



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 56654

(13) A

(51) 7 G01N21/25

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ У ЕЛЕКТРОЛІТАХ

1

2

(21) 2002086610

(22) 09 08 2002

(24) 15 05 2003

(46) 15 05 2003, Бюл. № 5, 2003 р.

(72) Федін Олександр Володимирович

(73) ДНІПРОПЕТРОВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ
ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЗАЛІЗНИЧНОГО
ТРАНСПОРТУ

(57) Спосіб визначення вмісту оцтової кислоти в електролітах, що включає додавання розчину сірчаної кислоти, відгонку оцтової кислоти з подальшим вимірюванням оптичної густини відгону, який відрізняється тим, що відгонку ведуть до 0,1-0,15 вихідного об'єму, вимірювання оптичної густини проводять багаторазово в інтервалі довжин хвиль 230-240 нм, причому кількість довжин хвиль, що при цьому використовуються, вибира-

ють такою, що перевищує число домішок, які впливають на визначення, і концентрацію оцтової кислоти визначають по формулі

$$C = d^{-1} (E^T A)^{-1} E^T A (K_1 + K_2 d^{-1} (E^T A)^{-1} E^T A)$$

де

A - вектор-стовпець величин оптичної густини, що виміряні при різних довжинах хвиль (λ), в кюветах з товщиною шару рідини $d = 1$ см,

E^T - матриця розміром $\lambda \times m$, рядки якої відповідають умовним коефіцієнтам екстинкції для даної довжини хвилі, а стовпці - довжинам хвиль в інтервалі 230 - 240 нм,

m - кількість стовпців матриці E^T , яка дорівнює числу домішок, що впливають на визначення,

K_1 та K_2 - калібрувальні коефіцієнти, що дорівнюють відповідно 65 і 95

Винахід відноситься до аналітичної хімії, а саме до способів визначення оцтової кислоти у промислових розчинах, що містять хлориди

Відомий спосіб визначення вмісту оцтової кислоти шляхом титрування розчином лугу в присутності фенолфталеїну (Крешков А.П. Основы аналитической химии. Т.2, М, 1976, с.184)

Але цей спосіб має малу точність внаслідок високої чутливості індикатора до домішок

Найбільш близьким по технічній суті і результату, що досягається, до способу, що заявляється, є спосіб визначення вмісту оцтової кислоти у електролітах шляхом добавки розчину сірчаної кислоти, відгонки оцтової кислоти з водяним паром з наступним титруванням розчином лугу (Покрытия металлические и неметаллические. Типовые технологические процессы. ОСТ 5 9145-73, с.126)

Недоліком цього способу є мала точність внаслідок високої чутливості індикатора до домішок у титранті

Технічною задачею є збільшення точності та селективності способу

Суть винаходу полягає у тому, що визначення вмісту оцтової кислоти в електролітах проводиться шляхом добавлення сірчаної кислоти, відгонки оцтової кислоти з електроліту до 0,1-0,15 вихідного об'єму з наступним багаторазовим вимірюванням оптичної густини в інтервалі довжин хвиль

230-240нм, причому кількість довжин хвиль, що використані при цьому, вибирають такими, що перевищує кількість домішок, що впливають на визначення, і концентрацію оцтової кислоти визначають по формулі

$$C = d^{-1} (E^T A)^{-1} E^T A (K_1 + K_2 d^{-1} (E^T A)^{-1} E^T A) \quad (1)$$

де

A - вектор-стовпець величин оптичної густини, що виміряні при різних довжинах хвиль (λ), в кюветах з товщиною шару рідини $d = 1$ см,

E^T - матриця розміром $\lambda \times m$, строки якої відповідають умовним коефіцієнтам екстинкції для даної довжини хвилі, а стовпці - довжинам хвиль в інтервалі 230-240нм,

m - кількість стовпців матриці E^T , яка дорівнює числу домішок, що впливають на визначення,

K_1 та K_2 - калібрувальні коефіцієнти, що дорівнюють відповідно 65 і 95

Приклад 1 5мл електроліту, який аналізують, поміщають у круглодонну колбу Вюрца ємністю 250мл, яка з'єднана з прямим водяним холодильником. В колбу добавляють 50мл води, 20мл розчину сірчаної кислоти (1:5) і відганяють 65мл рідини, потім добавляють 30мл води і продовжують перегонку до отримання 95мл дистилату. Відпн переносять у мірну колбу ємністю 100мл, доводять до позначки водою, перемішують і вимірюють оп-

(13) A

(11) 56654

(19) UA

тичну густину отриманого розчину у діапазоні довжин хвиль 230-240 нм в кюветі з товщиною шару рідини 1,0 см

