10.5650/jos.50.433
- Lee, C. S., Ooi, T. L., Chuah, C. H., & Ahmad, S. (2007). Synthesis of Palm Oil-Based Diethanolamides. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 84(10), 945–952. doi:10.1007/s11746-007-1123-8
- Awasthi, N. P., & Singh, R. P. (2009). Microwave-assisted facile and convenient synthesis of fatty acid amide (erucamide): Chemical-catalyzed rapid method. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 111(2), 202–206. doi:10.1002/ejlt.200800186
- Kramarev, S., & Husanov, A. (2016). Influence of vacuum on kinetic of low quality rapeseed oil amidation by aminoethylethanolamine. *Eastern-European Journal of*

Enterprise Technologies, 4(6(82)), 12. doi:10.15587/1729-4061.2016.74856

5. ДСТУ ISO 2114:2014. Пластмаси (складні поліефірні смоли) та фарби і лаки (зв'язувальні). Метод визначання загального кислотного числа (ISO 2114:2000, IDT)

6. ДСТУ 4350: 2004. Олії. Методи визначання кислотного числа (ISO 660: 1996, NEQ).

7. ASTM D 2073–92 (Reapproved 1998) Standard Test Methods for Total, Primary, Secondary, and Tertiary Amine Values of Fatty Amines, Amidoamines, and Diamines by Referee Potentiometric Method. <https://www.scribd.com/document/273071782/D2073-Total-Primary-Secondary-And-Tertiary-Amine-Values-Of>

8. ASTM D2074 - 07(2013) Standard Test Methods for Total, Primary, Secondary, and Tertiary Amine Values of Fatty Amines by Alternative Indicator Method <https://www.astm.org/Standards/D2074.htm>

9. Cacace, C., Elia, L., Elia, V., Napoli, E., & Niccoli, M. (2009). Conductometric and pHmetric titrations of Extremely Diluted Solutions using HCl solutions as titrant. *Journal of Molecular Liquids*, 146(3), 122–126. doi:10.1016/j.molliq.2009.02.012

10. Elia, V., Napoli, E., & Niccoli, M. (2009). A molecular model of interaction between extremely diluted solutions and NaOH solutions used as titrant. *Journal of Molecular Liquids*, 148(1), 45–50. doi:10.1016/j.molliq.2009.06.005

11. Roger, G. M., Durand-Vidal, S., Bernard, O., Mériquet, G., Altmann, S., & Turq, P. (2010). Characterization of humic substances and polyacrylic acid: A high precision conductimetry study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 356(1–3), 51–57. doi:10.1016/j.colsurfa.2009.12.029

12. Ghorbani, R., Ghasemi, J., & Abdollahi, B. (2006). Conductometric simultaneous determination of acetic acid, monochloroacetic acid and trichloroacetic acid using orthogonal signal correction-partial least squares. *Journal of Hazardous Materials*, 131(1–3), 13–18. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.09.016

13. Coelho, L. H., & Gutz, I. G. (2006). Trace analysis of acids and bases by conductometric titration with multiparametric non-linear regression. *Talanta*, 69(1), 204–209. doi:10.1016/j.talanta.2005.09.025

14. Riggle, J. (2002). Conductometric characterization of dissolved humic materials. *Talanta*, 57(3), 519–526. doi:10.1016/S0039-9140(02)00052-8

15. Riggle, J., & Wandruszka, R. V. (2004). Dynamic conductivity measurements in humic and fulvic acid solutions. *Talanta*, 62(1), 103–108. doi:10.1016/S0039-9140(03)00404-1

16. Vostokov, V. M. (2009). Kriterii instrumental'nogo kislотно-osnovnogo titrovaniya rastvorov elektrolitov. Vestnik Nizhegorodskogo universiteta

im. N. I. Lobachevskogo, No. 3, 100–106. Retrieved from <https://cyberleninka.ru/article/n/kriterii-instrumentalnogo-kislотно-osnovnogo-titrovaniya-rastvorov-elektrolitov>.

