

*В.С. Орехов, Н.В. Воякина,
А.В. Марков, Н.С. Главатских*

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ Na^+ , K^+ , H^+ , SO_4^{2-} В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРАХ СУСПЕНЗИЙ

Расширение ассортимента продукции в таких отраслях промышленности как полиграфическая, текстильная, кожевенная предъявляет повышенные требования к качеству синтетических красителей. На формирование качественных показателей синтетических красителей основное влияние оказывают такие характеристики их полупродуктов как доля основного вещества и примесей, кислотность, растворимость.

Одним из представителей полупродуктов органических красителей является Гамма-кислота, производство которой сопровождается образованием водорастворимых солей натрия и калия, снижающих качество Гамма-кислоты.

Удаление водорастворимых солей можно осуществить процессом изогидрической кристаллизации на стадии очистки суспензии Гамма-кислоты, при этом может быть решена параллельно задача получения сопутствующих продуктов в кристаллическом виде, удобном для дальнейшего использования.

Для оценки кинетики процесса кристаллизации водорастворимых солей необходимо иметь информацию о количественном составе жидкой фазы суспензии Гамма-кислоты в любой наперед заданный момент времени.

В связи с отсутствием методики количественного определения сульфатов натрия и калия в многокомпонентном растворе, таком как жидкая фаза суспензии Гамма-кислоты, было необходимо разработать методику определения содержания сульфатов натрия и калия.

Многокомпонентный раствор суспензии Гамма-кислоты состоит из сульфатов натрия и калия, серной кислоты, растворенной Гамма-кислоты и органических примесей (H_2O , Na^+ , K^+ , H^+ , SO_4^{2-}).

Концентрацию содержания ионов калия (K^+) определяли по реакции осаждения с тетрафенилборатом натрия ($\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$), при этом ионы калия формируют нерастворимый осадок в кислотно-водной среде, не вступая в реакцию осаждения с ионами натрия.

Содержание ионов калия определяли следующим образом: навеску раствора с выпавшим осадком ($\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$) взвешивали на аналитических весах. Затем раствор (массой 150 г) отфильтровывали при температуре 33 °С. Полученный осадок промывался 100 г дистиллированной воды, и выпаривался до постоянного веса.

Содержание ионов калия в анализируемом растворе определяли по формуле

$$m_{\text{K}} = \frac{m_{\text{нав}} M_{\text{K}}}{M_{[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]}}, \quad (1)$$

где m_{K} – масса калия; $m_{\text{нав}}$ – масса сухой навески; $M_{[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]}$ – молекулярная масса $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$; M_{K} – молекулярная масса калия.

Для определения количества сульфата калия использовали зависимость

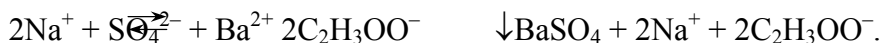
$$m_{\text{K}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{K}} M_{\text{K}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{K}}}, \quad (2)$$

1 Значения истинного и замеренного содержания сульфата калия для различных объемов исследуемых растворов

Масса исходного раствора, г	Содержание сульфата калия в растворе, кг/кг							
	растворено				определено аналитически			
	1	2	3	4	1	2	3	4
50,00	0,508	0,503	0,498	0,506	0,480	0,475	0,496	0,503
	2,997	2,994	2,993	2,992	2,767	2,819	2,880	2,860
	7,004	6,992	7,009	7,008	6,601	6,899	6,643	6,682
100,00	1,010	0,991	0,998	0,996	0,969	0,940	0,959	0,963
	6,004	5,993	5,996	6,004	5,963	5,919	5,818	5,922
	13,992	13,993	14,000	14,005	13,112	13,419	13,935	13,848
150,00	1,507	1,498	1,499	1,496	1,450	1,440	1,436	1,452
	9,003	9,004	9,002	8,991	8,914	8,827	8,953	8,853
	20,995	21,002	20,990	20,998	20,720	20,177	19,850	20,870
200,00	1,996	2,001	1,994	2,007	1,976	1,973	1,919	1,988
	11,999	12,006	11,998	11,991	11,441	11,967	11,558	11,951
	26,999	26,993	27,005	26,991	26,229	26,055	26,699	26,951

Относительная погрешность определения содержания сульфата калия в растворе составила 2,93 %.

