

УДК 543.544

## КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ В НАСЫЩЕННЫХ РАСТВОРАХ СУЛЬФАТА АММОНИЯ<sup>1</sup>

© 2004 Н.И. Каюткина, И.А. Платонов, А.В. Буланова,<sup>2</sup> С.В. Авдеев,<sup>3</sup>  
А.С. Крижановский<sup>4</sup>

Проведен качественный и количественный анализ водно-солевой смеси, содержащей сульфат аммония и органические примеси, которые являются побочными продуктами в производстве капролактама. Количественный анализ осуществлялся по стандартным растворам, прошедшим все стадии пробоподготовки реальной смеси.

### Введение

Интенсивные методы развития народного хозяйства, ориентированные на добычу и переработку ресурсов, приводят к безвозвратным потерям 90–95% природного топлива и сырья. Накопление промышленных отходов, загрязнение воздушного и водного бассейнов выбросами и стоками приводит к ухудшению общей экологической обстановки. Поэтому вопросы сохранения и восстановления ресурсов становятся актуальными.

Для решения вопросов утилизации отходов химических производств в настоящее время разрабатываются безотходные, малоотходные технологические процессы и эффективные способы переработки вторичных ресурсов [1].

Настоящая работа посвящена проблеме безотходного производства капролактама по окислительной схеме, в частности, получению экологически

---

<sup>1</sup>Представлена доктором химических наук профессором Л.А. Онучак.

<sup>2</sup>Каюткина Наталья Ивановна, Платонов Игорь Артемьевич ([pia@ssu.samara.ru](mailto:pia@ssu.samara.ru)), Буланова Анджела Владимировна ([bulanova@ssu.samara.ru](mailto:bulanova@ssu.samara.ru)), кафедра общей химии и хроматографии Самарского государственного университета, 443011, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

<sup>3</sup>Авдеев Сергей Владимирович, Самарский центр метрологии и стандартизации, 443067, г. Самара, пр. К. Маркса, 137.

<sup>4</sup>Крижановский Алексей Савельевич ([office@kuazot.ru](mailto:office@kuazot.ru)) Закрытое акционерное общество "КуйбышевАзот", 445652, г. Тольятти, ул. Новозаводская, 6.

чистого сульфата аммония с контролируемой дисперсностью методом выпаривания на "кристалл".

Сульфат аммония в производстве капролактама (окислительная схема) образуется на стадиях синтеза гидросиламинсульфата за счет побочных реакций в процессе оксимирования циклогексанона, при нейтрализации сернокислого эфира капролактама и свободной серной кислоты в реакционной массе, образующейся при бекмановской перегруппировке. В результате расслаивания продуктов оксимирования получают водно-солевой слой, примерный состав которого представлен в табл. 1 (следует учитывать, что при использовании гидросиламинасульфата, полученного методом каталитического гидрирования оксида азота, нитрат аммония в рабочем растворе практически отсутствует).

Таблица 1

Состав водно-солевого слоя [2]

| Соединение  | Содержание, % |
|---|---------------|
| Сульфат аммония   | 25–42         |
| Нитрат аммония  | 1–3           |
| Органические примеси ( <i>циклогексанон, циклогексаноноксим и др.</i> ) | 0.1–0.5       |
| Вода  | 64.5–75       |

Сульфат аммония широко применяется в сельском хозяйстве в качестве одного из видов азотных удобрений как для прямого внесения в почву, так и для приготовления смешанных удобрений. Несмотря на относительно низкое содержание азота (около 21%), сульфат аммония успешно конкурирует даже с таким высокоэффективным азотным удобрением, как аммиачная селитра, при выращивании чая, риса, ржи, овса, картофеля и сахарной свеклы.

