



УДК 543.25

## Определение диэтилгидроксиламина в водных растворах методами газо-жидкостной хроматографии и низкочастотного кондуктометрического титрования

Малыгин А.В., Шевченко М.П., Букреев Н.И.,  
Шаповалова Н.Н., Рачинский А.В.

*ЭТЦ ОАО «Воронежсинтезкаучук», Воронеж*

Поступила в редакцию 22.07.2009 г.

### Аннотация

В работе предлагаются методики определения диэтилгидроксиламина (ДЭГА) в водных растворах – методами газо-жидкостной хроматографии и низкочастотного кондуктометрического титрования. Проводится сравнение двух методов анализа и рассматриваются области применения в приложении к процессу эмульсионной полимеризации. Приводятся данные по концентрационным пределам определения ДЭГА в водных растворах в чистом виде и в присутствии щелочи.

**Ключевые слова:** диэтилгидроксиламин, газо-жидкостная хроматография, низкочастотное кондуктометрическое титрование

In the article the methodics of diethylhydroxylamine (DEHA) determination in water solutions by gas-liquid chromatography and low-frequency conductometric titration are offered. The comparison of two methods of the analysis and areas of their application in the emulsion polymerization process are conducted. The data of the concentration limits of the determination DEHA in water and alkaline solutions are adduced.

**Keywords:** diethylhydroxylamine, gas-liquid chromatography, low-frequency conductometric titration

### Введение

В процессе эмульсионной полимеризации проблема ингибирования радикальной реакции при получении полимеров имеет принципиальное значение. Надежный обрыв полимеризационной цепи позволяет получать полимеры с необходимым набором физико-механических свойств. В связи с этим логично возникает необходимость аналитического контроля процесса стопперирования, что, в свою очередь, требует наличия достоверных методик определения анализируемого компонента на всех стадиях этого процесса. В данной работе рассматривается применение двух физико-химических методов анализа для определения в водных растворах диэтилгидроксиламина (ДЭГА), являющегося одним из наиболее эффективных ингибиторов в эмульсионной полимеризации [1].

Диэтилгидроксиламин – бесцветная жидкость с характерным запахом аминов, хорошо растворяющаяся в спирте, толуоле и гексане. Водные растворы ДЭГА имеют слабощелочную реакцию.

В литературе не встречаются подробные и достоверные методики анализа ДЭГА. В свое время предлагались способы его определения методами газожидкостной хроматографии [2], столкнувшейся, однако, с определенными трудностями и колориметрии с применением щелочного трифенилтетразолиумхлорида [3]. Описываемый в работе [1] метод определения ДЭГА в водных растворах с концентрацией более 1% титрованием соляной кислотой в присутствии индикатора метилоранжа оказывается бесполезным в условиях анализа продукта в присутствии щелочи (по рецепту приготовления раствора ингибитора в технологическом процессе полимеризации) и, кроме того, концентрация рабочего раствора стоппера составляет порядка 0,4%.

Логичным в этом случае представлялось применение физико-химических методов анализа, например, в случае титрования использовать метод низкочастотного кондуктометрического титрования, позволяющего свободно определять два компонента, имеющих одинаковую щелочную реакцию. Кроме того, данный метод является быстрым, точным и простым в аппаратном исполнении.

Кондуктометрическое титрование ДЭГА представляет собой вариант титрования слабого основания сильной кислотой. При этом после точки эквивалентности происходит резкое возрастание электропроводности раствора, вызванное избытком водородных ионов [4, 5].

Расчет массы титруемого вещества в растворе можно производить, используя уравнение [4, 5]:

$$X_A = \frac{N_B \cdot \mathcal{E}_A \cdot V_B}{1000}, \quad (1)$$

где  $X_A$  – масса определяемого вещества, г;  $N_B$  – нормальность титранта;  $V_B$  – объем титранта, пошедший на титрование, см<sup>3</sup>;  $\mathcal{E}_A$  – грамм-эквивалент определяемого вещества.

Определение концентрации ДЭГА в растворе проводили по следующей методике с использованием низкочастотного кондуктометра InoLab Level 3 Cond-740. Аликвоту анализируемого раствора разбавляли дистиллированной водой в мерной колбе до 100 см<sup>3</sup>, далее полученную пробу переносили в химический стакан 250 см<sup>3</sup> с магнитной мешалкой и титровали 0,1 н раствором соляной кислоты, прибавляя по 1,0 см<sup>3</sup> и фиксируя изменения значений удельной электропроводности раствора ( $\kappa$ ) после добавления каждой порции титранта. Для более точного определения точки эквивалентности строился график зависимости  $\kappa$  от  $V(\text{HCl})$ . Характерный вид полученных кривых титрования приводится на рисунке 1. В начале титрования до точки эквивалентности электропроводность раствора линейно увеличивается и избыток HCl вызывает сильное повышение электропроводности раствора. Вблизи точки эквивалентности кривая титрования слегка закруглена вследствие более высокой подвижности водородных ионов в сравнении с гидроксил-ионами. При определении точки эквивалентности используются прямолинейные участки на ветвях кондуктометрической кривой. Далее, определив эквивалентное количество соляной кислоты, пошедшее на титрование, по формуле 1 рассчитывалась концентрация ДЭГА в растворе.

