

Т. А. ЕФИМОВА, А. Э. ТЕНЕНБАУМ, В. Г. КАРЛОВСКАЯ

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРУППОВОГО СОСТАВА СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Анализ группового состава сернистых соединений в прямогонных дистиллятах осуществляется различными методами. Из них наиболее прост и удобен метод, предложенный И. А. Рубинштейном с сотр. [1]. Он основывается на прямом определении сульфидной, меркаптанной, сероводородной и элементарной серы в дизельных топливах при помощи потенциометрического титрования. Анализ группового состава дизельных топлив по предложенной схеме обеспечивает высокую точность и быстроту исполнения.

Однако вышеназванная методика, разработанная в 1961 г., предлагает для определения сернистых соединений потенциометры типа ЛП-5, ЛП-57, ЛП-58, которые устарели и в настоящее время сняты с производства.

Цель нашей работы — потенциометрическое определение группового состава сернистых соединений, входящих в состав прямогонных бензинов. За основу была взята методика И. А. Рубинштейна, однако в качестве рабочего прибора использовался потенциометр марки ЛПМ-60М, выпускаемый серийно Гомельским заводом измерительных приборов. Этот потенциометр для анализа сернистых соединений ранее не применялся.

При определении группы активной серы электродная ячейка состояла из сульфидсеребряного индикаторного и хлорсеребряного электрода сравнения. В определениях сульфидной серы использовались платиновый и хлорсеребряный электроды.

Таким образом, в качестве электрода сравнения нами использовался хлорсеребряный электрод вместо насыщенного каломельного, предлагаемого по методике И. А. Рубинштейна.

Методика анализа отработывалась вначале на модельных сернистых соединениях, а затем на промышленном образце прямогонного бензина, полученного с Новополоцкого НПЗ.

В качестве моделей мы взяли гептил-меркаптан, диизопропилди-сульфид и 3-пропил-тиофан. Сернистые соединения предварительно растворялись в бессернистом бензине.

1. *Определение гептил-меркаптана.* Навеска анализируемого вещества (2—2,5 г) растворялась в 25—30 мл основного растворителя (10 г $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 600 мл этилового спирта, 400 мл криоскопического бензола).

Предварительно определялся титр 0,01N раствора аммиака серебра по известной методике [1] и рассчитывался поправочный коэффициент к титру ($k=1,04$). Стаканчик с навеской вещества устанавливался под электроды и выжидалось установление исходного потенциала в течение 20 мин. Титрующий раствор приливался из калиброванной микробюретки на 2 мл с ценой деления 0,01 мл. Смесь перемешивалась с помощью магнитной мешалки.

Пример записи потенциометрического титрования

Объем раствора, пошедшего на титрование, мл	0	0,02	0,05	0,08	0,11	0,14	0,17	0,19	0,22	0,24	0,28	0,32
Потенциал, мв	-240	-240	-235	-230	-220	-210	-30	0	+20	+25	+30	+30
Разность, мв		0	-5	-5	-10	-10	-180	-30	-20	5	5	0

Результаты потенциометрического титрования приведены в табл. 1 и на рис. 1.

Таблица 1

Потенциометрическое определение меркаптанной серы

Вес анализируемого вещества (g), г	Расход титранта (V), мл	Содержание меркаптанной серы, вес. %		Относительная ошибка определения, %
		фактическое	найденное	
2,0492	0,16	0,0026	0,00259	0,39
2,0812	0,15	0,0026	0,00258	0,77
2,1299	0,16	0,0026	0,00258	0,77

