

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-5-11-15>

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЦЕРИМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕНОЛЬНОГО ГИДРОКСИЛА В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ПРАКТИКЕ

© Ирина Васильевна Каранди*, Анастасия Георгиевна Буяновская

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, 28; *e-mail: margaret@ineos.ac.ru

*Статья поступила 3 октября 2019 г. Поступила после доработки 13 декабря 2019 г.
Принята к публикации 25 марта 2020 г.*

Исследована возможность применения сульфата церия (IV) в качестве окислительного реагента для определения фенольной гидроксильной группы и приведены примеры его использования для анализа различных органических соединений. Сульфат церия количественно реагирует с фенольной гидроксильной группой с образованием хиноидных соединений. Предложены методики определения фенолов различного строения, включая перхлорированные и перфторированные фенолы, методом потенциометрического титрования раствором сульфата церия в сернокислой среде с редоксометрическим индикаторным электродом. Наличие в ароматическом кольце заместителей с восстановительными свойствами мешает определению. Цериметрическое потенциометрическое титрование использовано также для исследования строения полимеров на основе метилольных производных фенолфталеина. Подобные соединения являются сшивающими агентами и служат для получения термостатных конструкционных материалов с высокими прочностными свойствами. Показано, что метилольную гидроксильную группу, которая также количественно окисляется сульфатом церия, можно определять одновременно с фенольной гидроксильной группой. При проведении сравнения предложенного метода цериметрического титрования с широко известным методом ацетилирования получены идентичные результаты. Найденное количество гидроксильных групп в анализируемых образцах позволяло судить о структуре полимеров. На основе цериметрического титрования предложена также методика определения свободных ксиленолов в огнестойком турбинном масле. Методика является более экспрессной и менее трудоемкой, чем общепринятая методика по ТУ 3470.11335-07, основанная на бромировании ксиленолов бромид-броматной смесью.

Ключевые слова: потенциометрия; цериметрическое титрование; ксиленолы; турбинное масло.

THE USE OF CERIMETRIC METHOD FOR PHENOLIC HYDROXYL DETERMINATION IN ANALYTICAL PRACTICE

© Irina V. Karandi*, Anastasia G. Buyanovskaya

A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, 28 Vavilova ul., Moscow, 119991, Russia; *e-mail: margaret@ineos.ac.ru

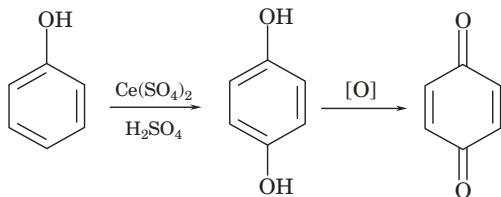
Received October 3, 2019. Revised December 13, 2019. Accepted March 25, 2020.

The possibility of using cerium (IV) sulfate as an oxidizing reagent in analysis of various organic compounds is considered and exemplified specifically in determination of phenolic hydroxyl group. Cerium sulfate quantitatively reacts with a phenolic hydroxyl group to form quinoid compounds. Techniques for determination of phenols of different structures (including perchlorinated and perfluorinated phenols) using potentiometric titration with a solution of cerium sulfate in a sulfuric acid medium with a redoxometric indicator electrode are proposed. The presence of the substituents with reducing properties in the aromatic ring interferes with the determination. Cerimetric potentiometric titration was also used to study the structure of polymers based on methylol derivatives of phenolphthalein which are crosslinking agents and serve to obtain thermostatic structural materials with high strength properties. It is shown that the methylol hydroxyl group, which is also quantitatively oxidized by cerium sulfate, can be determined simultaneously with a phenolic hydroxyl group. The results obtained by the proposed method of cerimetric titration and well-known method of acetylation appeared identical. The determined number of hydroxyl groups in the analyzed samples is indicative of the polymer structure. Proceeding from the technique of cerimetric titration we propose a method for determination of free xylenols in fire-resistant turbine oil. The developed technique is more rapid and less labor-consuming compared to generally accepted technique TU 3470.11335-07 based on the bromination of xylenols with a bromide-bromate mixture.