17. Fras, L., Laine, J., Stenius, P., Stana-Kleinschek, K., Ribitsch, V., & Dolecek, V. (2004). Determination of dissociable groups in natural and regenerated cellulose fibers by different titration methods. *Journal of Applied Polymer Science*, 92(5), 3186–3195. doi:10.1002/app.20294

18. Kowalczyk-Marzec, A., Kurzawa, M., Szydłowska-Czerniak, A., & Szlyk, E. (2002). Conductometric Determination of Phenothiazine Derivatives by Precipitation Titration. *Chemia Analytyczna (Warsaw)*, 47, 613–618. Retrieved from <http://beta.chem.uw.edu.pl/chemanal/PDFs/2002/CHAN2002V47P00613.pdf>

19. Kulichenko, S. A., & Fesenko, S. A. (2002). Titrimetric Determination of Furosemide Using Aqueous–Micellar Solutions of Surfactants. *Journal of Analytical Chemistry*, 57(3), 231–234. doi:10.1023/a:1014444332118

20. Wang, Z., Shirley, M. D., Meikle, S. T., Whitby, R. L., & Mikhalovsky, S. V. (2009). The surface acidity of acid oxidised multi-walled carbon nanotubes and the influence of in-situ generated fulvic acids on their stability in aqueous dispersions. *Carbon*, 47(1), 73–79. doi:10.1016/j.carbon.2008.09.038

21. Goertzen, S. L., Thöriault, K. D., Oickle, A. M., Tarasuk, A. C., & Andreas, H. A. (2010). Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination. *Carbon*, 48(4), 1252–1261. doi:10.1016/j.carbon.2009.11.050

22. Oickle, A. M., Goertzen, S. L., Hopper, K. R., Abdalla, Y. O., & Andreas, H. A. (2010). Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant. *Carbon*, 48(12), 3313–3322. doi:10.1016/j.carbon.2010.05.004

23. Schönherr, J., Buchheim, J. R., Scholz, P., & Adelhelm, P. (2018). Boehm Titration Revisited (Part I): Practical Aspects for Achieving a High Precision in Quantifying Oxygen-Containing Surface Groups on Carbon Materials. *C(Journal of Carbon Research)*, 4(2), 21. 1–13. doi:10.3390/c4020021

24. Schönherr, J., Buchheim, J., Scholz, P., & Adelhelm, P. (2018). Boehm Titration Revisited (Part II): A Comparison of Boehm Titration with Other Analytical Techniques on the Quantification of Oxygen-Containing Surface Groups for a Variety of Carbon Materials. *C(Journal of Carbon Research)*, 4(2), 22. 1–16. doi:10.3390/c4020022

25. Porshnev, S. V., & Belenkova, I. V. (2005). Chislennyye metody na baze Mathcad. Sankt-Peterburg: BKHV-Peterburg

І. П. Полюжин, Ф. І. Цюпко, М. М. Ларук, О. О. Юрін, Р. Р. Гумінілович

I. P. Poliuzhyn, F. I. Tsiupko, M. M. Laruk, O. O. Yurin, R. R. Guminilovych

Lviv Polytechnic National University,

Department of Physical, Analytical and General Chemistry

**POTENTIOMETRIC AND CONDUCTOMETRIC DETERMINATION
OF AMINE AND ACID NUMBERS OF REACTION MIXTURE
FROM FATTY ACID AMIDATION**

The possibility of simultaneous potentiometric and conductometric titration is considered for determination of the acid (A.N.) and amine (AM.N.) numbers of the amidation reaction mixture for technical fatty acids (F.A.) by diethylenetriamine (DETA). Interpretation of titration curves was performed on the basis of model mixtures for DETA and F.A. industrial sample. The obtained results indicate the possibility of determining A.N. and AM.N. values by sequential titration of one sample for industrial organic products and amidation reaction mixtures.

Key words: amine number; acid number; potentiometry; conductometry; amidation of fatty acids.