

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСИ ПИРИДИНОВЫХ
ОСНОВАНИЙ В СУЛЬФАТЕ АММОНИЯ**

© 2013 Белянцева Л.А., Ларина А.И.
(ГП «УХИИ»)

**DETERMINATION OF ADJECTIVES PYRIDINE
BASES IN AMMONIA SULFATE**

Belyantseva L.A., Larina A.I.
(SE "UKHIN")

В статье приведены результаты разработки методики измерения массовой доли пиридиновых оснований в сульфате аммония, получаемом улавливанием аммиака из коксового газа раствором серной кислоты.

The results of development the method of metrology of mass content of pyridine bases of ammonia sulphate, which is taken by process of absorbtion ammonia from coke gas by sulphuric acid solution are given in the article.

Ключевые слова: сульфат аммония, пиридиновые основания, экстракция, фотометрический метод, погрешность определения.

Keywords: ammonium sulfate, pyridine bases, extraction, photometric method, determination error.

Пиридиновые основания наряду с другими компонентами образуются при коксовании угля в камерах коксовых печей с участием азота, содержащегося в угольной шихте. При первичном охлаждении газа пиридиновые основания частично растворяются в смоле и надсмольной воде, но основная их часть остается в коксовом газе. Распределение пиридиновых оснований между водой, смолой и газом зависит от технологической схемы и температурного режима улавливания химических продуктов коксования [1].

Улавливание пиридиновых оснований из коксового газа осуществляется одновременно с основным процессом: улавливанием аммиака из коксового газа раствором серной кислоты в сатураторах или абсорберах форсуночного (насадочного) типа. При этом аммиак, взаимодействуя с серной кислотой, образует сульфат аммония по реакции:



а пиридин – бисульфат и сульфат пиридина по реакциям:



Сульфат аммония - минеральное удобрение, к которому предъявляются требования, изложенные в соответствующей нормативной документации [2, 3]. Основными нормируемыми примесями к товарному сульфату аммония являются влажность и содержание серной кислоты. Эти примеси влияют на крупность и форму кристаллов, а, следовательно, и на слеживаемость удобрения. Мелкий и влажный сульфат аммония легко слеживается при хранении в твердую монолитную массу. Повышенная кислотность увеличивает гигроскопичность удобрения, затрудняет его транспортировку и использование из-за коррозионной активности серной кислоты.

Содержание пиридиновых оснований в сульфате аммония не является нормированным показателем, однако их наличие в удобрении нежелательно по многим причинам: бисульфат пиридина препятствуют росту кристаллов, увеличивая при этом слеживаемость сульфата аммония при хранении, а при внесении сульфата аммония в почву способствует ее загрязнению.

В настоящее время на коксохимических предприятиях отсутствуют специализированные установки по выделению пиридиновых оснований из маточного раствора сульфата аммония. Снижение содержания этих примесей в товарном продукте достигается корректировкой технологического режима (изменение температуры, кислотности раствора) которые, однако, не могут обеспечить полного освобождения сульфата аммония от наличия примесей пиридиновых оснований.

С целью контроля качества сульфата аммония, используемого как удобрение в сельском хозяйстве, проведены исследования по разработке методики, позволяющей контролировать содержания пиридиновых оснований в сульфате аммония.

Для разработки методики необходимо было решить две задачи:

- найти оптимальный способ полного извлечения пиридиновых оснований из сульфата аммония;
- выбрать метод, позволяющий определять малые концентрации пиридиновых оснований.

Как видно из уравнений реакций (2) и (3), пиридиновые основания в сульфате аммония находятся в виде связанных сульфосолей пиридина, поэтому первым этапом было разложение сульфосолей и выделение пиридиновых оснований в свободном состоянии.

Для разложения сульфосолей пиридина использовали раствор натрия гидроксида:



Затем пиридин экстрагировали из водного раствора органическим растворителем. В качестве органического растворителя был выбран хлороформ: пиридиновые основания смешиваются с водой в любом соотношении, но коэффициент распределения между пиридином, водой и хлороформом равен 0,95, т.е. 95 % пиридиновых оснований будут извлечены из воды хлороформом [4].

Для извлечения пиридина, перешедшего в хлороформ, применили реакцию взаимодействия пиридина с серной кислотой. Образующаяся при этом сульфосоле пиридина переходит в водный раствор.

При изучении фотометрических методов определения пиридина [5] предпочтение было отдано методу, основанному на образовании окрашенного комплекса пиридина с роданидом калия, хлорамином Б и барбитуровой кислотой. Этот метод характеризуется высокой чувствительностью: предельная определяемая концентрация пиридина в растворе составляет $2 \cdot 10^{-6}$ мг/см³.

Экспериментально на пробах сульфата аммония коксохимических предприятий Украины были установлены следующие параметры:

- оптимальная навеска пробы сульфата аммония для проведения анализа;
- концентрация и объем раствора натрия гидроксида для реакции взаимодействия с сульфатом пиридина;
- объем хлороформа для извлечения пиридина из щелочного раствора;
- концентрация и объем раствора серной кислоты для извлечения пиридина из хлороформенного раствора.