Keywords: potentiometry; cerimetric titration; phenolic hydroxyl; xylenols; fire-resistant turbine oil.

Введение

Сульфат церия (IV) широко используют в качестве окислительного реагента в аналитической химии. Фенолы окисляются ионами церия до хинонов с образованием сложных смесей:



В органическом анализе реагент применяют для определения щавелевой кислоты и оксалатов, органических оксикислот, многоосновных спиртов, гидрохинона, бензохинона, различных сахаров и других соединений [1].

Мы исследовали возможность применения Ce (IV) в качестве реагента для определения фенольного гидроксила. Наиболее распространенный метод определения фенолов основан на ацелировании гидроксильной группы уксусным ангидридом [1].

Возможно титрование фенолов в неводной среде основными титрантами. Кислотный характер соединений, содержащих фенольный гидроксил, зависит от строения вещества. В качестве растворителей применяют ДМФА, пиридин, этилендиамин, ацетон и др. [2]. Описаны разнообразные инструментальные методы определения малых количеств фенолов в различных объектах [3 – 9].

Существуют методы косвенного определения фенолов по их реакции с сульфатом церия с последующим потенциометрическим титрованием избытка реагента раствором Fe (II) [1].

Таблица 1. Результаты определения OH-групп в органических соединениях методом потенциометрического титрования 0,1 М раствором $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ($n = 3$; $P = 0,95$)

Table 1. Results of OH-group determination in organic compounds using potentiometric titration with 0.1 M $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ($n = 3$; $P = 0.95$)

Образец	Число OH-групп	Содержание OH-групп, %		S_r
		Вычислено	Найдено	
	1	9,24	$9,01 \pm 0,34$	0,28
	1	6,38	$6,33 \pm 0,58$	0,36
	1	10,24	$10,20 \pm 0,44$	0,22
	2	19,32	$19,10 \pm 0,52$	0,26
	3	30,36	$30,29 \pm 0,58$	0,23
	2	11,26	$11,31 \pm 0,43$	0,21

Цель нашей работы — изучить возможность определения фенолов прямым цериметрическим титрованием в кислой среде.

Экспериментальная часть

Для определения фенольного гидроксила в стакан емкостью 50 мл помещали навеску анализируемого вещества (20 – 30 мг), добавляли 15 мл этанола, 5 мл 5 М раствора H_2SO_4 и титровали потенциометрически 0,1 М раствором $Ce(SO_4)_2$ с редоксометрическим индикаторным электродом и каломельным электродом сравнения с помощью pH-метра CG-805 SHOTT GERATE (чистоту анализируемых образцов контролировали методом элементного анализа).

Для определения ксиленолов в турбинном масле (в неводной среде) в стакане емкостью 100 мл навеску образца (10 – 12 г) растворяли в 30 мл этанола, добавляли 1,5 мл конц. H_2SO_4 и титровали потенциометрически, как описано выше.

Содержание ксиленолов рассчитывали по формуле:

$$C_{\text{ксиленолов}} = \frac{VN \cdot 122 \cdot 100}{m},$$

где V — объем раствора $Ce(SO_4)_2$, израсходованный на титрование, мл; N — нормальность раствора $Ce(SO_4)_2$; 122 — молекулярная масса ксиленола; m — навеска образца, мг.

