

Е. БОНДАРЬ, А. ФОМИНА, Т. ПЕХК

АНАЛИЗ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ЧАСТИ СЛАНЦА- КУКЕРСИТА АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ И КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА

При окислении органической части сланца-кукерсита комбинированным окислителем — азотной кислотой и кислородом воздуха — получают отходящие газы, содержащие закись и двуокись азота, окись и двуокись углерода, азот и кислород.

Из данных литературы известно, что для анализа газовых смесей, содержащих указанные компоненты в той или иной комбинации, применим метод газовой хроматографии.

Так, Смит с соавторами [1] описывают анализ смеси газов, содержащей азот, закись и окись азота, окись и двуокись углерода, на колонке с набивкой из силикагеля, разделенной на середине длины колонки слоем пятиоксида йода (20 см) и небольшим слоем металлического серебряного порошка.

Шульцевский и Хигучи [2], используя колонку с силикагелем фракции 40—60 меш, при температуре «сухой лед + ацетон» (-72°C) разделили кислород, азот, окись азота и окись углерода, а при комнатной температуре на той же колонке — закись азота и двуокись углерода.

Кириакосом и Бурдом [3] описано разделение водорода, азота, кислорода, метана и окиси углерода на 5-метровой колонке с молекулярным ситом Линде 5А при температуре 100° .

Для анализа газообразных продуктов нитрования бутана в паровой фазе, содержащих окись и двуокись азота, углекислый газ и следы окиси углерода, Бети и Адамс [4] также использовали метод газовой хроматографии. Они применяли при этом две колонки: флоропак + сквалан и активированный уголь + сквалан.

Более новые данные о разделении окислов азота приводятся в работе Тровелла [5].

На основании данных литературы можно было заключить, что для анализа компонентного состава газовой смеси с учетом конструктивных возможностей хроматографа вполне применим газохроматографический метод.

Целью настоящей работы являлось исследование возможности применения отечественного хроматографа УХ-1 для анализа сложной газовой смеси, получающейся в качестве отходящих газов при окислении органической части сланца-кукерсита азотной кислотой и кислородом воздуха.

Анализ отходящих газов представляет собой комбинированный метод, состоящий из определения двуокиси азота колбовым методом [3] и анализа смеси — кислород, азот, окись и двуокись углерода, закись азота — методом газовой хроматографии.

Из штуцера на газоотводящей трубе установки по окислению органической части сланца-кукерсита отбирают одновременно две пробы: одну — для анализа на двуокись азота, другую — для анализа на газовом хроматографе. Пробу для анализа на хроматографе отбирают в предварительно эвакуированный резиновый баллон с краном, который затем выдерживают в течение нескольких часов в холодильной камере при температуре -15° . Этим газовая проба освобождается от двуокиси азота, которая при -11° затвердевает.

Свободная от газообразной двуокиси азота проба на холоду перекачивается в эвакуированный резиновый баллон и анализируется на газовом хроматографе. Перед впуском в хроматограф газовая смесь осушается пятиокисью фосфора.

Работа проводилась на хроматографе УХ-1 Выпускского завода газоанализаторов, снабженном вращающимся дозирующим краном с ручным управлением (рис. 1) вместо оригинального устройства для впуска пробы с помощью шприца. Хроматограф имеет детектор — ячейку теплопроводности с вольфрамовыми термосопротивлениями.

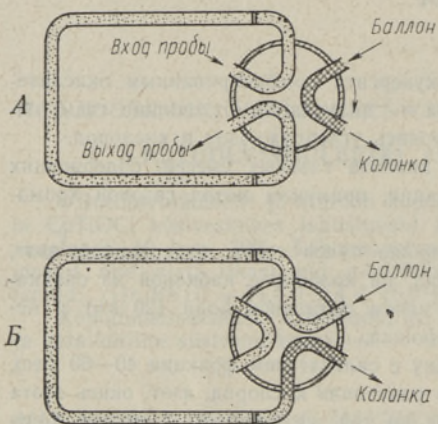


Рис. 1. Схема потока газа во вращающемся дозирующем кране с ручным управлением:

А — выход петлеобразной трубки дозатора соединен с воздухом; Б — в петлеобразную трубку входит поток газа-носителя.

Для разделения смеси газов были использованы две соединенные последовательно колонки, из которых первая может работать автономно.

I колонка — для разделения двуокиси углерода и закиси азота. Ее длина 4 м, диаметр 6 мм. Неподвижная фаза — активированный уголь марки СКТ, фракции 0,16—0,20 мм с добавкой 1,5—2,0% сквалана. II колонка — для разделения кислорода, азота и окиси углерода. Длина 1,5 м, диаметр 6 мм. Неподвижная фаза — цеолит СаА (Горьковская опытная база ВНИИНП), фракции 30—60 меш, активированный в вакууме при 180° в течение 24 ч. После заполнения колонка тренировалась при 200° в течение 20 ч в слабом токе газа-носителя (10—20 мл/мин).

