

Н. Ю. Козлова, Ю. А. Павлычева, А. И. Хацринов,
Р. Ф. Гатина

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИОННОГО ХРОМАТОГРАФА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ СМЕСИ АЗОТНОЙ И СЕРНОЙ КИСЛОТ

Ключевые слова: ионный хроматограф, смеси азотной и серной кислот, нитрация.

Исследованы двойные модельные смеси азотной и серной кислот в диапазоне концентраций от 10-90%, а также тройные смеси $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ в диапазоне концентраций: азотная кислота 10-80%, серная кислота 10-80%, вода 10-80% методом ионной хроматографии. Анализ смесей кислот показал возможность применения ионного хроматографа для определения концентраций смесей азотной и серной кислот в режиме он-лайн в производстве нитратов целлюлозы.

Keywords: ion chromatograph, mixtures of nitric and sulfuric acids, nitration.

The modeling binary mixtures of nitric and sulfuric acids at a concentration range from 10-90%, and triple mixtures $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ in range of concentrations: nitric acid 10-80%, sulfuric acids 10-80%, water 10-80% by ion chromatography has been investigated. Analysis of acid mixtures showed the possibility of using ion chromatography to determine the concentrations sulfuric and nitric acids online in the production of cellulose nitrates.

Введение

Смеси азотной и серной кислот широко применяются в производствах нитросоединений как нитрующий агент [1]. Свойства получаемых нитросоединений зависят от точности состава смесей. Существующие методы анализа серно-азотных кислотных смесей сложны и трудоемки. Трудоемкость анализа обусловлена наличием таких операций как взвешивание, нагревание, титрование. Минимальное время, необходимое для проведения анализа составляет 60 минут. Поэтому поиск новых экспрессных инструментальных методов анализа нитрующих кислотных смесей является актуальной задачей при проведении процессов нитрации.

Одним из самых современных перспективных методов разделения и анализа многокомпонентных смесей является метод ионной хроматографии. В основе метода лежит динамический процесс замещения ионов, связанных с неподвижной фазой, ионами элюента, поступающими в колонку. Разделение происходит благодаря разному сродству к ионообменнику ионов, находящихся в смеси, что приводит к различным скоростям их перемещения по колонке.

Целью работы является определение возможности использования ионного хроматографа для анализа составов серно-азотных кислотных смесей, используемых в производстве нитратов целлюлозы в режиме реального времени.

В представленной работе приведены результаты экспериментальных исследований на ионном хроматографе модельных смесей азотной и серной кислот в диапазоне концентраций HNO_3 : 10-80%, H_2SO_4 : 10-80%, H_2O : 10-80%, а также двойных смесей азотной и серной кислот в диапазоне концентраций 10-90%.

Экспериментальная часть

Анализ проводился на ионном хроматографе «Стайер», в качестве устройства обнаружения аналитического сигнала применялся кондуктометрический детектор. Разделение смеси

на анионы осуществлялось в разделительной анионообменной колонке «Star-Ion Anion», высотой 100 мм и шириной 4,6 мм. Управление работой хроматографа и вывод результатов на экран персонального компьютера проводилось с помощью программного комплекса «МультиХром».

Определение концентраций анионов в смесях определялось путем сравнения высот пиков на хроматограммах калибровочных растворов с анализируемых модельными растворами.

Результаты и их обсуждение

Результаты анализа двойных модельных смесей азотной и серной кислот на ионном хроматографе представлены в таблице 1, а результаты анализа тройных смесей кислот представлены в таблице 2.

Как видно из таблиц 1 и 2 концентрации азотной и серной кислот, определенные на ионном хроматографе, ниже концентраций кислот модельных растворов. Это может быть объяснено с помощью теории электролитической диссоциации сильных электролитов Дебая-Хюккеля [2]. Поскольку кислоты HNO_3 и H_2SO_4 являются сильными электролитами, происходит полная диссоциация кислот в водных растворах на ионы. При высокой концентрации ионов в растворе и малых расстояниях между ними происходит межмолекулярное взаимодействие с образованием ионной атмосферы. В результате снижается подвижность ионов в растворе и создается эффект снижения концентрации электролита. Измеренные на ионном хроматографе концентрации азотной и серной кислот являются активностями.

Для вычисления истинных концентраций кислот в смесях вводится коэффициент пересчета концентраций на активность раствора. Для тройных смесей он будет равен 1,2. Таким образом, при расчете концентраций серной и азотной кислот в смесях следует активность раствора, измеренную с помощью ионного хроматографа, умножить на коэффициент пересчета 1,2. Вычисление количества

Таблица 1 - Результаты анализа двойных смесей азотной и серной кислот на ионном хроматографе

Составы модельных смесей серной кислоты, %	Содержание серной кислоты в смеси определенной на ионном хроматографе, %	Коэффициент пересчета серной кислоты	Состав модельных смесей азотной кислоты, %	Содержание азотной кислоты в смеси, определенной на ионном хроматографе, %	Коэффициент пересчета азотной кислоты
H ₂ SO ₄ :10 H ₂ O:90	8	1,2	HNO ₃ :10 H ₂ O:90	7,8	1,2
H ₂ SO ₄ :20 H ₂ O:80	17,1	1,2	HNO ₃ :20 H ₂ O : 80	19,4	1,04
H ₂ SO ₄ :30 H ₂ O : 70	29,9	1,0	HNO ₃ :30 H ₂ O : 70	25,0	1,2
H ₂ SO ₄ :40 H ₂ O : 60	37,5	1,08	HNO ₃ :40 H ₂ O : 60	33,1	1,2
H ₂ SO ₄ :50 H ₂ O : 50	39,2	1,27	HNO ₃ :50 H ₂ O : 50	38,7	1,29
H ₂ SO ₄ :60 H ₂ O : 40	46,5	1,29	HNO ₃ :60 H ₂ O :40	47,3	1,26
H ₂ SO ₄ :70 H ₂ O : 30	56,9	1,23	HNO ₃ :70 H ₂ O : 30	58,6	1,19
H ₂ SO ₄ :80 H ₂ O : 20	61,6	1,29	HNO ₃ :80 H ₂ O : 20	59,3	1,34
H ₂ SO ₄ :90 H ₂ O: 10	83,9	1,07	HNO ₃ :90 H ₂ O:10	77,2	1,16

