

Одним из важнейших промежуточных продуктов органического синтеза является этиленоксид, который производят в крупных масштабах и широко применяют для синтеза многих веществ. Экономичный и широко применяемый промышленный способ получения этиленоксида состоит в прямом окислении (эпоксидировании) этилена кислородом с применением серебряного катализатора. При этом в качестве побочного продукта образуется CO_2 , как из этилена, так и из этиленоксида по уравнению реакции [1] Реакционный газ после абсорбера, где происходит абсорбция этиленоксида, подвергают очистке от CO_2 водным раствором карбоната калия с массовой долей (20-30) % Для повышения поглотительной способности карбонатного раствора используют активирующие добавки - пентаоксид ванадия и борную кислоту [2], которые при взаимодействии с карбонатом калия образуют, соответственно, метаванадат- и метаборат калия [3,4]. Для поддержания оптимальной дозировки добавок, а также при проведении исследований по ее установлению осуществляют аналитический контроль их концентрации в карбонатном растворе. Выбранная для этой цели методика должна обеспечивать оперативное получение информации о концентрации определяемого компонента доступными средствами и удовлетворительную правильность и прецизионность результатов измерений. [5,6] . В настоящей работе представлены результаты исследований по разработке методики определения одного из компонентов добавки - метабората калия в растворе в диапазоне концентраций от 0,50 % до 5,0 % масс. в присутствии сопутствующих компонентов - карбоната и метаванадата калия с массовой долей (20-30) % и (1,0 - 10,0) %, соответственно. Существует множество различных методов определения бора. Для определения следовых концентраций используют спектроскопические методы: спектрофотометрический, флуориметрический, атомноабсорбционный, фотометрии пламени. Гравиметрический метод, заключающийся в осаждении соединений бора в виде боратов кальция, магния, бария, последующем высушивании и взвешивании осадка, характеризуется длительностью измерений и неспецифичностью - определению мешают ванадаты и карбонаты. Разработанные позже гравиметрические методы с использованием специфичных реагентов, не лишены недостатка по продолжительности выполнения измерений. Отмечается, что наиболее важным для определения миллиграммовых количеств бора является метод титрования щелочью в присутствии полигидроксосоединений (глицерин, сорбит, маннит) [7,8]. Комплексные кислоты, образующиеся при взаимодействии весьма слабой борной кислоты ($\text{pK}=9,2$) с многоатомными спиртами достаточно сильны для титрования их раствором щелочи: борная кислота + маннит или фруктоза при концентрации 1 моль/дм³ $\text{pK}=4$ борная кислота + глицерин 1 моль/дм³ $\text{pK}=6,5$ Показано, что в отсутствие мешающих ионов метабораты можно титровать кислотой по метиловому красному (интервал перехода $\text{pH } 4,2_{\text{красн}} \div 6,2_{\text{желт}}$; pK_a метаборной

кислоты 9,12) [9,10,11]. В присутствии карбонат-ионов последние предварительно удаляют путем подкисления сильной кислотой и последующего кипячения раствора с обратным холодильником (для предотвращения потерь образовавшейся борной кислоты) или током воздуха, затем нейтрализуют избыток сильной кислоты по метиловому красному и титруют борную кислоту в присутствии многоатомного спирта - маннита. Указанные условия анализа не могут быть применены для анализа рассматриваемого поташного раствора, содержащего значительные количества метаванадатов, для которых свойственно изменение состава ионов, в зависимости от pH раствора. Например, при обработке ортованадата Na_3VO_4 возрастающими количествами соляной кислоты изменение состава ионов происходит в последовательности [3]