Обсуждение результатов

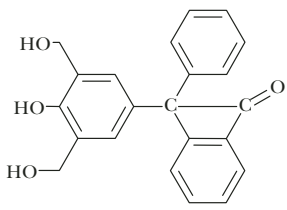
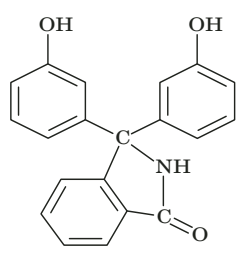
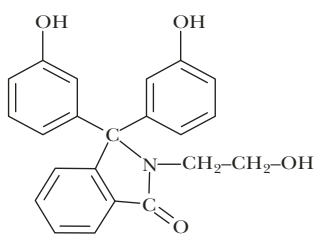
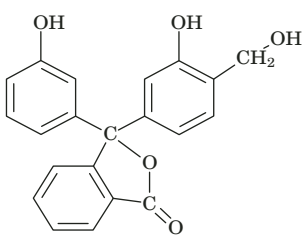
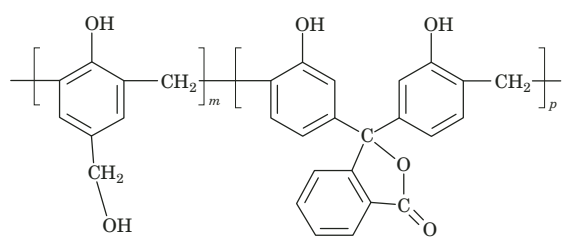
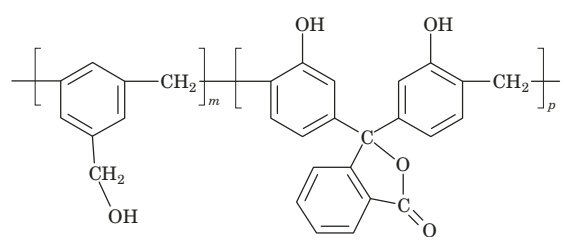
Предложенная методика позволяет определять фенолы различного строения, включая перфторированные и перхлорированные фенолы, потенциометрическим титрованием раствором сульфата церия в сернокислой среде с редоксометрическим индикаторным электродом. Результаты анализа ряда соединений на содержание OH-групп приведены в табл. 1.

Определению мешают соединения, обладающие восстановительными свойствами, такие как оксикислоты, многоатомные спирты, ароматические амины и др.

Цериметрическое титрование было применено нами для определения OH-групп в метилольных производных имида фенолфталеина. Подобные соединения, синтезируемые в ИНЭОС, являются сшивающими агентами и служат для получения термостатных конструкционных материалов с высокими прочностными свойствами [10 – 16]. Мы изучили возможность анализа метилольных производных фенолфталеина, полученных при различном мольном соотношении имида, фенолфталеина и формальдегида. При этом показано, что метилольные гидроксильные группы так-

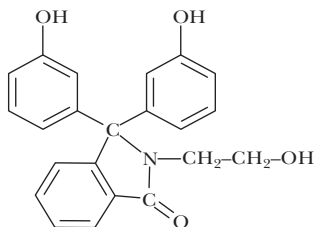
Таблица 2. Исследуемые образцы метилольных производных фенолфталеина

Table 2. Studied samples of methylol derivatives of phenolphthalein

Предполагаемая формула	Найденное число OH-групп
	3
	3*
	3
	3
	4
	3

* 1 эквивалент $Ce(SO_4)_2$ расходуется на окисление NH-группы.

же количественно реагируют с сульфатом церия и могут быть определены одновременно с фенольными гидроксильными группами. По содержанию найденных гидроксильных групп судили о строении синтезируемых соединений. Для подтверждения правильности результатов образец метилольного производного имида фенолфталеина



проанализировали как методом цериметрического титрования, так и методом ацетилирования.

Полученные двумя методами результаты (14,34 и 14,08 % ОН-групп соответственно) согласуются друг с другом и с вычисленным значением содержания ОН-групп (14,13 %).

В табл. 2 приведены результаты определения ОН-групп в некоторых соединениях предложенным методом.

На основе цериметрического титрования с редоксометрическим индикаторным электродом мы разработали также методику определения свободных ксиленолов в огнестойком турбинном масле. Ксиленолы (диметилфенолы), которые в зависимости от расположения метильных групп могут находиться в виде *мета*- (1,3,4), *орто*- (1,2,4) и *пара*-производных (1,4,2), являются нежелательной примесью при его синтезе (массовая доля ксиленолов не должна превышать 0,15 %).