Анализ продукта в водных растворах в присутствии щелочи проводился по такой же методике. На рис. 1 приводится вид кривой титрования водного раствора ДЭГА с добавлением едкого кали. При титровании такого образца сначала

происходит падение электропроводности, связанное с нейтрализацией гидроксида калия. Точке эквивалентности соответствует выход кривой на минимум. Определение количества кислоты, пошедшей на титрование ингибитора, проводится с первой точки, отклоняющейся от линейной касательной (см. рис. 1).

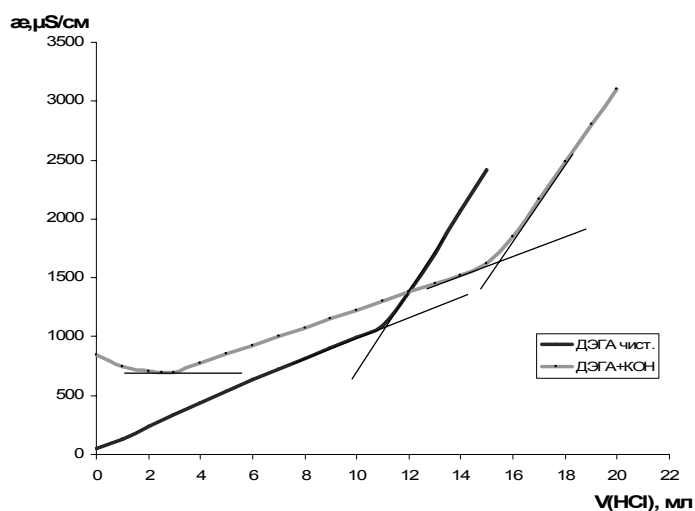


Рис. 1. Кривые кондуктометрического титрования ДЭГА в чистом водном растворе и в присутствии щелочи 0,1 н HCl

В ходе экспериментов были определены концентрационные пределы определения ДЭГА в водных растворах по данной методике, зависящие от выбранной концентрации титранта. Использование раствора соляной кислоты с концентрацией 0,1 н позволяет проводить измерения в диапазоне 0,01 ÷ 10,0 %. При необходимости анализа раствора с предполагаемой концентрацией продукта ниже 0,01 % применяется раствор титранта с концентрацией 0,01 н.

Описанная методика рассматривалась в сравнении с другим разработанным способом определения массовой доли диэтилгидроксиламина в водных растворах, основанном на непосредственном хроматографировании пробы на хроматографе с ионизационно-пламенным детектором, с применением для расчета метода абсолютной калибровки.

Выполнение хроматографического анализа осуществлялось на хроматографе «Хроматэк Кристалл 500.1» при следующих условиях:

Температура колонки, °С	от 90 до 110
Температура испарителя, °С	200
Температура термостата детектора, °С	200
Расход газа-носителя, см <sup>3</sup> /мин	от 30 до 50
Объем вводимой пробы, мм <sup>3</sup>	2,0

Для определения абсолютного калибровочного коэффициента готовилось не менее трех искусственных смесей ДЭГА в воде. Массовую долю продукта в смеси в процентах рассчитывали по формуле:

$$C = \frac{mC_1 100}{M100}, \quad (2)$$

где  $m$  – масса навески ДЭГА, введенного в воду, г;  $C_1$  – массовая доля ДЭГА в образце, %;  $M$  – масса искусственной смеси ДЭГА в воде, г.

Снимались хроматограммы полученных смесей и по площадям пиков ДЭГА рассчитывался абсолютный калибровочный коэффициент ДЭГА ( $K_i$ ) %/мм<sup>2</sup> для каждой смеси по формуле:

$$K_i = \frac{C_i}{S_i}, \quad (3)$$

где  $C_i$  – массовая доля ДЭГА в искусственной смеси, %;  $S_i$  – площадь пика ДЭГА,  $\text{см}^2$ ;  $i$  –

индекс, обозначающий номер хроматографирования. Далее рассчитывалось среднее значение калибровочного коэффициента  $K$  ( $\%/ \text{мм}^2$ ), при этом расхождение между минимальным и максимальным значениями в группе, отнесенное к среднему арифметическому не превышало 10%.