Проблема получения чистого сульфата аммония с контролируемой дисперсностью кристалла связана со многими факторами, главным из которых является наличие органических примесей в водно-солевых растворах, поступающих с различных стадий производства капролактама на выделение чистого сульфата аммония. Уровень бихроматной окисляемости этих растворов может достигать 10000 мг  $O_2$ /л. Такое большое количество органических примесей, прежде всего, приводит к получению неконтролируемого по качеству кристаллического сульфата аммония, а в ряде случаев к выходу из строя технологического оборудования (особенно теплообменного), поэтому необходим постоянный контроль за уровнем органических примесей, находящихся в водно-солевых растворах. Для решения этих вопросов необходим оперативный технологический контроль качественного и количественного состава этих примесей.

## Экспериментальная часть

Идентификацию компонентов насыщенных растворов сульфата аммония на содержание в них органических примесей проводили газохроматографическим методом с масс-спектрометрическим и пламенно-ионизационным детектированием. Для этого использовали газовый хроматограф фирмы "Hewlett Packard" модели 6890, масс-спектрометрический детектор 6971, систему ввода пробы с делением потока и автоматический дозатор. Идентификацию проводили на капиллярной колонке из плавленого кварца длиной 30 м и внутренним диаметром 0.32 мм с неподвижной жидкой фазой OV-101. Расход газа-носителя (гелия) составлял 1 мл/мин. Режим программирования температуры от 70 до 250 °С со скоростью программирования температуры 10 °С/мин. Качественный анализ осуществлялся по временам удерживания и масс-спектрам стандартных веществ. Количественный газохроматографический (ГХ) анализ проводили в изотермическом режиме и при программировании температуры (от 100 до 190 °С со скоростью 10 °С/мин) на хроматографе "ГАЛС 311" с пламенно-ионизационным детектором, газ-носитель — азот. Разделение смеси проводили на колонках различной полярности:

— насадочные колонки из нержавеющей стали 2 м × 3 мм:

- 1) заполненная OV-17 (10%) на хромосорбе W;
- 2) заполненная ПФМС 4 (10%) на хромосорбе W 80–100 меш;
- 3) заполненная ПФМС 5 (10%) на хромосорбе W зернением 80-100 меш;

— капиллярные колонки из плавленого кварца:

- 1) 30 м × 0.32 мм с толщиной пленки неподвижной жидкой фазы (5% фенилметилсилоксана в SE-30) 0.25 мкм (фирмы "Hewlett Packard");
- 2) 30 м × 0.32 мм с толщиной пленки неподвижной жидкой фазы (5% фенилметилсилоксана в SE-30) 0.35 мкм (фирмы "Hewlett Packard").

Количественную интерпретацию хроматограмм осуществляли, используя метод абсолютной градуировки.

## Результаты и обсуждение

Разделительную способность используемых колонок проверяли анализом искусственной смеси, содержащей циклогексанол, циклогексанон, циклогексаноноксим и капролактан в концентрации от 0.5 до 5000 мг/дм<sup>3</sup>. Сравнительный анализ разделения компонентов пробы водно-солевого раствора на используемых колонках показал, что результаты разделительной способности идентичны для всех используемых колонок. Однако применение капиллярных колонок более эффективно, позволяет в несколько раз уменьшить время анализа, а также добиться лучшей воспроизводимости параметров удерживания анализируемых компонентов по сравнению с насадочными колонками. Поэтому серию экстрактов реальных водно-солевых

растворов анализировали на капиллярных колонках из плавленого кварца. Пики анализируемых веществ на хроматограммах идентифицировали сравнением параметров удерживания идентифицируемых пиков и пиков стандартной смеси: циклогексанола, циклогексанона, циклогексаноноксима и капролактама в идентичных условиях. Хроматограммы некоторых из исследуемых растворов представлены на рис. 1–3.

Немаловажной проблемой при разработке методики количественного газохроматографического анализа в водном растворе сульфата аммония является пробоподготовка, т.к. непосредственный ввод пробы невозможен из-за химической и коррозионной активности насыщенных растворов сульфата аммония. Анализ литературных источников показал, что существует разнообразные способы пробоподготовки, наилучшие из которых — жидкостная экстракция, твердофазная экстракция примесей из воды на патрон с сорбентом, а также выдувание летучих и среднелетучих примесей из воды с последующим концентрированием на адсорбенте. В процессе разработки методики нами были подробно изучены все перечисленные методы.