Огнестойкое турбинное масло на основе триоксиленилфосфата используют вместо опасных в пожарном отношении горючих нефтяных турбинных масел. Согласно ТУ 3470.11335-07 свободные ксиленолы в турбинных маслах определяют бромированием бромид-броматной смесью с образованием трибромксиленолов. Избыток брома определяют йодометрически путем до-

бавления KI и титрования выделившегося йода раствором тиосульфата. Методика достаточно трудоемка, предполагает экстракцию свободных ксиленолов из горячего щелочного раствора масла и длительное выдерживание реакционной смеси в процессе бромирования.

Мы предложили простую и экспрессную методику определения ксиленолов в турбинном масле, основанную на потенциометрическом титровании спиртового раствора образца сульфатом церия. Во избежание осаждения масла титрование проводили в безводной среде после добавления в раствор концентрированной серной кислоты. Результаты предложенной методики совпадали с результатами определения ксиленолов по ТУ методом бромирования в широком диапазоне концентраций (табл. 3).

При сравнении критерия Фишера $F_{\text{экс}} = 3,2$ и $F_{\text{крит}} = 9,3$ видно, что результаты анализа свободны от систематической ошибки, дисперсии однородны и методы анализа равнозначны.

Заключение

Таким образом, предложена простая и экспрессная методика потенциометрического титрования фенольных гидроксильных групп в органических соединениях и полимерах на основе метилольных производных фенолфталеина раствором сульфата церия. Методика также используется для определения свободных ксиленолов в турбинном масле.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эшворт М. Р. Ф. Титриметрические методы анализа органических соединений. — М.: Химия. 1968. С. 353 – 358.
2. Денеш И. Титрование в неводных средах. — М.: Мир, 1971. — 255 с.
3. Темердашев З. А., Фролова Н. А., Колычев И. А. Определение фенольных соединений в лекарственных растениях методом обращенной фазовой ВЭЖХ / Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 4. С. 417 – 424. DOI: 10.1134/S1061934811040150.

Таблица 3. Результаты определения свободных ксиленолов методами бромирования и цериметрического титрования

Table 3. The results of free xylenol determination using methods of bromination and cerimetric titration

Шифр образца	Содержание ксиленолов, %				S_1^2/S_2^2
	Бромирование	$S_1^2 (f_1 = 3, f_2 = 3)$	Титрование $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	$S_2^2 (f_1 = 3, f_2 = 3)$	
МО	0,04	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,09	$1,8 \cdot 10^{-3}$	1,0
ОТ-1	0,08	$7,2 \cdot 10^{-3}$	0,08	$5,0 \cdot 10^{-3}$	1,4
2М-3	0,11	$0,2 \cdot 10^{-3}$	0,11	$0,8 \cdot 10^{-3}$	4,0
ОТ-3	0,30	$12,8 \cdot 10^{-3}$	0,25	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,6
ОТ-2	0,40	$20,0 \cdot 10^{-3}$	0,38	$45,0 \cdot 10^{-3}$	2,3
2-2	0,46	$7,2 \cdot 10^{-3}$	0,43	$1,8 \cdot 10^{-3}$	4,0
ОТ-0	0,60	$80 \cdot 10^{-3}$	0,58	$12,8 \cdot 10^{-3}$	6,3