Таблица 2 – Результаты анализов смесей азотной и серной кислот на ионном хроматографе

Состав тройных модельных смесей азотной и серной кислот, %	Содержание азотной и серной кислот в смеси, определенных на ионном хроматографе, %	Коэффициент пересчета
1	2	3
HNO ₃ : 10 H ₂ SO ₄ : 10 H ₂ O :80	HNO ₃ : 7,9 H ₂ SO ₄ : 8	1,2 1,2
HNO ₃ :10 H ₂ SO ₄ :30 H ₂ O :60	HNO ₃ : 7,9 H ₂ SO ₄ : 26,7	1,2 1,2
HNO ₃ : 20 H ₂ SO ₄ :10 H ₂ O:70	HNO ₃ : 15,5 H ₂ SO ₄ : 8,9	1,3 1,1
HNO ₃ : 10 H ₂ SO ₄ :20 H ₂ O : 70	HNO ₃ : 7,8 H ₂ SO ₄ : 16,5	1,2 1,2
HNO ₃ : 40 H ₂ SO ₄ : 30 H ₂ O: 30	HNO ₃ : 25,2 H ₂ SO ₄ : 21	1,5 1,4
HNO ₃ : 10 H ₂ SO ₄ : 40 H ₂ O : 50	HNO ₃ : 7,8 H ₂ SO ₄ : 34,6	1,2 1,2
HNO ₃ : 10 H ₂ SO ₄ : 50 H ₂ O:40	HNO ₃ : 8,6 H ₂ SO ₄ : 49,9	1,2 1
HNO ₃ : 10 H ₂ SO ₄ :60 H ₂ O : 30	HNO ₃ : 8,1 H ₂ SO ₄ : 48,6	1,23 1,23
HNO ₃ : 20 H ₂ SO ₄ : 20 H ₂ O: 60	HNO ₃ : 17,2 H ₂ SO ₄ :19,6	1,2 1,0
HNO ₃ :50 H ₂ SO ₄ :10 H ₂ O : 40	HNO ₃ : 41,3 H ₂ SO ₄ : 6,9	1,2 1,4
HNO ₃ : 30 H ₂ SO ₄ : 40 H ₂ O: 30	HNO ₃ : 19,7 H ₂ SO ₄ : 31,1	1,5 1,3
HNO ₃ : 20 H ₂ SO ₄ : 60 H ₂ O : 20	HNO ₃ :16,8 H ₂ SO ₄ : 47,5	1,2 1,2
HNO ₃ :20 H ₂ SO ₄ : 70 H ₂ O : 10	HNO ₃ :17,7 H ₂ SO ₄ :61,2	1,3 1,1

Окончание табл. 2

1	2	3
HNO ₃ :10 H ₂ SO ₄ :80 H ₂ O : 10	HNO ₃ :8,9 H ₂ SO ₄ :75,7	1,1 1,0
HNO ₃ :30 H ₂ SO ₄ : 60 H ₂ O : 10	HNO ₃ :22,6 H ₂ SO ₄ :56,2	1,3 1,1

воды в смесях производится путем вычитания из ста процентов суммы концентраций кислот.

Составы нитрующих кислотных смесей, используемых в производстве нитратов целлюлозы, находятся в пределах HNO₃:15-30%, H₂SO₄: 50-80%, H₂O:10-20%. Данный диапазон концентраций компонентов смесей азотной и серной кислот входит в интервалы составов исследуемых нами модельных растворов. На основании вышесказанного, можно сделать вывод о возможности использования ионного хроматографа

для анализа серно-азотных кислотных смесей производства нитратов целлюлозы в режиме он-лайн.

Литература

- 1 В.И. Гиндич, Л.В. Забелин, Г.Н. Марченко. Производство нитратов целлюлоз. Технология и оборудование. ЦНИИИТИ, 1984 г. 360с.
- 2 Н.А. Измайлов. Электрохимия растворов, «Химия», Москва, 1976 г. 488с.

© **Н. Ю. Козлова** - вед. инженер-технолог, лаборатория 1073 ЦСРК, ГосНИИХП, kozlova_nadezhda_2014@mail.ru; **Ю. А. Павлычева** - инженер-технолог 2 категории, лаборатория 190-5 АНЭКОИЦ, ГосНИИХП; **А. И. Хапρινов** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии неорганических веществ и материалов КНИТУ; пом. дир. по перспективным исследованиям ГосНИИХП; **Р. Ф. Гатина** – д-р хим. наук, проф., дир. ГосНИИХП.

© **N. U. Kozlova** - the chief production engineer, State scientific research institute of the chemical products, kozlova_nadezhda_2014@mail.ru; **U. A. Pavlycheva** - the production enginee, State scientific research institute of the chemical products; **A. I. Khatsrinov** – Prof. KNRTU, State scientific research institute of the chemical product; **R. F. Gatina** - the director State scientific research institute of the chemical products.