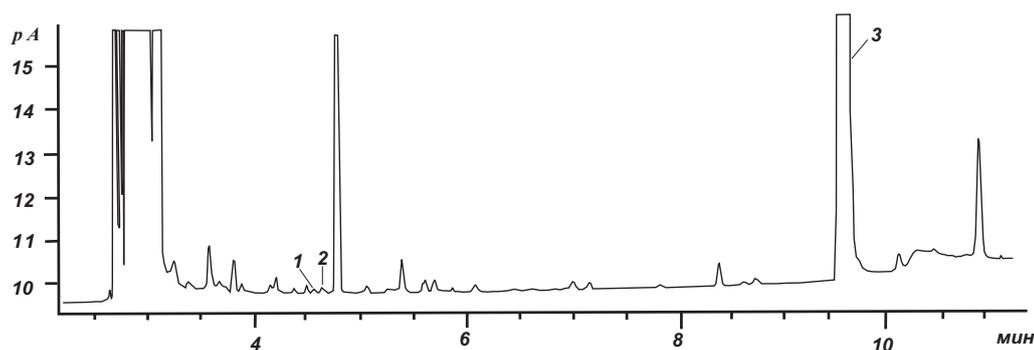


Рис. 1. Хроматограмма экстракта № 2: 1 — циклогексанон, 2 — циклогексанол, 3 — капролактама

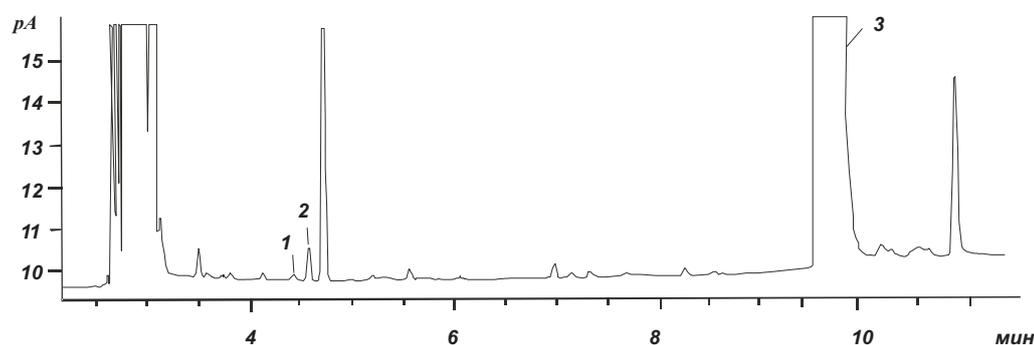


Рис. 2. Хроматограмма экстракта № 3: 1 — циклогексанон, 2 — циклогексанол, 3 — капролактама

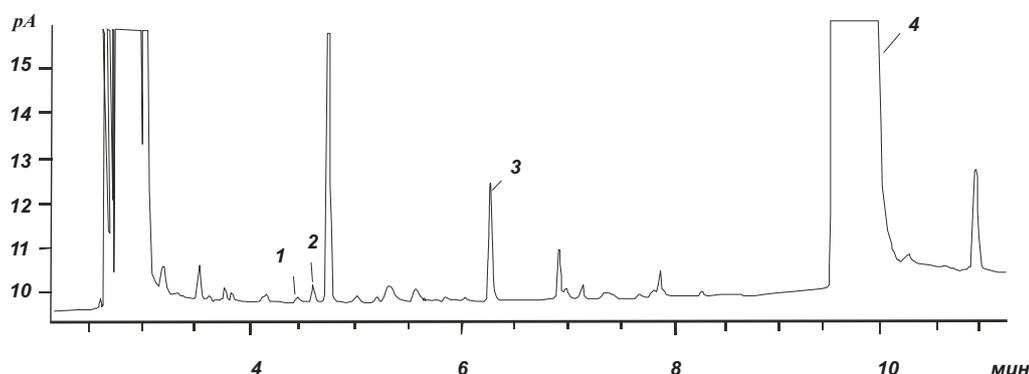


Рис. 3. Хроматограмма экстракта № 7: 1 — циклогексанон, 2 — циклогексанол, 3 — циклогексаноноксим, 4 — капролактам