- Милевская В. В., Темердашев З. А., Бутыльская Т. С., Киселева Н. В. Определение фенольных соединений в лекарственных растениях семейства яснотковых / Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 3. С. 273 – 279. DOI: 10.1134/S1061934817030091.
- Зиятдинова Г. К., Низамова А. М., Будников Г. К. Гальваностатическая кулонометрия в анализе природных полифенолов и ее применение в фармации / Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 11. С. 1202 – 1206. DOI: 10.1134/S1061934810110146.
- Андреев Ю. А., Черновьянц М. С. Газохроматографическое определение полихлорфенолов с дериватизацией ангидридом монохлоруксусной кислоты / Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 10. С. 1046 – 1052. DOI: 10.1134/S1061934810100060.
- Бриленок Н. С., Бахарева М. В., Вершинин В. И. УФ-спектрометрическое определение суммы фенолов с применением диазотированной сульфаниловой кислоты / Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 6. С. 446 – 454. DOI: 10.1134/S1061934818060047.
- Зенкевич И. Г., Пушкарева Т. И. Хромато-масс-спектрометрическая идентификация продуктов окисления алкилфенолов хлоридом железа (III) / Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 9. С. 691 – 702. DOI: 10.1134/S1061934819050113.
- Амосов А. С., Ульяновский Н. В., Косяков Д. С. Одновременное определение антрахинона и бисфенола А в целлюлозно-бумажной продукции методом высокоэффективной жидкостной хроматографии — тандемной масс-спектрометрии / Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 11. С. 810 – 816. DOI: 10.1134/S1061934819110029.
- Мачуленко Л. Н., Нечаев А. И., Донецкая С. А. и др. Синтез и свойства новولاков на основе тройных смесей, содержащих фенол, фенолфталеин и фталимидсодержащие бисфенолы, и шитых сополимеров на их основе / Пластические массы. 2016. № 3 – 4. С. 28 – 31.
- Мачуленко Л. Н., Нечаев А. И., Донецкая С. А. и др. Синтез и свойства фенолформальдегидных фталимидсодержащих новولاков / Пластические массы. 2014. № 3 – 4. С. 15 – 18.
- Мачуленко Л. Н., Донецкая С. А., Клеменкова З. С., Бузин М. И. Синтез и свойства новولاков на основе смесей фенола, фенолфталеина и 2-(β-гидроксиэтил)-3,3-бис(4'-гидроксифенил)фталимидина и шитых сополимеров на их основе / Пластические массы. 2017. № 11 – 12. С. 19 – 22.
- Мачуленко Л. Н., Донецкая С. А., Клеменкова З. С., Бузин М. И. Синтез и свойства новولاков на основе смесей фенола и фталидсодержащего дифенола и шитых сополимеров на их основе / Пластические массы. 2018. № 9 – 10. С. 17 – 19.
- Мачуленко Л. Н., Донецкая С. А., Клеменкова З. С., Бузин М. И. Синтез и свойства флуоресцеинсодержащих новولاков и шитых сополимеров на их основе / Пластические массы. 2019. № 1 – 2. С. 22 – 23.
- Мачуленко Л. Н., Донецкая С. А., Клеменкова З. С., Бузин М. И. Синтез и свойства аллиловых эфиров фенолфталеинсодержащих новولاков / Пластические массы. 2019. № 3 – 4. С. 17 – 18.
- Мачуленко Л. Н., Донецкая С. А., Бузин М. И. Синтез полимеров на основе новولاков СФ-010 и СФ-014, отвержденных диметиловым производным п-крезола / Пластические массы. 2019. № 5 – 6. С. 14 – 15.
- Quenes I. Titration in non-aqueous media. — Budapest: Academiai Kiado. 1967. — 461 p.
- Temerdashev Z. A., Frolova N. A., Kolychev I. A. Determination of phenolic compounds in medical herbs by reversed-phase HPLC / J. Anal. Chem. 2011. Vol. 66. N 4. P. 407 – 414. DOI: 10.1134/S1061934811040150.
