

Планом аналитического контроля производства стирола и оксида пропилена предусмотрено количественное определение бензоата, гидроксида и карбоната натрия в водном растворе щелочи с узла нейтрализации эпоксида. Для обеспечения возможности своевременного устранения технологических нарушений методика анализа должна обеспечивать оперативное получение информации о концентрации контролируемых примесей [1,2]. В этой связи разработку методики анализа для подобных задач обычно начинают с рассмотрения возможности применения титриметрических методов, главным достоинством которых является доступность и быстрота выполнения измерений. В настоящей работе представлены результаты исследований по разработке методики раздельного определения указанных соединений натрия методом ацидиметрического титрования. Известно, что титриметрический метод раздельного определения солей слабых кислот типа NaAn сильными кислотами возможно только при условии, если соответствующая слабая кислота HAn имеет достаточно малую константу ионизации [3]. Соответствующими расчетами показано также, что достаточно резкий скачок на кривой титрования смеси кислот, оснований или солей появляется только при условии, если отношение величин констант ионизации их не меньше 10^4 . Из данных, представленных в таблице 1, следует, что величина константы ионизации бензойной кислоты ($K_a = 6,3 \cdot 10^{-5}$) и отношение констант ионизации солей (величин обратных констант ионизации соответствующих кислот) карбоната натрия по второй ступени и бензоата натрия меньше критического значения, что исключает возможность их раздельного определения прямым титрованием в обычных условиях: $2,2 \cdot 10^6 / 1,6 \cdot 10^4 = 1,4 \cdot 10^2 < 10^4$. Важным условием возможности применения титриметрического метода является и растворимость определяемых компонентов анализируемой пробы и продуктов реакции титрования в выбранном для титрования растворителе. Данное условие также исключает возможность титрования бензоата натрия в воде, так как продукт его реакции с сильной кислотой – бензойная кислота практически не растворяется в воде (растворимость при 25°C $0,34 \text{ г/100 г}$) [4].

Компонент	Уравнение	Константа равновесия
Na_2CO_3	первая ступень: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NaHCO}_3 + \text{Na}^+$	$K_{p1} = 1,6 \cdot 10^4$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$	вторая ступень: $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{Na}^+$	$K_{p2} = 2,2 \cdot 10^6$

Известно, что силу кислот и оснований можно регулировать путем применения неводных растворителей. Так, pK бензойной кислоты в среде этанола составляет $9,4$, что является приемлемым для титриметрического определения ее соли – бензоата натрия [5]. Однако при этом приходится учитывать трудную растворимость в спирте другого компонента пробы – карбоната натрия (при 20°C в 100 г смешанного растворителя этиловый спирт+вода с массовой долей спирта $75,159 \%$ растворяется всего $0,109 \text{ г Na}_2\text{CO}_3$). [6]. Учитывая изложенное, для обнаружения конца титрования бензоата натрия и карбоната натрия по второй ступени диссоциации авторами предложено титрование проводить в

среде спирта и воды, взятых в объемном соотношении 1,0:(0,4-1,0), причем титрование проводить спиртовым раствором соляной кислоты с потенциометрической индикацией точки эквивалентности (титрование -1). При этом фиксируется также и первый скачок титрования, соответствующий концу титрования гидроксида натрия и карбоната натрия по первой ступени диссоциации. Для определения доли объема титранта, соответствующего количеству карбоната натрия при первом титровании, проводится второе титрование раствором соляной кислоты в известных [3, С.300] для двухкомпонентной смеси (NaOH и Na₂CO₃) условиях - в присутствии хлорида бария. При этом титрование проводят до получения одного скачка титрования, соответствующего концу титрования свободного гидроксида натрия (титрование-2). Протекающие при этом уравнения реакций представлены в таблице 2.

Проведение титрования-1. В ячейку для потенциометрического титрования вносят (0,2 - 1,0) г исследуемой пробы с массовой долей соединений натрия (0,02 - 2,0) %, приливают 25 см³ этилового спирта и такое количество дистиллированной воды, чтобы общий объем воды в ячейке составил 10 см³ (соотношение спирт : вода = 1:0,4), содержимое ячейки титруют спиртовым раствором соляной кислоты с молярной концентрацией $c(\text{HCl}) = 0,1$ моль/дм³, приливая титрант порциями по 0,1 см³ и записывая значения потенциалов после приливания каждой порции титранта. Титрование продолжают до получения двух скачков потенциалов.

