

Евгения БОНДАРЬ

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Представлена О. Эйзенем

Одним из методов изучения структуры органического вещества (ОВ) горючих сланцев является окислительная деструкция. В продуктах жесткого окисления преобладают низкомолекулярные кислоты, анализ которых не представляется трудной задачей. Больше информации о структуре ОВ горючих сланцев несут данные о составе продуктов мягкой или ступенчатой окислительной деструкции, которые представляют собой сложные многокомпонентные смеси органических кислот, относящихся к различным гомологическим рядам и имеющих широкий интервал температур кипения.

Ниже приводится рациональная схема количественного газохроматографического анализа продуктов окислительной деструкции горючих сланцев сапропелитового типа, содержащих в качестве основных компонентов алифатические кислоты.

Летучие с водяным паром (в основном низшие монокарбоновые — МКК — C_2 — C_{10}) кислоты удобно и целесообразно анализировать в свободном виде, что исключает потери низших гомологов при их переводе, например, в метиловые эфиры. Выделенные из продуктов окисления летучие с водяным паром кислоты анализировались на хроматографе

Таблица 1

Результаты анализа одной из стандартных смесей
летучих с водяным паром кислот

Кислоты	С	Состав, % вес.	Найдено, % вес.	$K_{\text{попр.}}$	Найдено с учетом $K_{\text{попр.}}$, % вес.
Уксусная	C_2	19,3	11,1	1,75	19,3
Пропионовая	C_3	11,6	9,2	1,28	11,7
Масляная	C_4	11,8	11,2	1,06	11,8
Валериановая	C_5	6,8	6,5	1,05	6,8
Капроновая	C_6	9,9	9,9	1,00	9,8
Энантовая	C_7	9,7	9,9	0,98	9,6
Каприловая	C_8	6,4	7,3	0,88	6,4
Пеларгоновая	C_9	9,4	12,4	0,77	9,4
Каприновая	C_{10}	15,1	22,5	0,68	15,2
		100,0	100,0		100,0

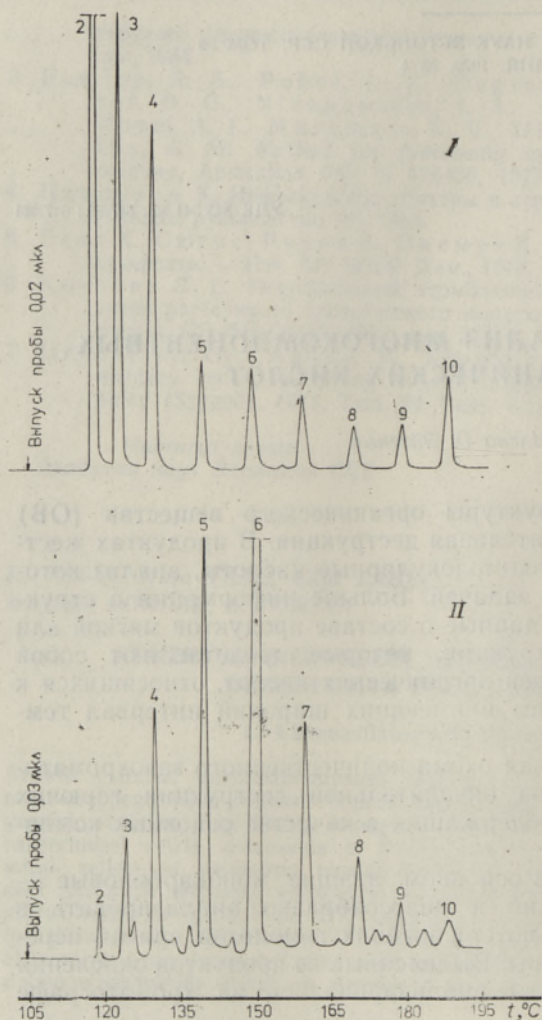


Рис. 1. Хроматограммы летучих с водяным паром кислот: I — стандартной смеси, II — анализируемой пробы. Цифры соответствуют числу атомов углерода в молекуле МКК.

ЛХМ-8-МД модель 5 с двойным пламенно-ионизационным детектором. Колонки: 1 м × 3 мм, 10% SP-1000 на хромосорбе WAW (60—80 меш.). Условия анализа: линейное программирование температуры от 105 до 200°C со скоростью 8°/мин; скорость газа-носителя (гелия) в начале программирования 40 мл/мин, водорода 40 мл/мин, воздуха 300 мл/мин. Расчет хроматограмм проводился методом внутренней нормализации по площадям пиков. Хроматографированием свежеприготовленных стандартных смесей монокарбоновых кислот C₂—C₁₀ были найдены поправочные коэффициенты, которые приводятся в табл. 1. Относительная ошибка определения с учетом этих коэффициентов — до 1,0%. На рис. 1 представлены хроматограммы стандартной смеси и летучих с водяным паром кислот.