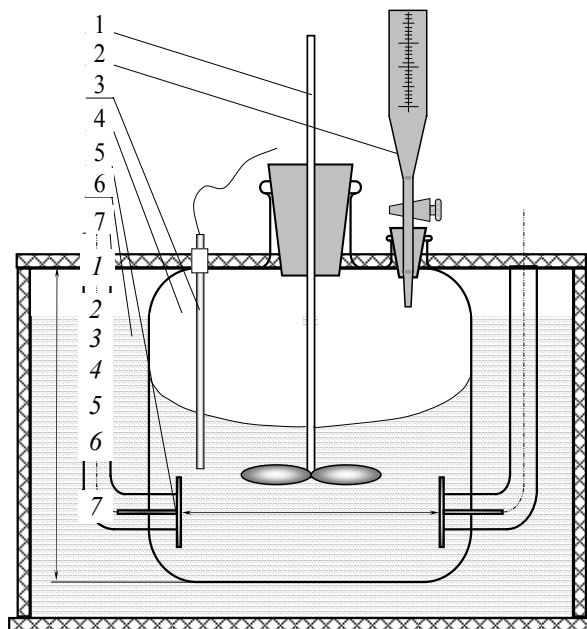
Для определения сульфатной группы (SO_4^{2-}) в растворе приняли метод кондуктометрического титрования ацетатом бария ($\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{OO})_2$), основанным на изменении проводимости системы, состоящей из растворов сильных электролитов



Для предотвращения процесса соосаждения (в осадок выпадают наряду с образовавшейся солью и исходные соединения анализируемого вещества), и уменьшения погрешности измерения, вызванной этим эффектом, анализируемый раствор разбавляют в соотношении 1:10...1:30.

Температура среды, которую анализируют методом титрования, влияет на точность результатов. Так,

Для



для многих неорганических ионов в водных растворах повышение температуры на 1 °С увеличивает электропроводность на 1,5...2,5 %. устранения погрешности при определении электропроводности анализируемый раствор термостатировался с точностью ($\pm 0,1$ °С). Во избежание процесса соосаждения,

Рис. 1 Принципиальная схема конструкции электролитической ячейки:

- 1 – перемешивающее устройство; 2 – титровальная установка;
 3 – термоизмерительный элемент; 4 – сосуд для титрования;
 5 – платинированные электроды; 6 – термостат; 7 – термоизоляция

который также зависит от температуры раствора, при измерении электропроводности электрохимическую ячейку термостатировали (рис. 1).

Определение электропроводности раствора осуществляли следующим образом: анализируемый раствор, массой 5 г, разбавляли дистиллированной водой объемом 50...150 мл в зависимости от содержания сульфат-ионов в анализируемом растворе. Приготовленный раствор заливали в сосуд для титрования 4 (рис. 1), выводили термостат на температуру 90 °C (± 0,1 °C) при включенной мешалке 1, и с помощью термоизмерительного элемента 3, установленного непосредственно в титровальный сосуд, осуществляли контроль температуры. При достижении температуры раствора 90 °C (± 0,1 °C), через титровальную установку порциями по 0,2 мл с интервалом 10 с подавали титрующий агент – ацетат бария ($\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{OO})_2$).