- Milevskaya V. V., Temerdashev Z. A., Butyl'skaya T. S., Kiseleva N. V. Determination of phenolic compounds in medicinal plants from the Lamiaceae family / J. Anal. Chem. 2017. Vol. 72. N 3. P. 342 – 348. DOI: 10.1134/S1061934817030091.
- Ziyatdinova G. K., Nizamova A. M., Budnikov G. K. Galvanostatic coulometry in the analysis of natural polyphenols and its use in pharmacy / J. Anal. Chem. 2010. Vol. 65. N 11. P. 1176 – 1180. DOI: 10.1134/S1061934810110146.
- Andreev Yu. A., Chernov'yants M. S. Gas chromatographic determination of polychlorophenols after derivatization with monochloroacetic anhydride / J. Anal. Chem. 2010. Vol. 65. N 10. P. 1021 – 1028. DOI: 10.1134/S1061934810100060.
- Brilenok N. S., Bakhareva M. V., Vershinin V. I. UV-Spectrometric Determination of Total Phenols Using Diazotised Sulfanilic Acid / J. Anal. Chem. 2018. Vol. 73. N 6. P. 551 – 559. DOI: 10.1134/S1061934818060047.
- Zenkevich I. G., Puchkareva T. I. Identification of the products of alkylphenol oxidation by iron (III) chloride using HPLC-mass spectrometry / J. Anal. Chem. 2019. Vol. 74. N 9. P. 894 – 905. DOI: 10.1134/S1061934819050113.
- Amosov A. S., Ulyanovskii N. V., Kosyakov D. S. Simultaneous determination of anthraquinone and bisphenol A in pulp and paper products by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry / J. Anal. Chem. 2019. Vol. 74. N 11. P. 1089 – 1095. DOI: 10.1134/S1061934819110029.
- Machulenko L. N., Nechaev A. I., Donetskaya S. A., et al. Synthesis and properties of novolacs on the basis of mixtures containing phenols, phenolphthalein, and phthalimid bisphenols and crosslinked copolymers / Plast. Massy. 2016. N 3 – 4. P. 28 – 31 [in Russian]. DOI: 10.35164/0554-2901-2016-3-4-28-31.
- Machulenko L. N., Nechaev A. I., Donetskaya S. A., et al. Synthesis and properties of phenolphthaldehyds novolacs containing phthalimides / Plast. Massy. 2014. N 3 – 4. P. 15 – 18 [in Russian].
- Machulenko L. N., Donetskaya S. A., Klemenkova Z. S., Buzin U. I. Synthesis and properties of novolacs on the basis of mixture of phenols, phenolphthalein and 2-(β-hydroxyethyl)-3,3-bis(4'-hydroxyphenyl)phthalimidine and crosslinked copolymers / Plast. Massy. 2017. N 11 – 12. P. 19 – 22 [in Russian].
- Machulenko L. N., Donetskaya S. A., Klemenkova Z. S., Buzin U. I. Synthesis and properties of novolacs on the basis of mixture of phenol and phthalimide containing diphenol and crosslinked copolymers / Plast. Massy. 2018. N 9 – 10. P. 17 – 19 [in Russian]. DOI: 10.35164/0554-2901-2018-9-10-17-19.
- Machulenko L. N., Donetskaya S. A., Klemenkova Z. S., Buzin U. I. Synthesis and properties of fluorescein-containing novolacs and crosslinked copolymers / Plast. Massy. 2019. N 1 – 2. P. 22 – 23 [in Russian].
- Machulenko L. N., Donetskaya S. A., Klemenkova Z. S., Busin U. I. Synthesis and properties of allyl ethers of phenolphthalein-containing novolacs / Plast. Massy. 2019. N 3 – 4 [in Russian]. DOI: 10.35164/0554-2901-2019-3-4-17-18.
- Machulenko L. N., Donetskaya S. A., Busin U. I. The synthesis of polymers on the basis of novolacs SF-100 and SF-014 cured by dimethylol-p-kresol / Plast. Massy. 2019. N 5 – 6. P. 14 – 15 [in Russian]. DOI: 10.35164/0554-2901-2019-5-6-14-15.

REFERENCES

- Ashworth M. R. F. / Titrimetric organic analysis. Part II: Indirect methods. — New York: Wiley, 1965. — 1023 p.