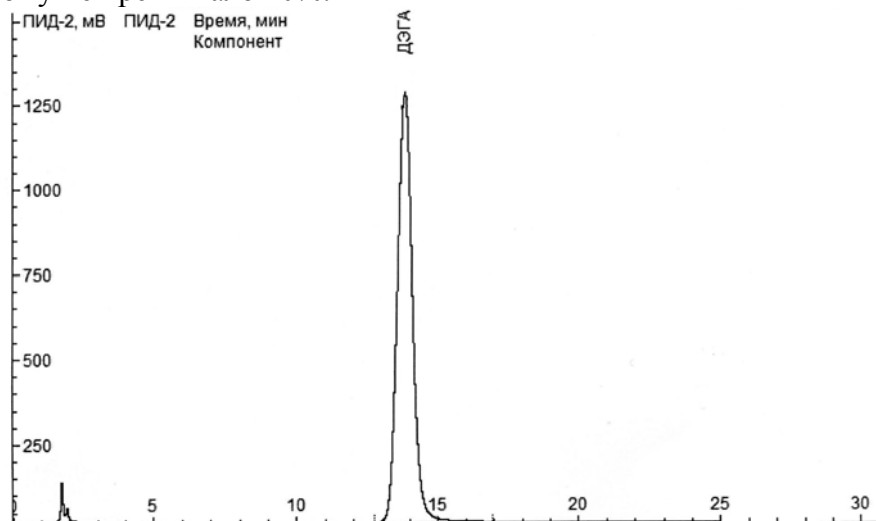


Рис. 2. Хроматограмма диэтилгидроксиламина в водном растворе

Хроматограмма определения массовой доли ДЭГА в водном растворе приводится на рисунке 2. Массовую долю продукта  $X$  (%) рассчитывали по формуле:

$$X = KS_i, \quad (4)$$

где  $K$  – абсолютный калибровочный коэффициент,  $\%/ \text{мм}^2$ ;  $S_i$  – площадь пика,  $\text{мм}^2$ . Диапазон измеряемых концентраций ДЭГА в водных растворах составляет 0,001 ÷ 0,10 %.

Таблица. Сравнительное определение концентрации ДЭГА в модельных водных растворах хроматографически и кондуктометрическим титрованием.

Наименование образца	С(ДЭГА), % хроматограф.	С(ДЭГА),% кондуктометр.
<i>Водный р-р ДЭГА</i>		
№1	0,009	0,011
№2	0,021	0,020
№3	0,053	0,051
№4	0,120	0,110
<i>Водный р-р ДЭГА + КОН</i>		
№1	0,010	0,010
№2	0,022	0,023
№3	0,052	0,050
№4	0,110	0,101

В таблице приводятся результаты параллельных измерений концентрации диэтилгидроксиламина в двух сериях модельных водных растворов с

последовательным возрастанием содержания продукта в растворе: в чистом водном растворе и с подщелачиванием последнего. Как видно из полученных результатов налицо корреляция значений концентраций в обеих сериях растворов, определенных рассматриваемыми методами, расхождение в полученных данных не превышает 10%.

Таким образом, можно констатировать, что оба предлагаемых метода могут найти свое применение в процессе ингибирования радикальной полимеризации. Контроль этого процесса необходимо проводить не только на стадии приготовления растворов стоппера, где логичнее использовать метод кондуктометрического титрования, но и на этапе, предшествующем выделению каучука из латекса, где определять продукт в латексе необходимо хроматографически, вследствие невозможности осуществить это титриметрическим методом, так как присутствующий в латексе эмульгатор будет мешать идентификации анализируемого вещества.

### Список литературы

1. Моисеев В.В., Полуэктов И.Т. Новые эффективные ингибиторы радикальных процессов. Тематический обзор. ЦНИИТЭнефтехим., М., 1980.
2. Патент США 3274252, 1966.
3. Pharmaceutical Analysis, Interscience Publishers, 1961, p. 72, пат. США 3338971, 1967.
4. Титриметрические методы анализа неводных растворов. Под ред. проф. Безуглова В.Д. М., Химия, 1986.
5. Худякова Т.А., Крешков А.П. Кондуктометрический метод анализа. Под ред проф. Крешкова А.П. М., «Высшая школа», 1975.

**Малыгин Алексей Викторович** – к.х.н., начальник Экспериментально-технического центра (ЭТЦ) ОАО «Воронежсинтезкаучук», тел.: (4732) 20-69-05

**Шевченко Мария Павловна** – начальник сектора хроматографии ЭТЦ ОАО «Воронежсинтезкаучук», тел.: (4732) 20-68-41

**Букреев Николай Ильич** – начальник цеха товарных латексов ОАО «Воронежсинтезкаучук», тел.: (4732) 20-65-91

**Шаповалова Нина Николаевна** – начальник методо-аналитической лаборатории ЭТЦ ОАО «Воронежсинтезкаучук», тел.: (4732) 20-68-11

**Рачинский Алексей Владиславович** – главный технолог ОАО «Воронежсинтезкаучук», тел.: (4732) 20-69-26

**Malygin Alexey V.** – PhD, Chief of experimentally-technical centre, Voronezh, e-mail: [Malygin@kauchuk.vrn.ru](mailto:Malygin@kauchuk.vrn.ru)

**Shevchenko Maria P.** – chief of chromatography sector, Voronezh

**Bukreev Nikolay I.** – hief of latex production, Voronezh

**Shapovalova Nina N.** – chief of analytical laboratory, Voronezh

**Rachinskiy Alexey V.** – major technologist JSC «Voronezhsyntezkauchuk», Voronezh