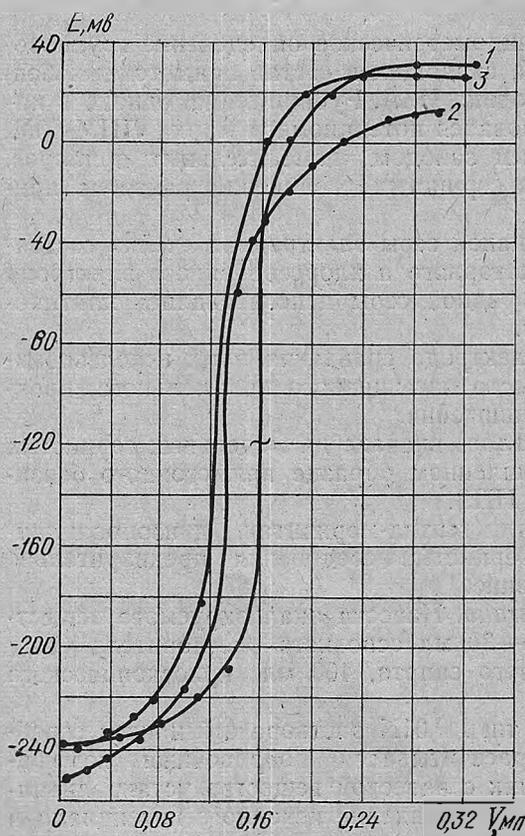
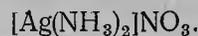


Рис. 1. Определение гептил-меркаптана:
1 — % S = 0,0026; 2 — % S = 0,002; 3 — % S = 0,0025.

Содержание меркаптанной серы ($S_{\text{мерк}}$) определялось по формуле

$$S_{\text{мерк}} = \frac{0,032 \cdot k \cdot V}{g} \text{ вес. \%},$$

где V — расход титранта, мл;
 g — навеска анализируемого вещества, г;
 k — коэффициент нормальности для 0,01N раствора



Данные табл. 1 показывают, что относительная ошибка определения вполне допустима — не превышает 1%.

Расхождение между параллельными определениями, согласно методике Рубинштейна, не должно быть более 0,0004%. В нашем случае расхождение в параллельных опытах колеблется от 0,00002 до 0,00001%.

2. Определение дисульфидной серы. Модельным веществом служил диизопро-

пилдисульфид. Предварительно дисульфид восстанавливался по известной методике [1] и в дальнейшем определялся в виде меркаптана по методике, описанной выше.

Пример записи потенциометрического титрования

Объем раствора, пошедшего на титрование, мл	0	0,025	0,05	0,07	0,10	0,12	0,15	0,175	0,21
Потенциал, мв	-10	-5	+5	+10	+10	+15	+20	+20	+25
Разность, мв		5	10	5	0	5	5	0	5

Объем раствора, пошедшего на титрование, мл	0,22	0,25	0,27	0,29	0,32	0,345	0,365	0,39
Потенциал, мв	+40	+65	+85	+90	+95	+95	+100	+105
Разность, мв	15	25	20	5	5	0	5	5

Содержание дисульфидной серы определялось по формуле

$$S_{\text{дисульф}} = \frac{0,128 \cdot k \cdot V}{g},$$

где 0,128 = 0,032 × 4 — численный коэффициент для использованной аликватной части, 25 мл навески, растворенной в 100 мл растворителя.

Результаты потенциометрического титрования приведены в табл. 2 и на рис. 2.

Таблица 2

Потенциометрическое определение дисульфидной серы

Вес анализируемого вещества (g), г	Расход титранта (V), мл	Содержание дисульфидной серы, вес. %		Относительная ошибка определения, %
		фактическое	найденное	
0,2770	0,25	0,123	0,1220	0,81
0,2818	0,26	0,123	0,1217	1,05
0,2638	0,24	0,123	0,1225	0,41
0,2700	0,25	0,128	0,1220	0,81

Согласно методике Рубинштейна, расхождение между параллельными определениями не должно превышать 0,001%. В нашем случае это условие выдержано. Относительная ошибка определения дисульфидной серы находится в пределах 1%.

3. *Определение сульфидной серы.* В качестве модели был использован циклический сульфид-3-пропилтиофан.

Титрование осуществлялось раствором КЮ₃ в 90%-ной уксусной кислоте. Титр раствора КЮ₃ равен 0,001053 г/мл.

Навеска анализируемого вещества растворялась в 20 мл растворителя (смесь: 60 мл ледяной уксусной кислоты, 50 мл криоскопического бензола и 5 мл 1N водного раствора HCl).

Результаты потенциометрического титрования приведены в табл. 3 и на рис. 3.

