

Л. Я. Гатиятуллина, Т. И. Ахметова, Е. В. Казакова

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАБОРАТА КАЛИЯ В ПОТАШНОМ РАСТВОРЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ ТИТРОВАНИЕМ

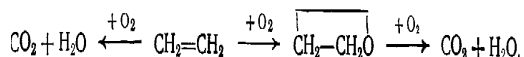
Ключевые слова: метаборат калия, определение боратов, поташный раствор.

Описан способ определения метабората калия в циркулирующем растворе карбоната калия производства этиленоксида, содержащем метаванадат калия. Метод заключается в обработке пробы раствором сильной кислоты, удалении образовавшейся угольной кислоты, последующей нейтрализации раствора щелочью до pH (8,2÷8,3) и титровании борной кислоты раствором щелочи в присутствии глицерина до исходного значения pH (8,2÷8,3). Методика позволяет осуществлять контроль концентрации метабората калия в диапазоне от 0,5 до 5,0 % в присутствии карбоната калия от 20 до 30 % мас. и метаванадата калия - от 1,0 до 10,0 % мас.

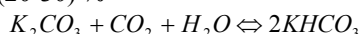
Key words: potassium metaborate, determination of borates, potash solution.

Describes the method for determination of potassium metaborate in the circulating potassium carbonate solution in ethylene oxide production containing potassium metavanadate. The method consists in sample treatment with strong acid solution, produced carbon dioxide removal, following neutralization of solution by alkali to pH (8.2-8.3) and titration of boric acid with alkali solution in the presence of glycerine to the initial pH value (8.2-8.3). The method allows controlling the concentration of potassium metaborate in the range of 0.5 to 5.0 mass. % in the presence of potassium carbonate from 20 to 30 mass. %, and potassium metavanadate from 1.0 to 10.0 mass %.

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.

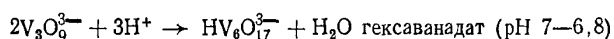
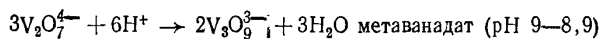
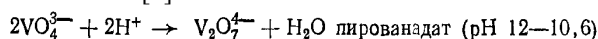
Гравиметрический метод, заключающийся в осаждении соединений бора в виде боратов кальция, магния, бария, последующем высушивании и взвешивании осадка, характеризуется длительностью измерений и неспецифичностью - определению мешают ванадаты и карбонаты. Разработанные позже гравиметрические методы с использованием 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 BO_2^- можно титровать кислотой по метиловому красному (интервал перехода pH 4,2_{красн}÷6,2_{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_r) 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.	S_r , % масс
Стандартный раствор метабората калия с массовой долей 1,30 %	1,26±0,05	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
Поташный раствор с активизирующими добавками	0,85 ±0,03	0,02
Поташный раствор с активизирующими добавками по п.3 с добавкой метабората калия 0,66 % масс.	1,55 ±0,06	0,03
Производственная проба	3,96±0,15	0,08

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

Литература

1. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: Учебник для вузов. 4-е изд., перераб. и доп. – М.Химия, 1988. – С.423.
2. Очистка технологических газов. Под ред.Т.А. Семенов, И.Л.Лейтеса. М.: «Химия», 1977. С.487.
3. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. III. Под ред. К.А. Большакова. Учеб. пособие для вузов. Изд. 2-е, перераб. И доп..М., «Высш. школа», 1976. С.10.
4. Руководство по неорганическому синтезу: в 6-ти т. Т. 3: Пер. с нем./Под ред. Г.Брауэра.-М.: Мир. 1985. –С.877.
5. Горюнова С.М., Задворнова О.В., Юсупов Р.А., Николаева Н.Г. / Вестник Казан. технол. университета. 2003. №1 –с.399-403.

6. Т.И. Ахметова, Г.В. Кияненко / Вестник Казан. технол. университета. 2012. – Т.16 № 21. – С.12-14.
7. Уильямс У.Дж. Определение анионов: Справочник. Пер. с англ. – М.:Химия, 1982 – 624 с.
8. Немодрук А.А., Каралова З.К. Аналитическая химия бора. М., “Наука” 1964, С.285.].
9. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М., Изд. «Химия», 1965 г. С.578.].
10. Ю.Ю. Лурье. Справочник аналитической химии. 5-е изд., перераб. И доп. – М.; Химия.1979-С.248.
- 11 Справочник химика. Второе изд. Том 3. Изд. «Химия» М.1964.Л.С.78.

© **Л. Я. Гатиятуллина** – начальник исследовательской лаборатории аналитической химии НТЦ ОАО «Нижнекамскнефтехим», GatiyatullinaLY@nknkh.ru; **Т. И. Ахметова** – канд. хим. наук, доцент кафедры химии НХТИ КНИТУ; **Е. В. Казакова** – инженер-технолог НТЦ ОАО «Нижнекамскнефтехим».