Приблизно вміст оцтової кислоти (C) оцінюють за допомогою одержаної з рівняння (1) приблизної формули (2)

$$C = 65A_{235} - 95A_{240} \text{ (г/л)} \quad (2)$$

де A_{λ} - величина оптичної густини, що виміряна при довжині хвилі λ нм

Формулу (2) одержують таким чином

При визначенні оцтової кислоти в присутності диспергатора концентрацію кислоти знаходять, використовуючи результати вимірювання оптичної густини при двох довжинах хвиль за рівняннями

$$A_{\lambda 1} = \epsilon_{1\lambda 1} C_1 + \epsilon_{2\lambda 1} C_2 \quad (3)$$

$$A_{\lambda 2} = \epsilon_{1\lambda 2} C_1 + \epsilon_{2\lambda 2} C_2 \quad (4)$$

де ϵ_1 - величини молярних коефіцієнтів екстинкції кислоти,

ϵ_2 - величини молярних коефіцієнтів екстинкції диспергатора,

C_1 і C_2 - відповідно концентрації кислоти і диспергатора

Розв'язують систему рівнянь (3), (4) відносно C_1

$$C_1 = F_1 A_{\lambda 1} - F_2 A_{\lambda 2} \quad (5)$$

де

$$F_1 = \epsilon_{2\lambda 2} (\epsilon_{1\lambda 1} \epsilon_{2\lambda 2} - \epsilon_{2\lambda 1} \epsilon_{1\lambda 2})^{-1} \quad (6)$$

$$F_2 = \epsilon_{2\lambda 1} (\epsilon_{1\lambda 1} \epsilon_{2\lambda 2} - \epsilon_{2\lambda 1} \epsilon_{1\lambda 2})^{-1} \quad (7)$$

Готують розчин оцтової кислоти з $C_1 = 1,34$ г/л і вимірюють оптичну густину при $\lambda = 235$ нм і 240 нм, яка дорівнює відповідно 0,095 і 0,051. Складають перше рівняння

$$1,34 = F_1 \times 0,095 - F_2 \times 0,0511 \quad (8)$$

Аналогічно чинять з розчином оцтової кислоти з $C_1 = 1,34$ г/л

$$1,47 = F_1 \times 0,112 - F_2 \times 0,0615 \quad (9)$$

Розв'язують систему рівнянь (8) і (9) і знаходять значення F_1 і F_2 , які виявились такими, що дорівнюють відповідно 65 і 95, вимірюють оптичну густину розчину, що досліджується, при двох довжинах хвиль і по формулі (2) вираховують концентрацію оцтової кислоти. Результати визначень приведені у табл 1

Таблиця 1

Величини умовних коефіцієнтів екстинкції розчинів диспергатора і оцтової кислоти при різних довжинах хвиль

λ , нм	Умовний коефіцієнт екстинкції диспергатора	Умовний коефіцієнт екстинкції оцтової кислоти
230	32,48	0,0717
231	31,31	0,0568
232	28,60	0,0451
233	26,61	0,0374
234	25,08	0,0288
235	22,50	0,0242
236	20,79	0,0158
237	18,50	0,0143
238	16,19	0,0096
239	17,49	0,0087
240	15,02	0,0054

Два останніх стовбця табл 1 використовують у якості вектор-стовбців матриці E (рівняння 1)

Для визначення кількісних величин вектор-стовбця матриці A вимірюють оптичну густину розчинів електроліту, що аналізується, в кюветі з товщиною шару рідини d (см). Результати визначень приведені у табл 2

Таблиця 2

Величини оптичної густини розчину електроліту при різних довжинах хвиль

λ , нм	Оптична густина розчину електроліту
230	0,266
231	0,234
232	0,206
233	0,181
234	0,159
235	0,139
236	0,122
237	0,107
238	0,094
239	0,081
240	0,072

Внаслідок наявності в системі, що аналізується, побічних процесів, наприклад, етерифікації, утворення ефірів сірчаної кислоти і т.п., що змінюють результати аналізу, виявилось необхідним провести калібровку установки, що використовується для відгонки суми оцтової, соляної та сірчаної кислот з суміші, що аналізується. Для цього готують штучні електроліти, аналогічні по складу до тих, що досліджуються, після чого проводять визначення оцтової кислоти і апроксимують відношення кількостей компонентів взятій і отриманій концентрації оцтової кислоти рівнянням (1) шляхом визначення параметрів K_1 та K_2 методом найменших квадратів з використанням пперболічної моделі (10)

$$y = x(a + bx)^{-1} \quad (10)$$

де y - дійсний вміст оцтової кислоти,

x - кількість оцтової кислоти у відгоні,

a і b - параметри, що визначаються методом найменших квадратів для декількох штучних сумішей

Чисельні значення названих параметрів виявились такими, що дорівнюють відповідно 0,5761 і 0,1046, вони приведені у рівнянні (12)