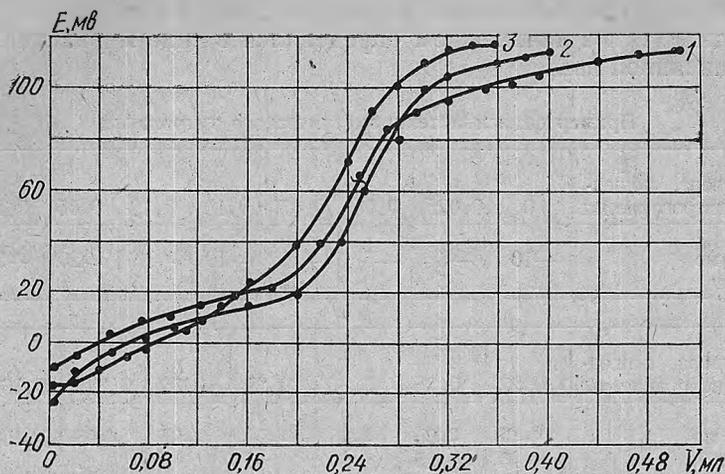


Рис. 2. Определение диизопропилдисульфида:
1 — %S=0,122; 2 — %S=0,123; 3 — %S=0,121.

Пример записи потенциметрического титрования

Объем раствора, пошедшего на титрование, мл	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8	0,9	1
Потенциал, мВ	500	610	650	660	750	860	930	980	990	1000
Разность, мВ	0	110	40	10	110	110	70	30	20	10

Таблица 3

Потенциметрическое определение сульфидной серы

Вес анализируемого вещества (g), г.	Расход титранта (V), мл.	Содержание сульфидной серы, вес. %		Относительная ошибка определения, %
		фактическое	найденное	
0,0740	0,45	0,64	0,645	0,78
0,0892	0,54	0,64	0,637	1,09
0,0982	0,60	0,64	0,643	0,47

Содержание сульфидной серы определялось по формуле

$$S_{\text{сульф}} = \frac{0,16 \cdot k \cdot V}{g},$$

где 0,16 — число грамм-эквивалентов сульфидной серы, соответствующих 1 мл 01N раствора KIO_3 , уменьшенное на 100.

Расхождение между двумя параллельными определениями сульфидной серы не должно превышать 0,02% [2]. В нашем случае это расхождение значительно меньше. Относительная ошибка определения находится в пределах 1%.

В следующей серии опытов проводилось потенциометрическое определение группового состава сернистых соединений прямогонного бензина Новополоцкого НПЗ.

Содержание общей серы исследуемой фракции составило 0,0260 вес. %.

Предварительно мы осуществили качественный анализ и установили наличие следующих групп сернистых соединений: меркаптанов, элементарной серы, дисульфидов, сульфидов. Во всех случаях потенциометрическое титрование осуществлялось по методике, описанной выше.

4. Совместное определение элементарной и меркаптанной серы. Совместное определение меркаптанной и элементарной серы зависит от величины соотношения $RSH:S^0$. В нашем случае эта величина превышала 1. Поэтому навеска анализируемого вещества растворялась в «кислом» растворителе, а титрование проводилось в атмосфере азота для предотвращения процесса окисления.

Результаты потенциометрического титрования приведены в табл. 4 и на рис. 4, а.

Из таблицы видно, что свободная сера и меркаптаны при их совместном присутствии могут быть определены из одного потенциометрического титрования с удовлетворительной точностью. Поэтому мы провели контрольное определение меркаптанов в бензине, предварительно очищенном от элементарной серы (рис. 4, б).

