

УДК 665.7.038.3(045)

М.М. Захарчук, студ.
 Н.О. Сидоренко, студ.
 В.М. Ледовських, д.х.н., проф.

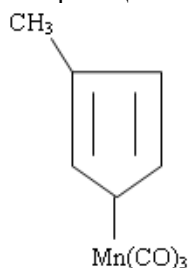
ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ МАРГАНЦЕВОЇ ДОМІШКИ ДО ПАЛИВ

Подано експериментальні результати досліджень з використання методу окисно-відновного потенціометричного титрування для визначення в бензинах марганцевих домішок, які додані для підвищення октанового числа.

The article provides the results of research of using reduction-oxidizing potentiometric titration for determination of the manganese adds in the fuels, which are used in order to increase the octane number of fuels.

Постановка проблеми

Для підвищення октанового числа моторних палив використовують марганцевмісні домішки, серед яких найпоширеніший метилциклопентадієнілтрикарбоніл марганцю



Він являє собою малов'язку рідину світлоянтранного кольору з питомою густиною 1,39 г/см³, температурою кристалізації 1,5 °С і температурою кипіння 233 °С. Речовина нерозчинна у воді, але добре розчиняється в органічних розчинниках. За антидетонаційними властивостями, зокрема, в авіаційних бензинах, вона не поступається, а навіть перевищує дію токсичного тетраетилсвинцю. Присадка додається до бензинів масою у середньому 0,52 г (у розрахунку на марганець) на 1 л палива [1; 2].

Широке використання марганцевих антидетонаторів потребує розроблення та уточнення ефективних простих методів визначення вмісту такого типу домішок в моторних паливах.

Мета – дослідження принципової можливості успішного використання такого методу електрохімічного аналізу, як потенціометрія, щоб проаналізувати концентрацію марганцевого комплексу в рідких неводних вуглеводневих середовищах.

Теоретичні відомості

Потенціометрія – це фізико-хімічний метод кількісного аналізу, що ґрунтується на залежності електродного потенціалу від складу розчину [3–6].

Потенціометричне титрування об'єднує способи визначення кінцевої точки титрування (КТТ), основані на залежності потенціалу індикаторного електрода від об'єму доданого титранту.

Під час титрування вимірюють рівноважний потенціал електрода, який знаходиться в розчині, що титрується. Підставляючи такий потенціал електрода в рівняння Нернста, можна розрахувати значення активності або концентрації потенціаловизначаючого іона в будь-якій точці кривої титрування незалежно від того, де знаходиться ця точка – до або після точки еквівалентності, та навіть якщо вона сама і є цією точкою.

За певних умов метод дає змогу проводити титрування до теоретично розрахованого значення потенціалу електрода в точці еквівалентності або до потенціалу, встановленого при титруванні стандартним розчином.

Припустимо, що у процесі титрування перебігає окисно-відновна хімічна реакція, яку можна відобразити загальним рівнянням:



де n' – кількість електронів, які віддає відновник;

n – кількість електронів, які приєднує окисник;

Red – відновник;

Ox' – окисник;

Ox – окислена форма відновника;

Red' – відновлена форма окисника.

До точки еквівалентності після кожного додавання титранта Ox' рівноважний потенціал індикаторного електрода E_I визначають виразом

$$E_I = E_1^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}, \quad (1)$$

де E_1^0 – стандартний електродний потенціал;

R – універсальна газова стала;

$R = 8,31$ Дж/(моль·К);

T – температура, К;

F – число Фарадея, 96500 Кл;

a_{Red} , a_{Ox} – активності відновника та його окисненої форми.

Оскільки окисники Ox', що додаються, майже повністю перетворюються у відновлену форму

Red', то після досягнення точки еквівалентності значення електродного потенціалу E_2 залежить від співвідношення концентрацій Ox' і Red' і визначається виразом

$$E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{n'F} \ln \frac{a_{Ox}'}{a_{Red}'}, \quad (2)$$

де E_2^0 – стандартний електродний потенціал; a_{Ox}' , a_{Red}' – активності окисника і його відновленої форми.