лот, полученных при мягком окислении азотной кислотой концентрата ОВ прибалтийского горючего сланца-кукерсита. Следует отметить, что при хроматографировании метилированных летучих с паром кислот из продуктов окисления ОВ кукерсита щелочным перманганатом калия в них были идентифицированы фенилпроизводные МКК [1].

Нелетучие с водяным паром кислоты анализировали в виде метиловых эфиров (метилованы эфирным раствором диазометана). Колонки: 1 м × 3 мм, 1% LAC2-R-446 на хромосорбе WAW (60—80 меш.). Условия анализа: линейное программирование температуры от 75 до 200° со скоростью 4°/мин (остальные условия см. выше).

Основными компонентами нелетучих с водяным паром кислот окислительной деструкции сапропелитов являются алифатические моно- и α, ω-дикарбоновые кислоты (ДКК), что было доказано с помощью эталонных веществ и идентификацией на колонках с неподвижными фазами различной природы.

Количественная интерпретация хроматограмм проводилась методом внутренней калибровки по одному из анализируемых веществ — димети-

Таблица 2

Результаты анализа одной из калибровочных смесей
МЭ МКК и ДМЭ ДКК *

Кислоты	C _n	Состав, % вес.	Найдено, % вес.	K _{попр.}	Найдено с учетом K _{попр.} , % вес.
Каприловая	C ₈	3,4	3,2	0,73	3,4
Янтарная	C ₄	8,6	4,5	1,31	8,6
Пеларгоновая	C ₉	5,7	9,9	0,39	5,7
Глутаровая	C ₅	8,1	4,9	1,13	8,0
Каприновая	C ₁₀	3,2	5,9	0,38	3,2
Адипиновая	C ₆	8,4	5,2	1,10	8,3
Пимелиновая	C ₇	8,3	5,7	1,00	8,3
Лауриновая	C ₁₂	5,0	7,3	0,47	5,0
Пробковая	C ₈	8,6	5,9	1,00	8,6
Тридекановая	C ₁₃	3,8	5,7	0,46	3,8
Азелаиновая	C ₉	7,0	5,4	0,90	7,2
Миристиновая	C ₁₄	3,8	5,8	0,45	3,8
Себациновая	C ₁₀	6,5	5,3	0,83	6,5
Пентадекановая	C ₁₅	4,1	6,4	0,44	4,1
Пальмитиновая	C ₁₆	4,7	7,1	0,45	4,7
Декандикарбоновая	C ₁₂	2,2	2,0	0,74	2,2
Ундекандикарбоновая	C ₁₃	5,8	5,4	0,74	5,8
Стеариновая	C ₁₈	2,8	4,4	0,44	2,8
		100,0	100,0		100,0

* ДКК подчеркнуты.

ловому эфиру пимелиновой кислоты (ДМЭ) C₇. Расчет проводился по площадям пиков на основе двух хроматограмм: анализируемой смеси и той же смеси с добавкой определенного количества ДМЭ C₇. Содержание компонентов определялось по формуле (15) [2].

Приведенные в табл. 2 поправочные коэффициенты для метиловых эфиров алифатических моно- (МЭ МКК) и дикарбоновых (ДМЭ ДКК) кислот были определены относительно ДМЭ C₇ хроматографированием стандартных смесей синтезированных индивидуальных эфиров кислот. Для отсутствующих в смеси членов гомологических рядов поправочные коэффициенты были найдены экстраполяцией. Соотношение между поправочными коэффициентами для МЭ МКК и ДМЭ ДКК примерно 1:2. Относительная ошибка определения с учетом поправочных коэффициентов — до 2,9%.

На рис. 2 приводятся хроматограммы стандартной смеси (I) и метиловых эфиров кислот, образовавшихся при мягкой азотнокислотной обработке концентрата ОВ кукурсита (II), и болгарского сланца месторождения Мандра (III).

При анализе смесей, содержащих помимо МЭ МКК и ДМЭ ДКК триметиловые эфиры трикарбоновых кислот (ТМЭ ТКК), в условиях приведенной методики разделение МЭ высших МКК и ТМЭ ТКК было неполное, и расчет по площадям пиков затруднителен. Поэтому для однозначного определения ТМЭ ТКК такие смеси целесообразно анализировать дополнительно по методике [3].

При окислительной деструкции ряда сапропелитов, например, диктеномного сланца наряду с МКК и ДКК образуются бензолкарбоновые кислоты. В этом случае целесообразно использовать методику их совместного газохроматографического анализа [4], по которой определяются бензолкарбоновые кислоты — от бензойной до меллитовой.