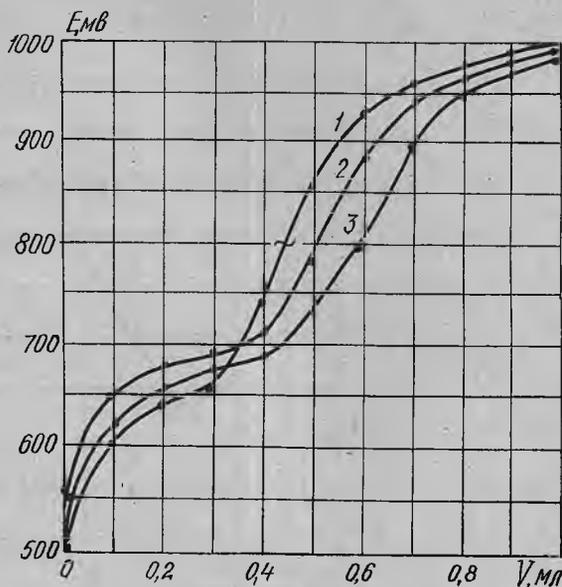


Рис. 3. Определение 3-гексил-тиофана:
1 — %S=0,64; 2 — %S=0,637; 3 — %S=0,643.

Таблица 4

Потенциометрическое титрование

Вес анализируемого вещества (g), г	Расход титранта (V), мл	Содержание элементарной серы, вес. %	Расход титранта (V), мл	Содержание меркаптанов, вес. %
------------------------------------	-------------------------	--------------------------------------	-------------------------	--------------------------------

Совместное определение элементарной и меркаптанной серы

2,0088	0,05	0,0008	0,18	0,0029
2,4344	0,078	0,0010	0,20	0,0029
2,0319	0,05	0,0008	0,18	0,0029

Контрольное определение меркаптанов

2,1296	—	—	0,14	0,0021
2,0200	—	—	0,12	0,0020
2,2758	—	—	0,13	0,0019

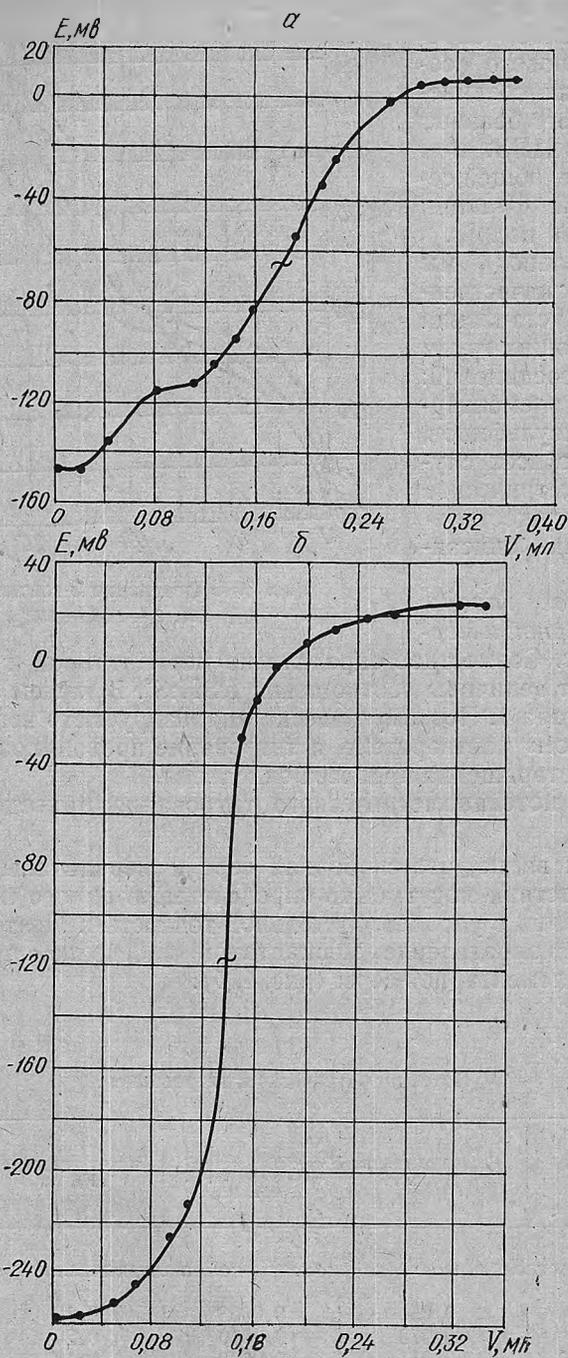


Рис. 4: а — совместное определение элементарной серы и меркаптанов: $\%S=0,0008$, $\%S_{\text{мерк}}=0,0029$; б — контрольное определение меркаптанов: $\%S=0,0020$.