Ураховуючи те, що майже всі відновники Red перетворюються в окиснену форму Ox і концентрації Red' і Ox залишаються приблизно сталими, поблизу точки еквівалентності (перехід від виразу (1) до формули (2)) спостерігається стрибок потенціалу, значення якого залежить від E_1 і E_2 . Потенціал у точці еквівалентності $E_{екв}$ можна розрахувати за формулою

$$E_{екв} = \frac{nE_1^0 + n'E_2^0}{n + n'}.$$

Унаслідок стрибкоподібної зміни потенціалу в точці еквівалентності потенціал КТТ може не дорівнювати $E_{екв}$, але він має потрапляти в область різкої зміни потенціалу на кривій титрування потенціометра.

Під час виконання титрування слід враховувати швидкості реакцій, що перебігають у системі, тому значення потенціалів знімають тільки після досягнення системою стану рівноваги.

Ще одне ускладнення, що виникає під час проведення потенціометричного редокс-титрування, пов'язане з поляризацією індикаторного електрода. У процесі потенціометричних вимірювань завжди споживається невеликий струм.

У випадках, коли значення струму має той же порядок, що і значення струму обміну, що визначає потенціал електрода в певній системі, редокс-потенціал через поляризацію електрода може змінюватися.

Для усунення електродної поляризації застосовують високоомні потенціометри з низьким споживанням струму.

Окисно-відновне потенціометричне титрування можна проводити в неводних або у змішаних розчинниках.

У загальному випадку їх застосування не дає особливих переваг, якщо тільки воно не диктується властивостями системи, що вивчається.

Потреба у застосуванні неводних розчинників під час титрування може виникнути через різні причини, з яких одна із найважливіших – розчинність речовини.

Підбираючи відповідний розчинник, можна аналізувати системи і визначати вміст компонентів, які у водному розчині окремо не титрують, провести аналіз речовин, які нерозчинні або розкладаються у воді.

Експериментальна частина

Концентрацію метилциклопентадієнілтрикарбоніл марганцю визначили за результатами його окисно-відновного титрування і вимірювання електродного потенціалу платинового електрода, зануреного в реакційне середовище. Як окисник (титрант) використовували 0,1 М водний розчин пероксодисульфату калію, а як середовище – водно-діоксанову суміш, яка забезпечувала повне розчинення марганцевої домішки протягом всього процесу титрування. Реакцію, яка перебігала під час титрування, можна подати рівнянням $2Mn\text{-комплекс} + 7K_2S_2O_8 + 8H_2O = 2KMnO_4 + 6K_2SO_4 + 8H_2SO_4$.

Потенціал платиновий електрода (індикаторний) вимірювали проти хлорсрібного електрода порівняння за допомогою високоомного вольтметра потенціостата П-5848.

На рис. 1 зображено інтегральну криву потенціометричного титрування марганцевого комплексу за рівнянням у координатах: потенціал платиновий електрода – об'єм титранта (0,1 М розчин $K_2S_2O_8$, виготовлений з використанням фіксаналу за температури 44-46°C. Потенціали виміряні проти хлорсрібного електрода і перераховані на нормальну водневу шкалу.

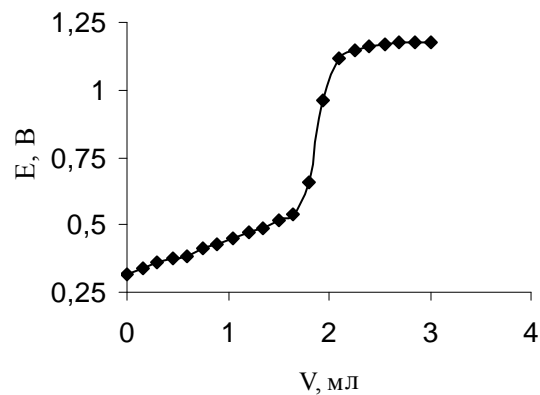


Рис. 1. Інтегральна крива окисно-відновного потенціометричного титрування водно-діоксанового розчину метилциклопентадієнілтрикарбоніл марганцю

У процесі титрування потенціал платинового електрода збільшується і досягає свого максимального значення із закінченням процесу окиснення всього марганцевого комплексу. Визначена стехіометрія реагентів, яка спостерігається під час титрування, близька до стехіометрії, яка надається вищезазначеним рівнянням.

