

М. Н. КОЭЛЬ, Р. Э. ВЕСКИ, Э. А. КЮЛЛИК

ПИРОЛИЗНАЯ ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ И КЛАСТЕРНЫЙ АНАЛИЗ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ И САПРОПЕЛИТОВ*

Одним из методов анализа структуры искусственных и синтетических высокомолекулярных соединений является пиролизная газовая хроматография, широко используемая для идентификации неизвестных полимеров. Сравнение пирогамм известных и неизвестных образцов на ЭВМ имеет надежное математическое обеспечение [1—3], причем идентификация отдельных пиков на хроматограммах не обязательна. Линейные разветвленные или сетчатые макромолекулы полимеров состоят из большого числа или одинаковых мономерных единиц, или нескольких их вариантов, поэтому химическая структура таких соединений относительно проще, чем у природных высокомолекулярных веществ, и в частности у органического вещества (ОВ) ископаемых топлив.

Структуру ОВ твердых топлив обычно исследуют методами пиролизной хромато-масс-спектрометрии [4—6]. Однако для этого требуется весьма дорогостоящая аппаратура, а достоверные результаты могут быть получены только в том случае, если имеется модель термического разложения вещества.

Традиционные методы изучения искусственных и синтетических высокомолекулярных соединений и ОВ твердых топлив имеют существенные различия, поэтому сравнение результатов затруднено. Однако в работе [7] нами установлено, что пиролизную газовую хроматографию можно использовать и для изучения природных высокомолекулярных соединений, и в частности сапропеля. По результатам кластерного анализа коэффициентов корреляции между отдельными пирограммами можно зафиксировать систематическое изменение косвенно определяемых величин для разновозрастных образцов сапропеля и на этом основании проследить динамику характерных черт обстановки осадконакопления.

В данной работе сделана попытка использовать банки данных, накопленных при исследованиях искусственных волокон методом пиролизной газовой хроматографии [1, 2], и пирогаммы полимеров для сравнения с пирограммами некоторых твердых топлив, в основном сапропелитового происхождения, а именно: древних горючих сланцев — ордовикских кукерсита и диктионемового сланца, современного сапропеля оз. Лахепера (ЭССР), — а также образца гумусового органического материала — витринитового концентрата угля марки Ж шахты «Кузбасская» (РСФСР). Полная характеристика образцов приведена нами в работах [8, 9].

Пирогаммы получены в филаментном пиролизаторе (модель 80) фирмы «Хьюлетт Паккард» при температуре 900°C. Использован газовый хроматограф HP 5670A («Хьюлетт Паккард»). При снятии пирогамм сигналы детектора хроматографа в цифровом виде перфорировали на ленту при помощи аналого-цифрового преобразователя АКМ-2 конструкции Специального конструкторского бюро Академии