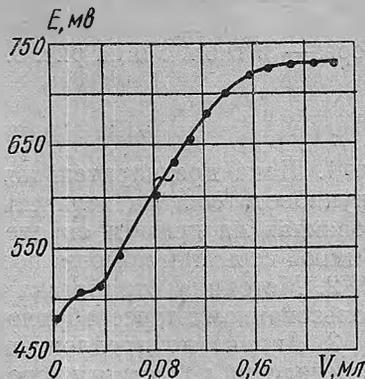
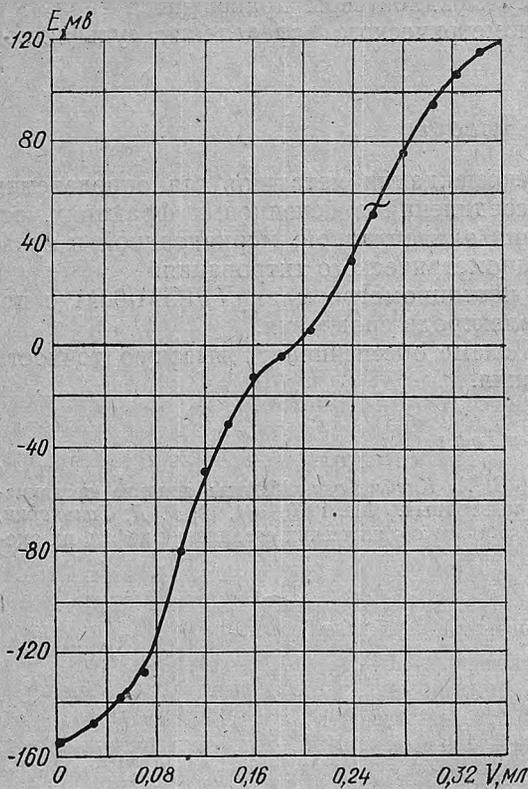


Рис. 5. Определение дисульфидов:
%S=0,0048.

Рис. 6. Определение сульфидов:
%S=0,0128.

Таблица 5

Определение дисульфидной серы

Вес анализируемого вещества (g), г	Расход титранта (V), мл	Содержание меркаптанной серы, вес. %		Содержание дисульфидной серы, вес. % S S=S ₂ -S ₁
		до восстановления S ₁	после восстановления S ₂	
5,0	0,26	0,0021	0,0069	0,0048
5,0	0,25	0,0021	0,0067	0,0046
5,0	0,245	0,0021	0,0071	0,0050

Таблица 6

Потенциометрическое определение сульфидной серы

Вес анализируемого вещества (g), г	Расход титранта (V), мл	Содержание серы при титровании сульфидов в S ₁ , вес. %	S _{мерк} / 2	Содержание сульфидной серы, вес.*. %
				S _{сульф} = S ₁ + S _{мерк} / 2
0,5318	0,07	0,0139	0,0011	0,0128
0,5951	0,078	0,0138	0,0011	0,0127
0,5184	0,064	0,0140	0,0011	0,0129

* Согласно методике Гальперина [2], при расчете содержания сульфидов необходимо вычитать половинное количество меркаптанной серы (см. табл. 4).

Результаты определения дисульфидной серы приведены в табл. 5 и на рис. 5; результаты потенциметрического определения сульфидной серы — в табл. 6 и на рис. 6.

Выводы

1. Дана предварительная рекомендация методики для определения группового состава сернистых соединений в бензиновых фракциях, основанная на прямом определении элементарной, меркаптанной и сульфидной серы при помощи потенциметрического титрования.

2. Методика отработана на потенциометре марки ЛПМ-60М с использованием хлорсеребряного электрода сравнения.

3. Анализ по предложенной схеме обеспечивает высокую точность определения и быстроту исполнения.

Литература

- [1] И. А. Рубинштейн, Е. П. Соболев, З. А. Клейменова. Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных. М., 1960, 74. [2] Г. Д. Гальперин, Г. П. Гирина, В. Г. Лукьяница. Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных. М., 1960, 58.