Газ-носитель гелий осушался перед впуском в колонку системой осушителей (хлористый кальций, цеолит NaA). Рабочая температура 45° . Скорость гелия, измеренная мыльно-пленочным счетчиком, при последовательной работе I и II колонок — 30 мл/мин, при работе I колонки — 50 мл/мин. Давление на входе — $3,9 \text{ кгс/см}^2$, на выходе — атмосферное.

Во время впуска пробы колонки были соединены последовательно. После выхода пиков кислорода, азота и окиси углерода хроматограф переключали на работу I колонки, которая разделяла двуокись углерода и закись азота.

Времена удерживания, удерживаемые объемы и относительные удерживаемые объемы разделяемых газов приведены в табл. 1.

После снятия хроматограммы площадь под пиками планиметрировалась, и по калибровочным кривым рассчитывалось процентное содержание компонентов в смеси, не содержащей двуокиси азота. Затем рас-

Таблица 1

Основные элюационные характеристики газовых компонентов

| Колонка | Газовые компоненты | Скорость газа-носителя, мл/мин | Время удерживания, мин | Удерживаемый объем, мл | Относительный удерживаемый объем * |
|---------|--------------------|--------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------------------|
| II | O ₂ | 30 | 12,8 | 360 | 1,000 |
| | N ₂ | 30 | 13,8 | 414 | 1,150 |
| I | CO | 30 | 32,5 | 975 | 2,704 |
| | CO ₂ | 50 | 42,5 | 2125 | 5,920 |
| | N ₂ O | 50 | 52,2 | 2610 | 7,250 |

* Относительный удерживаемый объем кислорода принят за единицу.

Таблица 2

Результаты анализов контрольных смесей газов

| Газовые компоненты | Смесь I, % | | | Смесь II, % | | | Смесь III, % | | |
|--------------------|------------------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| | Эталонный состав | Результат анализа | Абсолютная ошибка | Эталонный состав | Результат анализа | Абсолютная ошибка | Эталонный состав | Результат анализа | Абсолютная ошибка |
| O ₂ | 20,6 | 21,0 | +0,4 | 19,3 | 18,9 | -0,4 | 19,0 | 18,8 | +0,2 |
| N ₂ | 74,6 | 74,8 | +0,2 | 69,8 | 70,0 | +0,2 | 68,7 | 68,8 | +0,1 |
| CO | — | — | — | — | — | — | 1,63 | 1,6 | -0,03 |
| CO ₂ | — | — | — | 6,4 | 6,2 | -0,2 | 6,26 | 6,3 | +0,04 |
| N ₂ O | 4,8 | 4,6 | -0,2 | 4,5 | 4,4 | -0,1 | 4,41 | 4,3 | -0,11 |
| Σ | 100,0 | 100,4 | +0,4 | 100,0 | 99,5 | -0,5 | 100,0 | 99,8 | -0,2 |

Таблица 3

Результаты анализов отходящих газов, получаемых при окислении органической части сланца-кукерсита азотной кислотой и кислородом воздуха

| Газовые компоненты | Содержание, % | | | | |
|--------------------|---------------|-------|-------|-------|-------|
| | Номер опыта | | | | |
| | 140 | 146a | 148 | 150 | 163 |
| O ₂ | 12,7 | 14,8 | 16,5 | 12,5 | 6,3 |
| N ₂ | 74,6 | 76,0 | 77,2 | 77,0 | 41,3 |
| CO | 0,6 | 0,6 | 0,2 | 0,8 | 6,2 |
| CO ₂ | 6,8 | 5,1 | 4,0 | 7,1 | 35,8 |
| N ₂ O | 1,2 | 1,1 | 0,6 | 1,7 | 9,7 |
| NO ₂ | 4,1 | 2,4 | 1,5 | 0,9 | 0,7 |
| Σ | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

считывался процентный состав газовой пробы с учетом содержащейся в ней двуокиси азота.

Для калибровки по азоту и кислороду использовали атмосферный воздух, содержащий постоянное количество азота и кислорода. Окись углерода для калибровки была получена по методу Руппа [7]. Дву-

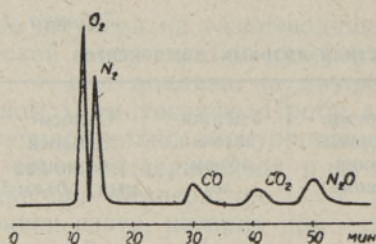


Рис. 2. Хроматограмма контрольной смеси.