* Публикуется в дискуссионном порядке. — *Ред.*

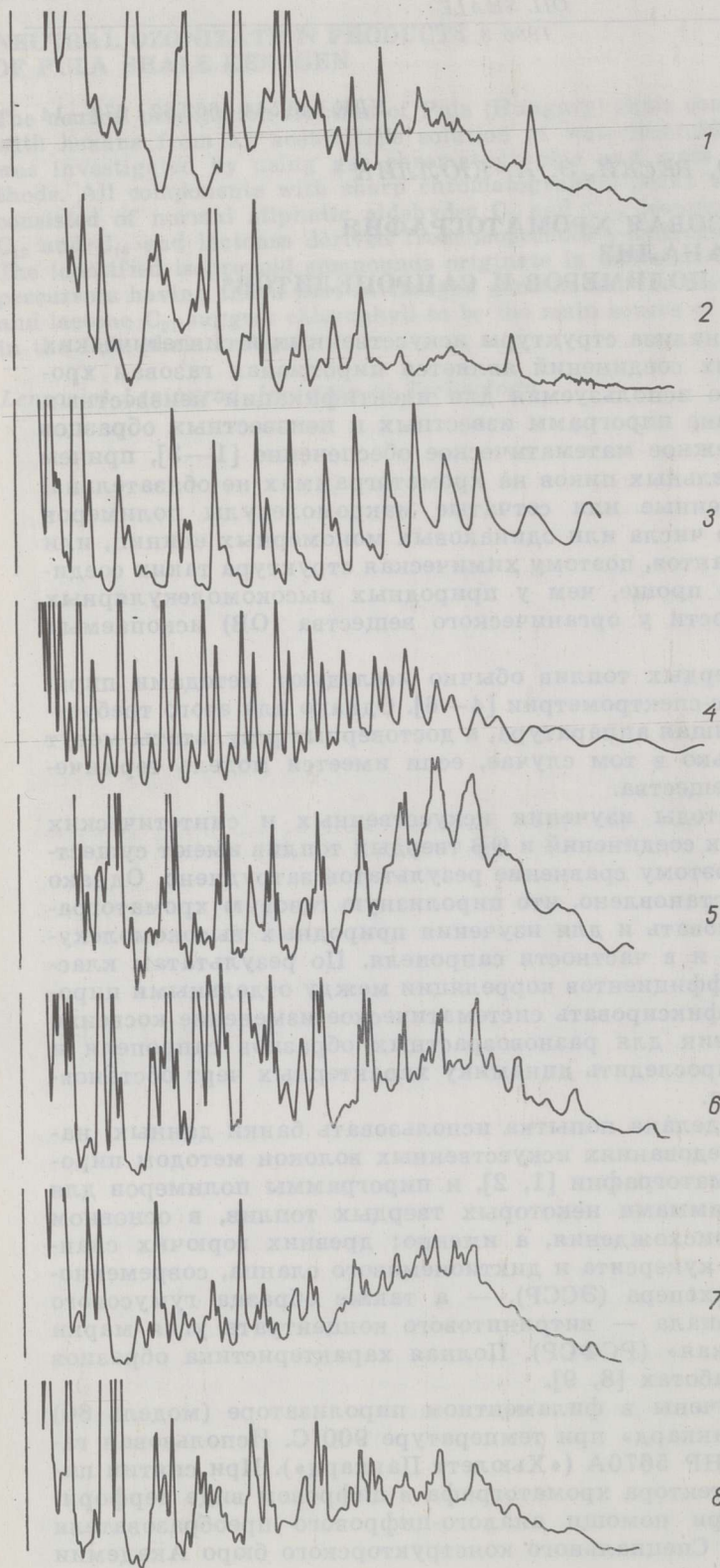


Рис. 1
 Пирограммы высокомолекулярных веществ, подвергнутых пиролизу при 900°C:
 1 — полибутадиеновый каучук марки Буна SB-10, ФРГ; 2 — натуральный полиизопреновый каучук; 3 — полипропилен ER 7959, Финляндия; 4 — полиэтилен высокого давления; 5 — концентрат керогена кукерсита; 6 — концентрат витринита; 7 — диктионемовый горячий сланец; 8 — сапрпель оз. Лахепера, интервал 2,7—3,2 м

наук Эстонской ССР. Программы реализованы на языке ФОРТРАН на ЭВМ СМ-3 [1, 2, 7]. Результаты сравнительного изучения пирограмм выдавались на плотер HP 7224A.

Пирограммы — это своего рода «отпечатки пальцев», косвенным образом отражающие молекулярную структуру исследуемых объектов. Многие пики на них повторяются от образца к образцу, но относительная интенсивность пиков варьирует в широких пределах. Различные по структуре высокомолекулярные вещества, и в их числе горючие сланцы, сапропели и концентрат витринита, дают пирограммы, различающиеся даже на глаз (рис. 1).

Для представления в цифровом виде для ввода в ЭВМ пирограмма разделяется на участки, каждый из которых характеризуется одним числом (максимальным значением ординаты или интегралом площади под кривой на данном участке). Таким образом, объект (здесь — пирограмма) представлен некоторым числом признаков n (в данном случае $n=20$), что позволяет использовать методы многомерной статистики и распознавания образов [3]. В математическом смысле пирограмма — это образ, который изображают многомерным вектором в n -мерном пространстве. Группировки образов, называемые кластерами, образуются на основе близости в данном пространстве.