Авторами статьи проведен набор результатов определения метабората калия в поташном растворе, содержащем метаванадат калия, путем обработки пробы избыточным количеством соляной кислоты, удаления диоксида углерода, последующей нейтрализации раствора до pH (8,2÷8,3) и титрования раствором гидроксида натрия в присутствии глицерина до исходного значения pH (8,2÷8,3), контролируя pH с помощью pH-метра. Проведение измерений. В предварительно взвешенный стакан вместимостью 250 см³ вносят (50÷100) см³ хорошо перемешанной анализируемой пробы поташного раствора и снова взвешивают. Результаты взвешиваний записывают в граммах до второго десятичного разряда. К содержимому стакана приливают 100 см³ горячей дистиллированной воды, нагревают до кипения и кипятят в течение 3 минут. После охлаждения до комнатной температуры раствор количественно переводят в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают. В коническую колбу вместимостью 100 см³ пипеткой вносят (0,5÷5) см³ полученного раствора анализируемой пробы, добавляют 50 см³ дистиллированной воды, 3-4 капли индикатора метилового оранжевого и нейтрализуют содержимое колбы раствором соляной кислоты (1:1), до изменения окраски раствора из желтой в оранжевую. Затем добавляют еще 0,5 см³ избытка соляной кислоты и перемешивают. Колбу закрывают обратным холодильником, ставят на электроплитку и кипятят содержимое в течение 3-5 минут для удаления угольной кислоты. После охлаждения содержимое колбы нейтрализуют раствором гидроксида натрия с молярной концентрацией $c(\text{NaOH}) = 1,0$ моль/дм³ до изменения окраски из оранжевой в желтую. Раствор количественно переносят в стакан вместимостью 150 см³, помещают магнитный перемешиватель, погружают в раствор стеклянный и хлорсеребряный электроды и при перемешивании доводят pH раствора до значения (8,2÷8,3), приливая в стакан по каплям раствор гидроксида натрия с молярной концентрацией $c(\text{NaOH}) = 0,1$ моль/дм³ и контролируя pH с помощью pH-метра. Затем к содержимому стакана приливают цилиндром 15 см³ раствора глицерина и титруют раствором гидроксида натрия концентрации $c(\text{NaOH}) = 0,1$ моль/дм³

до достижения pH (8,2÷8,3). Записывают объем щелочи, израсходованный на титрование после добавления глицерина. Контрольный опыт проводят следующим образом: в стакан вместимостью 150 см³ вносят 50 см³ дистиллированной воды, нейтрализуют до pH (8,2÷8,3), затем приливают 15 см³ глицерина, титруют и записывают результат титрования как при проведении рабочего опыта. Массовую долю метабората калия рассчитывают по разности результатов титрования в рабочем и контрольном опытах. Правильность получаемых результатов и прецизионность установлены методами «введено-найденно» и добавок (таблица 1). Расширенная неопределенность измерений в зависимости от результата измерения при доверительной вероятности 0,95 составляет $\pm U = 0,037 \cdot X$ % масс., где X - результат измерения массовой доли метабората калия; среднее квадратическое отклонение повторяемости (σ) составляет 1,9 % отн. Таблица 1 - Результаты оценки правильности измерения массовой доли метабората калия, установленные методами «введено-найденно» и добавок (n=5; p=0,95)

Состав анализируемой пробы	Результат определения метабората калия, % масс.	sg, % масс	Стандартный раствор метабората калия с массовой долей 1,30 %
1,26 ± 0,05	0,02	0,02	Модельный раствор, содержащий в % масс.: - карбонат калия -30,0, - пентаоксид ванадия 3,0; - метаборат калия 2,00
2,04 ± 0,08	0,04	0,04	Поташный раствор с активирующими добавками 0,85 ± 0,03
0,02	0,02	0,02	Поташный раствор с активирующими добавками по п.3 с добавкой метабората калия 0,66 % масс.
1,55 ± 0,06	0,03	0,03	Производственная проба 3,96 ± 0,15
0,08	0,08	0,08	

Представленные метрологические характеристики методики удовлетворяют требованиям аналитического контроля узла поглощения диоксида углерода поташным раствором с активирующими добавками: борной кислотой и пентаоксидом ванадия.