Выполнение измерения массовой доли пиридина в сульфате аммония проводили следующим образом.

Навеску сульфата аммония массой около 10 г помещали в химический стакан и растворяли в дистиллированной воде. Полученный раствор пробы сульфата аммония переносили в делительную воронку, в которую прибавляли 1,0 см³ раствора натрия гидроксида молярной концентрации 0,1 моль/дм³; смесь перемешивали для разложения сульфата пиридина. Через 2-3 минуты в делительную воронку прибавляли 10 см³ хлороформа и экстрагировали пиридин из щелочного раствора.

После расслоения водного и хлороформенного слоев, хлороформенный слой переносили в другую делительную воронку, в которую предварительно помещали 20 см³ раствора серной кислоты молярной концентрации 0,1 моль/дм³. Содержимое делительной воронки перемешивали и затем сернокислотный слой переносили в мерную колбу для дальнейшего фотометрического определения пиридина согласно методическим указаниям.

Для определения массовой концентрации пиридиновых оснований в пробе сульфата аммония устанавливали градуировочную характеристику, для чего использовали государственный стандартный образец состава раствора пиридина в серной кислоте ДСЗУ 022-74-97 с аттестованной массовой концентрацией пиридина 100 мкг/см³.

Для проверки точности методики определения массовой доли пиридина в сульфате аммония применяли метод добавки чистого пиридина.

В табл. 1 приведены результаты определения массовой доли пиридина в сульфате аммония с добавкой пиридина.

Таблица 1

Результаты определения массовой доли пиридина в сульфате аммония с добавкой пиридина

Происхождение пробы	Определено пиридина в пробе, %	Добавка пиридина, %	Определено пиридина с добавкой расчетным путем, %	Определено пиридина с добавкой экспериментально, %	Разность, %
ПАО «Алчевсккокс»	0,00067	0,0003	0,00097	0,00101	0,00004
ЧАО «Макеевкокс»	0,00280	0,0004	0,0032	0,00317	0,00003
ПАО «МК Азовсталь»	0,0037	0,0005	0,0042	0,00422	0,00002
ПАО «АКХЗ»	0,00440	0,0006	0,0050	0,00497	0,00003

Из данных табл. 1 видно, что разность между расчетным значением массовой доли пиридина с добавкой и значением, найденным экспериментально, незначительна, что свидетельствует о достаточно высокой точности определения.

С использованием разработанной методики набран массив данных по определению примеси пиридина в пробах сульфата аммония некоторых коксохимических предприятий.

Данные статистической обработки результатов определения массовой доли пиридина в сульфате аммония приведены в табл. 2.

Относительная ошибка определения содержания примеси пиридина в сульфате аммония по разработанной методике не превышает 12 %.

Таблица 2

Данные статистической обработки результатов определения массовой доли пиридина в сульфате аммония

Наименование	$\omega_i, \%$	$\bar{\omega}, \%$	$ \bar{\omega} - \omega_i , \%$	$\sum (\bar{\omega} - \omega_i)^2, \%$	$\sigma_{\text{повт}}, \%$	d, % (абс.)	d, % (отн.)
ПАО «Алчевсккокс»	0,00067	0,00066	0,00002	8×10^{-12}	$2,8 \times 10^{-6}$	0,00008	12
	0,00065						
ЧАО «Макеевкокс»	0,0028	0,0029	0,0001	2×10^{-8}	$1,4 \times 10^{-4}$	0,0004	12
	0,0030						
ПАО «МК Азовсталь»	0,0037	0,0036	0,0001	2×10^{-8}	$1,4 \times 10^{-4}$	0,0004	11
	0,0035						
ПАО «АКХЗ»	0,0044	0,0045	0,0001	2×10^{-8}	$1,4 \times 10^{-4}$	0,0004	9
	0,0046						

Выводы

Разработанная методика определения массовой доли пиридиновых оснований в сульфате аммония позволяет определять примеси пиридиновых оснований в сульфате аммония в диапазоне концентраций от 0,00010 % до 1,00 %.

Погрешность результатов измерения массовой доли пиридиновых оснований в сульфате аммония складывается как композиция распределения случайных и неисключенных остатков систематической погрешности и составляет $\delta \leq 12 \%$.

Библиографический список

1. Лазорин С.Н. Производство сульфата аммония на коксохимических заводах / С.Н.Лазорин, Е.Я.Стеценко. – М.: «Металлургия», 1965. - 158 с.
2. Сульфат аммония. Технические условия: ГОСТ 9097-82. [Вступил в действие 2008-06-10]. – М.: Издательство стандартов, 1982. – 9 с.
3. Амонію сульфат коксохімічного виробництва: ТУ У 24.1-00190443-067:2007. – [Чинний від 2008-01-01].
4. Вредные вещества в промышленности. Т.2 Органические вещества [под ред. Н.В. Лазарева, Э.Н. Левиной]. – Л.: Химия, 1976. – 524 с.
5. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений / Израиль Миронович Коренман – М.: Химия, 1975. – 105 с.

Рукопись поступила в редакцию 15.12.2013