Глаз человека хорошо распознает образы в двух- или трехмерном пространстве, поэтому двухмерная проекция начального многомерного пространства обеспечивает быстрый визуальный просмотр данных и установление группировок, т. е. кластеризацию. Близкие по свойствам объекты локализуются на плоскости в определенной области, и это делает возможными классификацию и идентификацию объектов. Мы выбрали для изображения совокупности объектов на плоскости проекцию на оси, соответствующие двум главным компонентам рассматриваемой совокупности. При этом качестве проекции можно оценивать по собственным значениям, соответствующим главным компонентам корреляционной матрицы, вычисляемой по матрице данных. В нашем случае проекция на оси двух первых компонентов представляет 75% от общей дисперсии.

Результаты такой обработки данных (рис. 2) оказались следующими: точки всех сапропелитов (M, S, D), а также витринита (B) располагаются в нижней и левой частях плоскости совместно с точками каучуков (R), некоторых сополимеров (C), а также полиэфирных (E), полиолефиновых (O) и химических (K) волокон. Отдельно ото всех остальных объектов проектируются полиакрилнитрильные волокна (N). Из уже отмеченных волокон точки полиолефинов (O) образуют два обособленных кластера. Разброс точек каучуков (R) относительно большой, так же, как и химических волокон (K). Полиуретановые (U), полиамидные (A) и поливинилспиртовые (L) волокна образуют компактный кластер.

В дополнение к визуальной кластеризации была осуществлена и машинная, при которой мерой близости служили евклидовы расстояния между образцами в многомерном пространстве. Объекты были последовательно объединены в пары по мере близости. Если этот процесс изобразить графически, то получается так называемая дендрограмма, где высота указывает на близость данных объектов.

При проекции данных на плоскость (рис. 2) было достигнуто 75%-ное представление общей дисперсии всей совокупности пирограмм. Дендрограмма (рис. 3) дополняет полученную проекцию, свидетельствуя о соседстве объектов. Если на дендрограмме провести линию разреза на высоте 100 условных единиц, то намечается две ветви — кластеры. В первую из них (рис. 3, I) попадают полиакрилнитрильные (N), часть полиолефиновых (O), один полиамидный (A) и поливинилспиртовый (L) полимеры и все исследуемые топлива, а так-