При замене в растворе ионов SO_4^{2-} на ионы $2\text{C}_2\text{H}_3\text{OO}^-$ электропроводность раствора понижалась. При достижении точки эквивалентности (реакция замещения прошла до конца) наблюдался незначительный

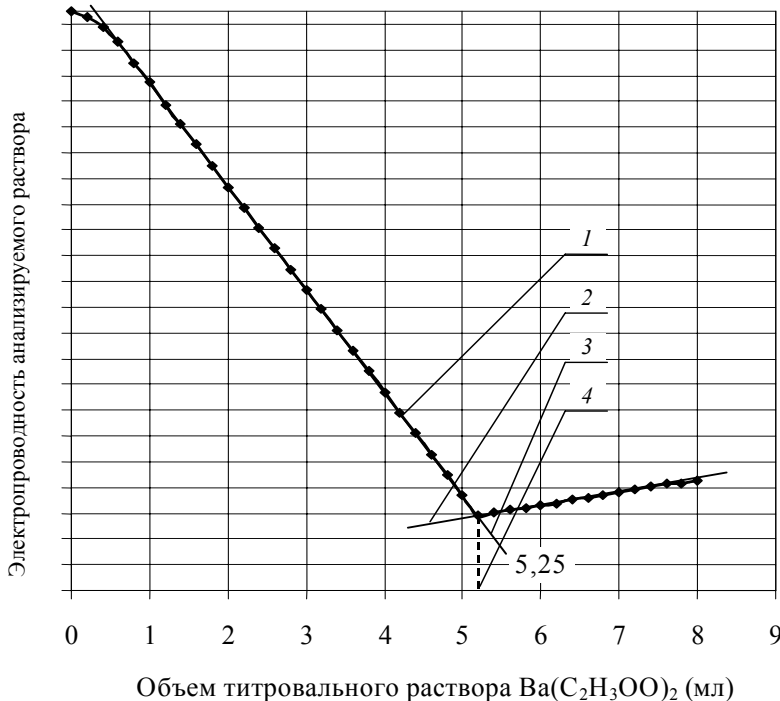


Рис. 2 Кондуктометрическое титрование раствором

$\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{OO})_2$ сульфатной группы SO_4^{2-} :

1 – кривая титрования в записи КСП-4; 2 – касательные к кривой титрования; 3 – точка эквивалентности

ее рост. На регистрирующем приборе записывались показания электропроводности во времени (рис. 2).

Для определения массы ионов бария, вступивших в реакцию осаждения сульфатной группы, можно воспользоваться

зависимостью

$$m_{\text{Ba}^+} = \frac{Q_3 (C_{\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{OO})_2} / 100) M_{\text{Ba}^+}}{M_{\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{OO})_2}}, \quad (3)$$

где Q_3 – объем титровального раствора необходимый для достижения системой точки эквивалентности; $C_{\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{OO})_2}$ – концентрация ацетата бария в титровальном растворе; M_{Ba^+} – молекулярная масса ионов бария; $M_{\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{OO})_2}$ – молекулярная масса ацетата бария.

Зная массу ионов бария, израсходованных на осаждение сульфат-ионов в анализируемом растворе, можно рассчитать массу сульфатной группы

$$m_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{m_{\text{Ba}} M_{\text{SO}_4^{2-}}}{M_{\text{Ba}}}. \quad (4)$$

Относительная погрешность измерения концентрации сульфатной группы в растворе составила 2,053 %.

Определение ионов водорода H^+ в анализируемых растворах проводили по стандартной методике, применяемой для определения кислотности реальных растворов суспензий органических полупродук-

тов. Измеряли рН среды, данные фиксировали и по зависимости $\text{pH} = -\text{Lg}[\text{H}^+]$ определяли количество H^+ ионов в растворе. Содержание серной кислоты в растворе, зная содержание ионов водорода, можно определить

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4} m_{\text{H}}}{M_{\text{H}}} . \quad (5)$$

Относительная погрешность разработанной методики измерения содержания сульфатов натрия и калия в многокомпонентном растворе суспензии Гамма-кислоты составила 5,06 % ,что приемлемо для инженерных расчетов.

*Кафедра "Химические технологии органических веществ"**