Проведение т и т р о в а н и я - 2. В ячейку для титрования вносят 0,2-1,0 г исследуемой пробы, 10 см³ водного раствора хлорида бария с молярной концентрацией эквивалента ($c\ 1/2\ \text{BaCl}_2$) = 1,0 моль/дм³, перемешивают, приливают 25 см³ дистиллированной воды и титруют раствором соляной кислоты до получения первого скачка потенциала, который соответствует концу титрования гидроксида натрия.

Таблица 2 – Уравнения реакций, протекающие при первом и втором титровании и обозначения объемов титранта (V), соответствующих наблюдаемым скачкам титрования

Уравнения реакций V, см³ Титрование-1 Уравнения реакций, протекающих при титровании до появления 1-го скачка V1 Уравнения реакций, протекающих при титровании после 1-го скачка до появления 2-го скачка V2 Титрование-2 Уравнение реакции, протекающей до начала титрования (при обработке хлоридом бария) Уравнение реакции, протекающей при титровании до появления скачка титрования V3

Массовые доли гидроксида натрия (X₁), карбоната натрия (X₂) и бензоата натрия (X₃) рассчитывают по формулам где V₁, V₂, V₃, - обозначения, представленные в таблице 2; $c(\text{HCl})$ – молярная концентрация соляной кислоты, моль/дм³; m₁, m₂ - масса пробы, взятая на первое и второе титрование, соответственно, г; 40, 106, 144 - молярные массы эквивалента гидроксида натрия, карбоната натрия и бензоата натрия, соответственно, для представленных в таблице 2 уравнений реакций 1; 2; 4; 10 - коэффициент пересчета. Пример. Анализируют искусственную смесь, состава (% по массе):

NaOH - 3,80; Na₂CO₃ - 0,50; C₆H₅COONa -11,0. Т и т р о в а н и е 1. Пробу предварительно разбавляют в 10 раз дистиллированной водой. В ячейку для титрования вносят 1 см³ разбавленной пробы, приливают 25 см³ этилового спирта и добавляют 9 см³ дистиллированной воды. Содержимое ячейки перемешивают и титруют спиртовым раствором соляной кислоты с молярной концентрацией $c(\text{HCl}) = 0,1$ моль/дм³, записывая значения потенциалов после каждого дозирования объемом по 0,1 см³. Титрование продолжают до получения двух скачков потенциалов. Объемы титранта, соответствующие скачкам потенциалов, рассчитывают методом первой производной ($V_1=1,02$ см³; $V_2=1,85$ см³). Титрование 2. В ячейку для титрования вносят 1 см³ разбавленной пробы, 10 см³ раствора хлорида бария с молярной концентрацией эквивалента ($c(1/2 \text{BaCl}_2) = 1,0$ моль/дм³, перемешивают, приливают 25 см³ дистиллированной воды и титруют раствором соляной кислоты до получения скачка потенциала. Рассчитывают объем титранта, соответствующий скачку потенциала ($V_3 = 0,96$ см³). Рассчитывают массовые доли гидроксида натрия (X_1), карбоната натрия (X_2) и бензоата натрия (X_3) в процентах по формулам (1), (2), (3), с учетом коэффициента разбавления пробы (10 в числителе), %

Полученные результаты показывают, что методика позволяет с достаточной точностью и оперативно контролировать концентрации гидроксида, бензоата, и карбоната натрия при их совместном присутствии. Метрологические характеристики методики определения указанных соединений в промывном растворе эпоксида с производства стирола и оксида пропилена при $n = 4$ и $p = 0,95$ приведены в таблице 3. Таблица 3 - Метрологические характеристики методики

Соединение	X, мас. %	S, мас. %	$X \pm tS$, мас. %	W, %	отн NaOH	Na ₂ CO ₃
C ₆ H ₅ COOH	0,12	1,16	33,5	0,02	0,03	0,53
	0,12±0,03	1,16±0,04	33,5±0,7	15,4	2,5	1,6