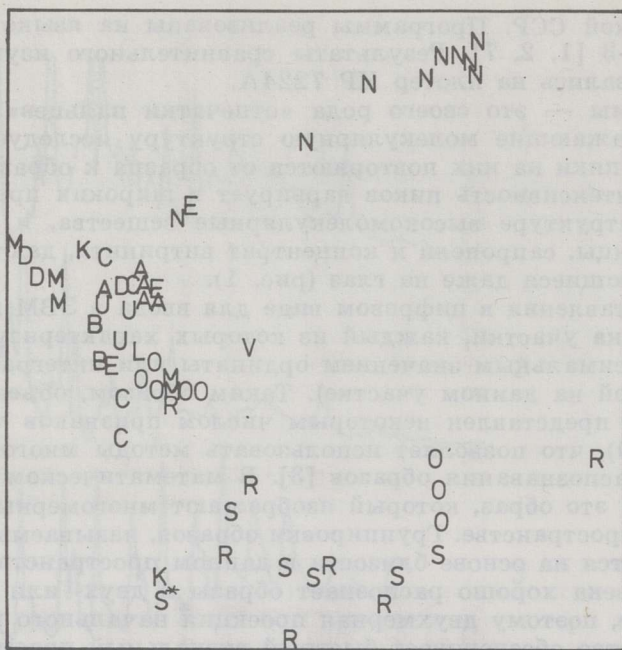


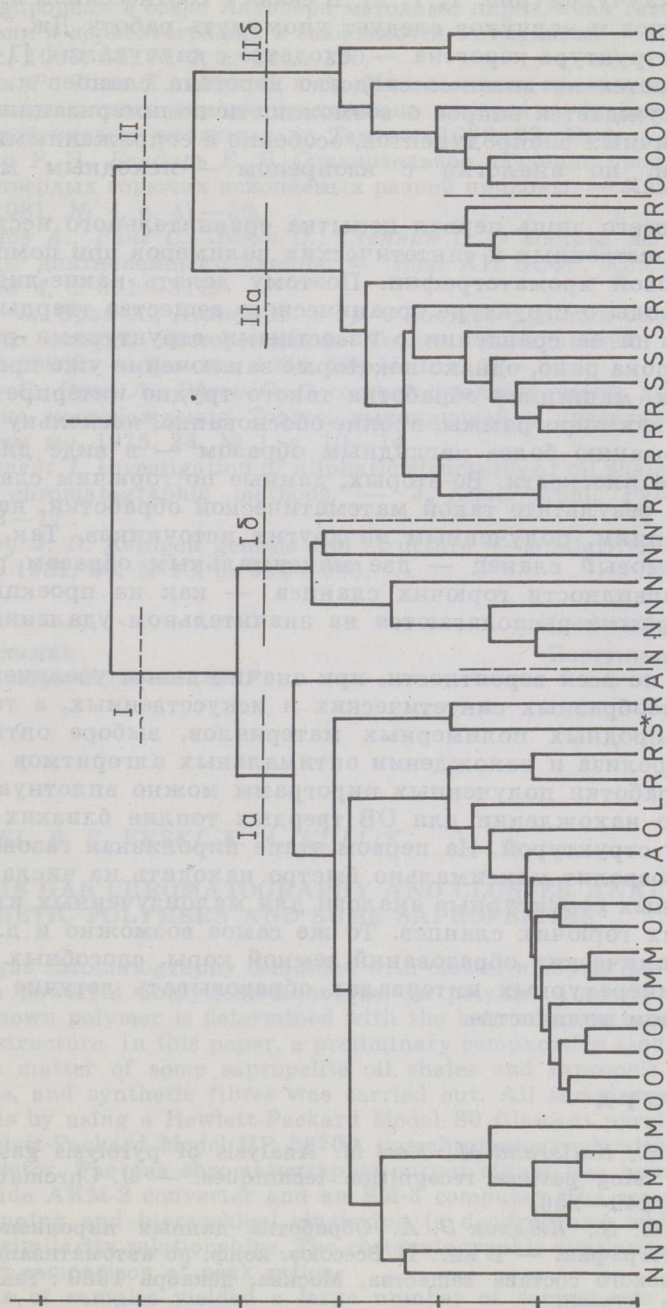
Рис. 2

Проекция данных на осях, соответствующих двум главным компонентам. На проекции отражается 75%-ная дисперсия всей совокупности. Условные обозначения: R — каучук, O — полиолефиновое, K — химическое, V — поливинилхлоридное, L — поливинилспиртовое, E — полиакрилонитрильное, C — сополимерное волокно, S* — концентрат керогена кукерсита, S — то же, окисленный азотной кислотой, D — диктионемовый горячий сланец, B — концентрат витринита, M — сапропель оз. Лахепера

же витринит (B), сапропель (M), диктионемовый горячий сланец (D) и кукерсит (S*). Ко второй ветви (II) относятся основное количество каучуков (R) и часть полиолефинов (O) вместе с окисленным азотной кислотой кукерситом (S). При разрезе на высоте 75 условных единиц получаем четыре группы. Из группы I в самостоятельную подгруппу выделяется большая часть полиакрилонитрильных волокон (N), в структурном отношении больше всего отличающихся от остальных объектов (I б). Группа II также распадается на две части, к одной из которых (II б) относятся полиолефиновые волокна (O), а к другой (II а) — каучуки (R) и кукерсит, окисленный азотной кислотой (S). Если еще раз увеличить количество групп, то окажется, что к окисленному кукерситу ближе всего полибутадиеновые каучуки (R), а к натуральному кукерситу — бутилкаучук (сополимер изобутилена с изопреном). Но сходство пирогамм концентрата кукерсита с каучуками не настолько велико, как это следует из рис. 2, так как точки, обозначающие концентрат кукерсита и каучуки, все-таки весьма удалены друг от друга. На этом же рисунке точки кукерсита (S) также располагаются на значительном удалении от точек диктионемового горячего сланца (D), сапропеля (M) и витринитового концентрата (B). Это же явствует и из дендрограммы (рис. 3). Пирогаммы витринитового концентрата (B), диктионемового горячего сланца и сапропеля некоторых интервалов (M) различаются в значительно меньшей степени. По всей вероятности, такая сгруппированность связана с наличием ароматических соединений в продуктах их пиролиза.