Диференціальну криву потенціометричного титрування марганцевого комплексу за рівнянням у координатах: відношення зміни потенціалу платинового електрода до зміни об'єму титранта – об'єм титранта (0,1 М розчин $K_2S_2O_8$ за температури 44-46°C) зображено на рис. 2.

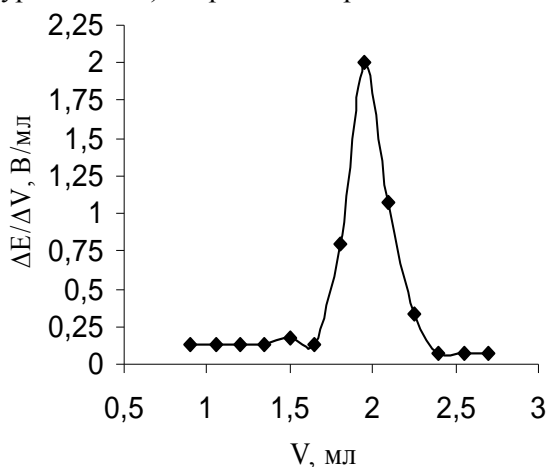


Рис. 2. Диференціальна крива окисно-відновного потенціометричного титрування водно-діоксанового розчину метилциклопентадієнілтрикарбоніл марганцю

Потенціали виміряні проти хлорсрібного електрода і перераховані на нормальну водневу шкалу.

Точку еквівалентності визначаємо за кривою титрування. Опускаємо перпендикуляр із максимуму на вісь абсцис (диференціальна крива) і визначаємо еквівалентний об'єм титранта, витрачений на титрування.

Обчислення вмісту домішки виконують за формулою:

$$m_{[Mn(C_5H_4CH_3)(CO)_3]} = \frac{2Ve_{K_2S_2O_8} C_{M_{K_2S_2O_8}} M_{[Mn(C_5H_4CH_3)(CO)_3]}}{7 \cdot 1000}$$

де

$Ve_{K_2S_2O_8}$ – еквівалентний об'єм титранта, мл;

$C_{M_{K_2S_2O_8}}$ – молярна концентрація титранта, моль/л;

$M_{[Mn(C_5H_4CH_3)(CO)_3]}$ – молярна маса домішки, г/моль.

Для експерименту, результати якого відображені на рис. 1 і 2, було взято марганцеву присадку масою (m_0)=0,0108 г.

Маса (вміст) метилциклопентадієнілтрикарбоніл марганцю у аналізованому розчині становить:

$$m_{[Mn(C_5H_4CH_3)(CO)_3]} = \frac{2 \cdot 1,95 \cdot 0,1 \cdot 187}{7 \cdot 1000} = 0,0106 \text{ г.}$$

Абсолютна і відносна похибки:

$$\Delta = m_0 \text{ (комплекс)} - m \text{ (комплекс)} = 0,0002 \text{ (г);}$$

$$\delta = \Delta \cdot 100\% / m_0 \text{ (Мп-компл)} = (0,0002 \cdot 100) / 0,0108 = 1,85 \%$$

Висновки

Метод дозволяє визначити концентрацію марганцевої присадки у кількості, яка відповідає її звичайному вмісту в моторних паливах з високою точністю та відтворюваністю.

Література

1. *Лернер М.О.* Химические регуляторы горения моторных топлив. – М.: Химия, 1979. – 224 с.
2. *Автомобильные топлива, масла и присадки / А.Ф. Волков, А.С. Жирнова, Ю.Е. Заворицкий и др.* – К.: Сигнал, 1996. – 59 с.
3. *Барковский В.Ф., Горелик С.М., Городенцев Т.Б.* Физико-химические методы анализа. – М.: Высш. шк., 1972. – 334 с.
4. *Антропов Л.И.* Теоретична електрохімія. – К.: Либідь, 1993. – 542 с.
5. *Степаненко О.М., Рейтер Л.Г., Ледовських В.М., Иванов С.В.* Загальна та неорганічна хімія у двох частинах. Ч.1.– К.: Пед. Преса, 2000. – 688 с.
6. *Племберк Дж.* Электрохимические методы анализа. Основы теории и применения: пер. с англ.; под ред. С.Г. Майрановского. – М.: Мир, 1985. – 504 с.

Стаття надійшла до редакції 20.10.08.