Таким чином, більш точно вміст оцтової кислоти оцінюється по формулі (1), яку можна записати у вигляді системи рівнянь (11, 12)

$$\begin{aligned} A_{230} &= 32,47547 C_d + 0,071727 C_k \\ A_{231} &= 31,30470 C_d + 0,056781 C_k \\ &\dots\dots\dots \\ A_{240} &= 15,02170 C_d + 0,005432 C_k \end{aligned} \quad (11)$$

$$C = C_k (0,57606 + 0,1046 C_k)^{-1} \quad (12)$$

де коефіцієнти при невідомих (C_d - концентрація диспергатора, C_k - концентрація оцтової кислоти) - це умовні коефіцієнти екстинкції названих речовин. Співвідношення між концентрацією оцтової кислоти, що визначається (C) і параметром C_k визначено рівнянням (12). Сумісне розв'язання

системи рівнянь (11), (12) дозволяє врахувати наявність вказаних вище побічних процесів і збіль-

шити точність розрахунків вмісту оцтової кислоти. Результати аналізів приведені у табл 3

Таблиця 3

Результати визначення вмісту оцтової кислоти в електролітах

Взято кислоти, г/л	1,04	1,29	1,55	1,81	2,07	2,33	2,59
Вміст, знайдений методом, що пропонується, г/л	1,16	1,33	1,28	2,09	2,33	2,30	2,87
Середнє значення, г/л	1,06	1,38	1,44	2,02	2,32	2,31	2,78
Абсолютне відхилення, г/л	+0,02	+0,09	-0,11	+0,21	+0,25	-0,02	+0,19
Відносна похибка, %	1,92	6,98	8,0	11,6	12,07	0,86	7,34
Вміст, знайдений об'ємним методом, г/л	4,60	3,41	1,99	4,77	2,30	3,38	4,12
Середнє значення, г/л	5,34	5,79	1,59	5,09	5,16	1,55	3,96
Абсолютне відхилення, г/л	4,97	4,60	1,79	4,93	3,73	2,47	4,04
Відносна похибка, %	-3,93	+3,31	+0,24	+3,12	+1,66	+0,14	+1,45
Вміст, знайдений по ОСТ 9145-73, г/л	378	257	15,5	172	80,2	6,0	56,0
Середнє значення, г/л	0,86, 0,98						
Абсолютне відхилення, г/л	1,10						
Відносна похибка, %	0,98						
	-0,31						
	10,2%						

Приклад 2. Умови проведення аналізу ідентичні прикладу 1. Для визначення взято 25,9г/л оц-

тової кислоти в розчині. Результати визначень при різних довжинах хвиль приведені в табл 4

Таблиця 4

Залежність результатів визначення кількості кислоти у відгоні від інтервалу використаних довжин хвиль

Інтервал дов- жин хвиль, нм	Кількість кислоти у відгоні, г/л			
	Номер серії дослідів			Середнє значення
	1	2	3	
220-240	43,6	39,5	38,3	40,5
225-240	30,6	27,7	27,8	28,6
230-240	25,2	26,5	26,5	26,1
235-240	26,8	-	23,2	25,0

Приклад 3. Вивчався вплив меж допустимого відгону від вихідного об'єму. Концентрація оптової кислоти 25,9г/л. Результати визначень приведені у таблиці 5

Таблиця 5

Залежність результатів визначення кількості кислоти у відгоні від долі вихідного об'єму розчину, що аналізується

Доля вихідного об'єму	Розрахований вміст оцтової кислоти у відгоні, г/л
0,30	12,58
0,21	19,98
0,14	23,60
0,12	25,15
0,11	25,65
0,04	62,05

Спосіб, що пропонується, був випробуваний на електролітах амікатного цинкування. Склад електролітів: цинк сірчанокислий 70-100г/л, амоній хлористий 200-250г/л, кислота оцтова крижана

25мг/л, диспергатор ЕФ (30%-ний розчин) 50-100мл/л. Результати визначень приведені у табл 3. Для порівняння в табл 3 подані результати визначень оцтової кислоти у відгоні методом нейтралізації і при додержанні режиму відгонки, що рекомендується ОСТом. Дані таблиці свідчать про непридатність метода нейтралізації внаслідок присутності в відгоні, крім оцтової кислоти, суміші сірчаної та соляної кислот, та про незадовільність результатів, одержаних згідно ОСТу. Результати визначення оцтової кислоти, які отримані способом, що пропонується, свідчать про достатню точність і відтворення визначень.

Використання способу, що пропонується, в порівнянні з відомими забезпечує достатню точність і селективність визначень. На результати кількісних визначень не впливає присутність у відгоні сильних неорганічних кислот (соляної і сірчаної), тому що останні не поглинають світло у вибраному інтервалі довжин хвиль, а також присутність органічних речовин, що відганяються разом з оцтовою кислотою і для яких можливо визначення величин, що складають вектор-стовбець матриці Е [(формула (1))]