Витринит как представитель гумитов имеет значительное количество ароматических структурных единиц (что было доказано и при помощи окислительной деструкции) [9]. Анализ смолы полукоксования диктионемового горючего сланца методом газожидкостной хроматографии позволил сделать вывод о его преимущественно ароматической структуре [10—12]. Смолы полукоксования сапропеля не исследовалась.

Рис. 3
Дендрограмма, сконструированная на базе меры близости. Обозначения те же, что и на рис. 2



Как уже было отмечено, концентрат кукуерсита по пирограммам ближе к каучукам, имеющим алифатическую структуру. Хотя в смоле полукоксования кукуерсита (450°C) содержится до 20% парафинов и олефинов [13], пики которых отчетливо видны и на пирограмме полиэтилена (рис. 1, 4), по составу летучие продукты пиролиза кукуерсита при 900°C, судя по пирограмме, значительно отличаются от тех же продуктов полиэтилена. Пирограмма кукуерсита (рис. 1, 5) отличается и от пирограмм относительно близких к нему, если судить по рисункам 2 и 3, каучуков (рис. 1, 1, 2). В связи с соотношением алифатических керогенов и каучуков следует упомянуть работу Дж. Д. Сэксби «Генезис и структура керогена — сходство с каучуками» [14], в которой указывается на внешнее сходство керогена сланцев и каучуков, а также обсуждается вопрос о возможности полимеризации полиолефинов первичных биопродуцентов, особенно с сопряженными двойными связями, по аналогии с изопреном — исходным мономером каучука.

Описана всего лишь первая попытка сравнительного исследования топлив и естественных и синтетических полимеров при помощи пиролизной газовой хроматографии. Поэтому делать какие-либо далеко идущие выводы о структуре органического вещества твердых топлив, основанные на ее сравнении с известными структурами различных полимеров, пока рано, однако некоторые заключения уже правомерны.

Во-первых, машинная обработка такого трудно интерпретируемого материала, как пирограммы, вполне обоснованна, поскольку представляет информацию более наглядным образом — в виде диаграмм и проекций на плоскости. Во-вторых, данные по горючим сланцам, полученные в результате такой математической обработки, не противоречат сведениям, полученным из других источников. Так, кукуерсит и диктионемовый сланец — две максимальным образом различающиеся разновидности горючих сланцев — как на проекции, так и на дендрограмме располагаются на значительном удалении друг от друга.

Поэтому, по всей вероятности, при значительном увеличении количества разнообразных синтетических и искусственных, а также различных природных полимерных материалов, выборе оптимальных условий пиролиза и нахождения оптимальных алгоритмов предварительной обработки полученных пирограмм можно вплотную подойти к вопросу о нахождении для ОВ твердых топлив близких аналогов с известной структурой. На первом этапе пиролизная газовая хроматография позволит максимально быстро находить из числа наиболее исследованных структурные аналоги для малоизученных или вообще неизученных горючих сланцев. То же самое возможно и для любых других органических образований земной коры, способных в определенных температурных интервалах образовывать летучие продукты в достаточном количестве.

ЛИТЕРАТУРА

1. Küllik E., Kaljurand M., Koel M. Analysis of pyrolysis gas chromatograms using pattern recognition techniques. — *J. Chromatogr.*, 1976, 126, p. 249—256.
2. Козль М. Н., Кюллик Э. А. Обработка данных пиролизной газовой хроматографии. — В кн.: II Всесоюз. конф. по автоматизации анализа химического состава вещества, Москва, декабрь 1980: Тез. докл. М., 1980, с. 97—98.
3. Джурс П., Айзенауэр Т. Распознавание образов в химии. — М., 1977.
4. Leventhal J. S. Pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry to characterize organic matter and its relationship to uranium content of Appa-