В настоящей работе для концентрирования органических примесей была использована жидкостно-жидкостная экстракция, обеспечивающая наиболее эффективное извлечение органических примесей (циклогексанона, циклогексанола, циклогексаноноксима), включая капролактам. В качестве экстрагирующего агента был выбран хлороформ.

Важным этапом пробоподготовки является процедура упаривания экстрактов, которую необходимо проводить при тщательном соблюдении температурного режима. Было установлено, что даже незначительное повышение температуры при упаривании пробы приводит к образованию примесных соединений, которые могут исказить результат. Известно, что погрешность операций отбора и подготовки пробы составляет до 90% суммарной погрешности анализа [3, 4]. Решение проблемы снижения погрешности определения обуславливает необходимость совершенствования методик количественного газохроматографического анализа.

В настоящей работе применен предложенный ранее [5, 6] способ количественного анализа, который заключается в построении калибровочных кривых с использованием стандартных растворов, прошедших все стадии подготовки реальной пробы. Было показано, что при проведении градуировки по стандартным растворам, не прошедшим стадии пробоподготовки, погрешность определения составляет 80–90%.

Градуировочные смеси, содержащие циклогексанол, циклогексанон, циклогексаноноксим, капролактам готовили следующим образом: в 1 дм<sup>3</sup> дистиллированной воды вносили известное количество веществ, добавляли 769 г сульфата аммония и тщательно перемешивали, помещали в делительную воронку объемом 2 дм<sup>3</sup> и экстрагировали пробу двумя порциями хлороформа. Объединенные экстракты фильтровали через безводный сульфат натрия, который затем дважды промывали хлороформом. При содержании определяемых веществ до 50 мг/дм<sup>3</sup> объединенные экстракты упаривали до объема 1 см<sup>3</sup> при температуре не более 60 °С; если концентрации составляли от 50 до 5000 мг/дм<sup>3</sup>, экстракты упаривали до объема 10 см<sup>3</sup>.

В результате проведенных исследований нами разработаны и апробированы в производственных условиях методики качественного и количественного газохроматографического анализа органических примесей в насыщенных растворах сульфата аммония в диапазоне концентраций от 0.5 до 5000 мг/дм<sup>3</sup>. Результаты качественного и количественного анализа реальных растворов сульфата аммония представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Результаты качественного и количественного газохроматографического анализа рабочих растворов сульфата аммония с различных стадий производства кристаллического сульфата аммония**

| Объект исследования,<br>№ п/п | Содержание идентифицированных компонентов,<br>$x \pm \Delta x$ , мг/мл |                 |                    |                           |
|-------------------------------|--|-----------------|--------------------|---------------------------|
|                               | Циклогексанон  | Циклогексанол   | Циклогексаноноксим | Капролактамы              |
| 1                             | $0.5 \pm 0.1$  | $0.4 \pm 0.1$   | $0.05 \pm 0.01$    | $0.5 \pm 0.1$             |
| 2                             | $5.0 \pm 1.2$  | $0.3 \pm 0.1$   | $0.11 \pm 0.10$    | $2.5 \times 10^2 \pm 35$  |
| 3                             | $0.2 \pm 0.1$  | $0.10 \pm 0.02$ | $0.2 \pm 0.1$      | $2.7 \times 10^3 \pm 260$ |
| 4                             | $0.6 \pm 0.1$  | $0.10 \pm 0.03$ | $0.9 \pm 0.2$      | $1.5 \times 10^3 \pm 226$ |
| 5                             | $3.0 \pm 0.8$  | $0.2 \pm 0.1$   | $0.8 \pm 0.2$      | $1.0 \times 10^3 \pm 180$ |
| 6                             | $0.3 \pm 0.1$  | $0.4 \pm 0.2$   | $0.5 \pm 0.1$      | $6.0 \times 10^2 \pm 117$ |
| 7                             | $0.7 \pm 0.2$  | $0.5 \pm 0.1$   | $0.4 \pm 0.1$      | $2.5 \times 10^3 \pm 300$ |
| 8                             | $0.5 \pm 0.1$  | $0.3 \pm 0.1$   | $0.7 \pm 0.2$      | $1.6 \times 10^3 \pm 168$ |