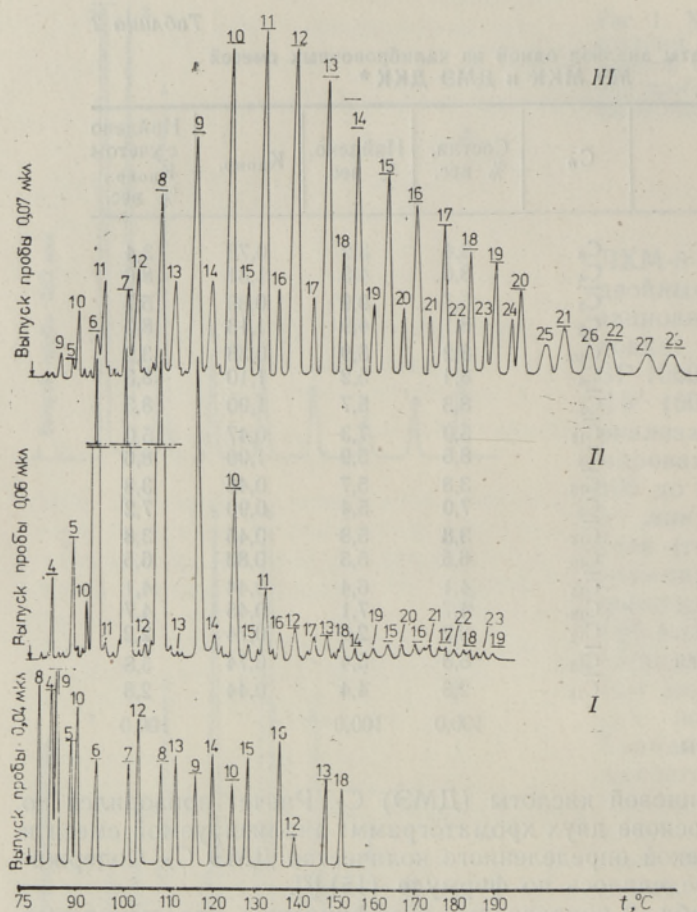


Рис. 2. Хроматограммы метиловых эфиров нелетучих с водяным паром кислот: *I* — стандартной смеси, *II* — из продуктов окисления сланца кукерсита, *III* — из продуктов окисления сланца месторождения Мандра. Цифры соответствуют числу атомов углерода в молекуле МКК (не подчеркнуты) и ДКК (подчеркнуты).

Представленная схема количественного анализа многокомпонентных смесей органических кислот, относящихся к различным гомологическим рядам, позволила исследовать состав продуктов мягкой окислительной деструкции горючих сланцев различного геологического возраста и происхождения с целью изучения структуры их ОВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Побуль Л. Я., Мянник А. О., Фомина А. С., Иконописцева О. А., Бондарь Е. Б. О принадлежности ди- и трикарбоновых кислот к исходной структуре керогена кукерсита. — Химия тв. топлива, 1974, № 3, с. 115—122.
2. Хольцхейзер Х., Бредель Г. Количественный анализ. — В кн.: Руководство по газовой хроматографии. М., 1969, с. 284—310.
3. Салусте С., Мянник А., Фомина А. Количественный анализ смесей метиловых эфиров ди- и трикарбоновых кислот. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1976, т. 25, № 3, с. 250—252.
4. Бондарь Е., Вески Р., Филимонова Н., Фомина А. Об ароматических структурах керогена диктионемового сланца. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1978, т. 27, № 3, с. 176—178.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
24/XI 1978

*Ievgenia BONDAR***ORGAANILISTE HAPETE MITMEKOMPONENDILISTE SEGUDE
KVANTITATIIVNE ANALÜÜS**

Artiklis on esitatud põlevkivi pehmel ja astmelisel oksüdeerimisel saadud orgaaniliste hapete mitmekomponendiliste segude ratsionaalne analüüsiskeem. Hapete segudes on määratud *n*-mono-, α , ω -di-, tri-, benseen- ja fenüülmonokarboksüülhapped.

*Eugenia BONDAR***QUANTITATIVE ANALYSIS OF MULTICOMPONENT MIXTURES
OF ORGANIC ACIDS**

A rational scheme of quantitative gas chromatographic analysis of multicomponent acid mixtures is proposed. The employment of this scheme permitted to investigate the composition of the acids obtained by gentle and stepwise oxidation of oil shales of different geological ages and origin. The determined acids were: unbranched monocarboxylic, α , ω -dicarboxylic, tricarboxylic, benzenecarboxylic and phenylmonocarboxylic acids.