- lachian Devonian black shales. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1981, 45, p. 883—889.
5. *Van de Meent D., Stephen C., Brown R., Philp P., Simoneit B. R. T.* Pyrolysis-high resolution gas chromatography and pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry of kerogens and kerogen precursors. — *Ibid.*, 1980, 44, p. 999—1013.
 6. *Larter S. R., Douglas A. G.* A pyrolysis-gas chromatographic method for kerogen typing. — *Phys. Chem. Earth*, 1979, 12, p. 579—583.
 7. *Вески Р., Коэль М., Таал Х., Палу В.* Исследование изменений профиля сапропеля в озере Лахепера методами пиролизной газовой хроматографии и дериватографии в зависимости от глубины. — *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1983, 32, № 2, с. 145—150.
 8. *Вески Р., Таал Х., Лахе Л. и др.* Исследование продуктов ступенчатого азотнокислотного окисления керогена кукерсита. 1. Нерастворимые в азотной кислоте продукты. — Там же, 1979, 28, № 4, с. 235—240.
 9. *Вески Р. Э., Бондарь Е. Б.* Сравнительное изучение продуктов окисления твердых горючих ископаемых разной природы. — *Химия тв. топлива*, 1981, № 4, с. 47—56.
 10. *Иванов А., Ранг С., Эйзен О., Степнин С.* О составе легких фракций смолы диктионемового сланца. — *Изв. АН ЭССР. Хим., Геол.*, 1973, 22, № 4, с. 301—311.
 11. *Ранг С., Орав А., Иванов А. и др.* О составе фракции смолы диктионемового сланца месторождения Тоолсе, выкипающей в пределах 120—190°C. — Там же, 1974, 23, № 1, с. 27—30.
 12. *Ранг С., Орав А., Эйзен О.* О составе фракции смолы диктионемового сланца месторождения Тоолсе, выкипающей в пределах 190—270°C. — Там же, 1975, 24, № 1, с. 10—14.
 13. *Klement I.* Investigation of aliphatic structures of oil shales by pyrolysis and chromatographic methods. — *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 1980, 2, p. 63—77.
 14. *Saxby J. D.* Kerogen genesis and structure — similarities to rubber. — *Fuel*, 1981, 60, N 10, p. 994—996.

Представил *О. Г. Эйзен*

*Институт химии
Академии наук Эстонской ССР
г. Таллин*

Поступила в редакцию
20. 05. 1985

M. N. KOEL, R. E. VESKI, E. A. KÜLLIK

PYROLYSIS GAS CHROMATOGRAPHY AND CLUSTER ANALYSIS OF SYNTHETIC POLYMERS AND SOME SAPROPELITES*

Pyrolysis gas chromatography combined with cluster analysis has recommended itself as a powerful analytical technique. In polymer analysis the structure of an unknown polymer is determined with the help of pyrograms of polymers of known structure. In this paper, a preliminary comparative study of pyrolysis of organic matter of some sapropelite oil shales and sapropels, the vitrinite concentrate, and synthetic fibres was carried out. All samples were subjected to pyrolysis by using a Hewlett-Packard Model 80 filament pyrolyser at 900°C and a Hewlett-Packard Model HP 5670A gas chromatograph with a flame-ionization detector. The gas chromatographic output signal was handled by using a home-made AKM-2 converter and an SM-3 computer. The computer assisted in the mapping and hierarchical clustering (a dendrogram) which were used to display similarity relationships. The chromatographic similarity measure was based upon comparison of peak ratios.

Pyrolysis of samples yielded a large number of components as seen from the complex pyrograms presented in Fig. 1. Polyacrylonitrile, polyolefin (with

* Published for discussions. — *Ed.*

two clusters) and rubber polymers give characteristic pyrograms that enable us to differentiate them from the other polymers on both the display (Fig. 2) and the dendrogram (Fig. 3). Kukersite lies separate from the dictyonema oil shale, sapropels and vitrinite. This corresponds to a conception of differences between kukersite kerogen and that of dictyonema oil shale. The predominantly aromatic nature of dictyonema shale oil accounts for its similarity to the vitrinite of humic origin.

Similarities between rubber and aliphatic oil shale kerogen, also kukersite kerogen, have been pointed out several times, from an organic geochemist's point of view lately by Saxby. Similarities between kukersite kerogen and rubber (Fig. 3), (although not very distinct, see Figs. 1 and 2), may be the reflection of some similar features in their macromolecules.

Pyrolysis gas chromatography and cluster analysis are a developing combination. Preliminary results give grounds for optimism in clustering oil shales and/or other organic formations between themselves and with synthetic and natural polymers by means of pyrograms.

Academy of Sciences of the Estonian SSR,
Institute of Chemistry
Tallinn