Примененная в работе методика количественного газохроматографического анализа позволяет учитывать погрешности, возникающие на всех стадиях пробоподготовки, что приводит к получению более точных и достоверных результатов.

Работа выполнена при поддержке ФЦП "Интеграция" (проект №ИО588).

## Литература

- [1] Костенко А.С. Переработка сульфат-содержащих отходов химических производств. Киев: Наукова думка, 1989. 256 с.
- [2] Бадриан А.С., Кокоулин Ф.Г., Овчинников В.И. и др. Производство капролактама. М.: Химия, 1977. 154 с.
- [3] Баскин З.Л. Обеспечение качества эколого-аналитического контроля воздуха рабочих зон, жилых зон, и выбросов технологических газов // Зав. лаборатория. Диагностика материалов. 2002. Т. 68. №2. С. 45.
- [4] Березкин В.Г., Макаров Е.Д., Столяров Б.В. Микросорберы для концентрирования экотоксикантов в газохроматографическом анализе природных и техногенных объектов // Лабораторный журнал. Хроматография. 2002. Т. 1. №1. С. 16.

- [5] Kayutkina N.I., Platonov I.A., Bulanova A.V. The gas chromatographic control of nitrobenzene in air of working zones // Abstract 3rd Int. Symposium "100 years of chromatography". Moscow, 2003. P. 403.
- [6] Каюткина Н.И., Платонов И.А., Буланова А.В. Пробоподготовка в количественном газохроматографическом анализе токсикантов воздушных сред // Зав. лаборатория. Диагностика материалов. 2004. Т. 70. №2. С. 3–6.

Поступила в редакцию 4/III/2004;  
в окончательном варианте — 23/III/2004.

## QUALITATIVE AND QUANTITATIVE ANALYSIS OF ORGANIC IMPURITY IN SATURATED SOLUTIONS OF AMMONIUM SULFATE<sup>5</sup>

© 2004 N.I. Kayutkina, I.A. Platonov, A.V. Bulanova<sup>6</sup> S.V. Avdeev,<sup>7</sup>  
A.S. Krizhanovskiy<sup>8</sup>

The qualitative and quantitative analysis of water-salt mixture containing ammonium sulfate and organic impurity, which are by-products of caprolactam's manufacture is carried out. The quantitative analysis on standard solutions, passed real mixture sampling, is given.

Paper received 4/III/2004.

Paper accepted 23/III/2004.

---

<sup>5</sup>Communicated by Dr. Sci. (Chem.) Prof. L.A. Onuchak.

<sup>6</sup>Kayutkina Natalia Ivanovna, Platonov Igor Artem'evich ([platonov@ssu.samara.ru](mailto:platonov@ssu.samara.ru)), Bulanova Andgela Vladimirovna ([bulanova@ssu.samara.ru](mailto:bulanova@ssu.samara.ru)), Dept. of General Chemistry and Chromatography, Samara State University, Samara, 443011, Russia.

<sup>7</sup>Avdeev Sergey Vladimirovich, Samara Center of Metrology and Standardizing, Samara, 443067, Russia.

<sup>8</sup>Krizhanovskiy Alexey Savel'evich, ([office@kuazot.ru](mailto:office@kuazot.ru)) Joint-Stock Company "KuibyshevAzot", Togliatti, Samara Region, 445652, Russia.