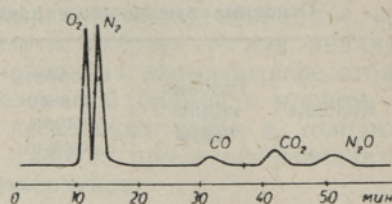


Рис. 3. Типичная хроматограмма смеси отходящих газов.

окись углерода и закись азота отбирали из баллонов. При расчете учитывалось содержание в них азота и кислорода.

Были составлены и проанализированы контрольные смеси, близкие по составу к отходящим газам, получающимся при окислении органической части сланца-кукерсита (табл. 2).

В табл. 3 приведены результаты анализов некоторых проб отходящих газов, взятых из опытов с различными режимами окисления.

Типичные хроматограммы контрольной смеси и отходящих газов приведены на рис. 2 и 3.

Выводы

1. По результатам опытов можно заключить, что для анализа отходящих газов, получающихся при окислении органической части сланца-кукерсита азотной кислотой и кислородом воздуха, применим метод газовой хроматографии (газоадсорбционный).

2. Разработанный метод анализа газовых смесей имеет хорошую воспроизводимость результатов, позволяет работать с небольшими пробами. Продолжительность анализа сравнительно невелика. Аппаратура удобна в работе. Поэтому данный метод можно рекомендовать для анализа газовых смесей, аналогичных по составу анализированным в данной работе.

3. Для анализа могут быть использованы с некоторыми изменениями отечественные хроматографы, в том числе и УХ-1 Выруского завода газоанализаторов (Эстонская ССР).

ЛИТЕРАТУРА

1. Smith R. N., Swinehart J., Lesnini D. G., *Analyt. Chem.*, **30**, 1217 (1958).
2. Szulczewski D. H., Higuchi T., *Analyt. Chem.*, **29**, 1541 (1957).
3. Kyriacos G., Boord C. E., *Anal. Chem.*, **29**, 787 (1957).
4. Bethea R. M., Adams F. S., *J. Chromatogr.*, **10**, No. 2 (1963).
5. Trowell I. M., *Analyt. Chem.*, **37**, 1152 (1965).
6. Методы анализа и контроля производства серной кислоты и суперфосфата, под ред. Б. В. Михальчука, М., 1955.
7. Rupp, *Chemiker-Ztg*, **32**, 983 (1908); *Z. Elektrochem.*, **15**, 506 (1909).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
14/V 1968

J. BONDAR, A. FOMINA, T. PEHK

PÕLEVKIVI ORGAANILISE OSA LÄMMASTIKHAPPE JA ÕHUHAPNIKUGA OKSÜDEERIMISEL ERALDUVATE GAASIDE SEGU ANALÜÜS

Esitatakse O_2 , N_2 , CO , CO_2 , N_2O , NO_2 sisaldavate gaasisegude kvantitatiivse analüüsi meetod. NO_2 määramiseks kasutati kolvimeetodit. Ülejäänud komponentide segu, millest eelnevalt väljakülmutamise teel oli eraldatud NO_2 , analüüsiti gaasikromatograafi YX-1 abil.

Laboratoorselt valmistatud gaaside etaloonsegude ja põlevkivi orgaanilise osa lämmastikhappe ja õhuhapnikuga oksüdeerimisel eralduvate gaasisegude analüüsid näitasid, et kasutatud meetod annab rahuldavaid tulemusi. Teda võib kasutada analoogiliste gaasisegude kvantitatiivseks analüüsimiseks.

Y. BONDAR, A. FOMINA, T. PEHK

ANALYSIS OF GAS MIXTURES FORMED AT THE OXIDATION OF THE ORGANIC CONSTITUENT OF OIL SHALE KUKERSITE WITH NITRIC ACID AND ATMOSPHERIC OXYGEN

A method of analysis of gas mixtures containing oxygen, nitrogen, carbon oxide, carbon dioxide, nitrous oxide, and nitrogen dioxide has been worked out. The flask method has been used for nitrogen dioxide determination. The gas mixture, set free from nitrogen dioxide by freezing, and containing oxygen, nitrogen, carbon oxide, carbon dioxide, and nitrous oxide, has been analysed by means of gas-solid chromatography. For this purpose, the gas-chromatograph YX-1 has been used. The analysis of the gas mixtures prepared in laboratory and of waste gases resulting from an oxidation of the organic constituent of oil shale kukersite with nitric acid and atmospheric oxygen showed that the method yields satisfactory results and might be utilized for an analysis of gas mixtures with a similar composition.