

Э. МЯННИК, А. ФОМИНА, Ю. КАНН, О. ИКОНОПИСЦЕВА

### АНАЛИЗ СМЕСЕЙ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ, ПОЛУЧЕННЫХ ОКИСЛЕНИЕМ КЕРОГЕНА КУКЕРСИТА, МЕТОДОМ ГАЗО- ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

О перспективном методе получения дикарбонových кислот  $C_4$ — $C_{10}$ , заключающемся в окислении горючего сланца кукерсита, сообщалось уже раньше [1—3]. Смеси полученных таким способом кислот содержат в качестве примесей и другие продукты окисления неустановленного состава. Кроме того, компонентный состав смесей меняется в широких пределах в зависимости от режима окисления, способа очистки (дистилляция, перекристаллизация) и т. д. Поэтому анализ конечных продуктов представляется довольно сложной задачей.

Вопрос анализа указанных смесей в известной степени был разрешен применением распределительной хроматографии [4].

В настоящей работе впервые рассматривается возможность использования газожидкостной хроматографии для анализа смесей очищенных дикарбонových кислот, полученных окислением керогена кукерсита комбинированным окислителем — азотной кислотой и воздухом.

В литературе имеется достаточное число работ, посвященных газохроматографическому анализу различных сочетаний дикарбонových кислот. Подробный перечень этих работ приводится в монографии Г. Берчфилда и Э. Сторрс [6], а также в сообщениях [5] и [7]. Однако авторы этих работ не указывают соотношений определяемых компонентов в смесях, хотя их очень важно знать при выборе условий количественного анализа, и совершенно не приводят цифровых данных.

Поскольку дикарбонových кислоты сравнительно мало устойчивы при повышенных температурах и склонны к образованию водородных связей, признано целесообразным хроматографировать их в виде диметилowych эфиров [5]. Разделение диметилowych эфиров дикарбонových кислот проводят либо на неполярных жидких стационарных фазах (силиконовые жидкости:  $E=301$ ,  $SE=30$  и вакуумные смазки: апиэзон  $M$ , апиэзон  $L$  и др.), либо на полярных жидкостях типа полиэфиров двухатомных спиртов и дикарбонových кислот, отличающихся числом углеродных атомов в исходных мономере [6—8]. В качестве твердых носителей используют хромосорб  $W$ , целит 545 и некоторые другие марки огнеупорного кирпича.

При анализе полярных соединений, какими являются диметилowych эфиры дикарбонových кислот, особенно сильно проявляется остаточная адсорбционная активность твердого носителя (образование «хвостов» у пиков). Поэтому в процессе работы возникла необходимость в оценке

нового твердого носителя, разработанного И. Мусаевым с соавторами на основе отечественного носителя ИНЗ-600 [8].

Размер зерен твердого носителя — 0,43—0,65 мм. В качестве жидкой стационарной фазы использовался полиэтиленгликольглютарат (мол. вес 570), синтезированный по методике [9]; концентрация жидкой неподвижной фазы составляла 7% по отношению к твердому носителю. Оптимальная длина колонки, установленная в опытах с модельными смесями эфиров чистых кислот, достигала 2 м; внутренний диаметр ее — 6 мм. Давление газа-носителя (гелия) на входе в колонку было на 0,25 кг/см<sup>2</sup> выше атмосферного, на выходе — атмосферное; скорость потока газа-носителя, измеренная пузырьковым счетчиком, 120 мл/мин. Анализ проводился при температуре колонки 180°, на хроматографе GCHF-18 (фирма Willi Giede). Детектор хроматографа представляет собой двухканальный катарометр с платиновыми нитями в качестве элементов сопротивления. Продолжительность анализа до выхода эфира себаценовой кислоты — 20 мин.

Навеску дистиллята кислот в 0,2 г растворяли в диэтиловом эфире и метилировали диазометаном в эфирном растворе до прекращения выделения азота; растворитель практически полностью удаляли выпариванием, и 5—10 мл полученного раствора микрошприцем вводили в испаритель хроматографа. Типичная хроматограмма дистиллята кислот приведена на рис. 1.

Расчет анализа проводился методом внутренней нормировки по диметиловому эфиру адипиновой кислоты [6]. На основании анализа специально приготовленных смесей с различным содержанием кислот строились калибровочные кривые, выражающие зависимость отношения площади пика диметилового эфира каждой определяемой кислоты к площади пика диметилового эфира адипиновой кислоты. Сумма площадей пиков эфиров семи основных кислот, от янтарной до себаценовой включительно, скорректированных по диметиловому эфиру адипиновой кислоты, принималась за 100%, и соответственное соотношение компонентов практически соответствовало их истинному процентному содержанию. Площади пиков вычислялись как произведение высоты пика и его ширины на середине высоты. При этом было установлено, что геометрия измерительной ячейки обеспечивает пропорциональность сигнала детектора не молярному содержанию вещества в пробе

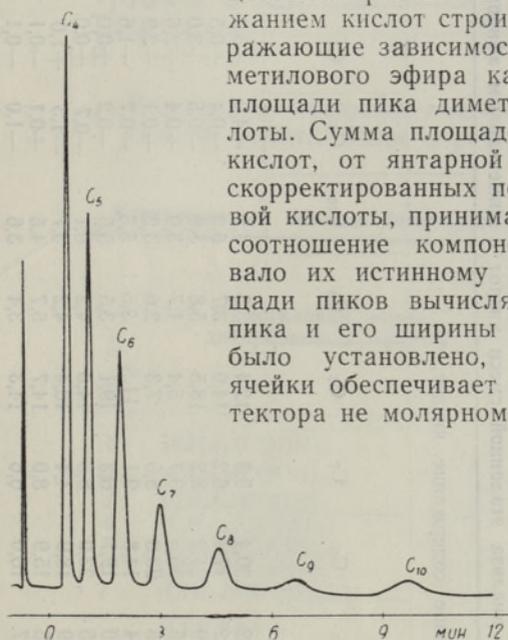


Рис. 1. Хроматограмма диметиловых эфиров дистиллята сланцевых дикарбоновых кислот.

[6], а весовому, что существенно упрощает расчет. Результаты контрольных анализов приведены в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, абсолютная ошибка определения не превышает  $\pm 3,5\%$ . Примененные твердый носитель и жидкая фаза в данных условиях могут обеспечить надежную работу колонки в течение более чем 1200 часов. К концу этого периода на хроматограммах тыл

Таблица 1

## Результаты анализа эталонных смесей кислот методом внутренней нормировки

C <sub>4</sub>	Истинное содержание, %										Абсолютная ошибка, %										
	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	
30,6	44,3	13,4	7,2	3,1	—	1,4	+2,0	+0,7	-0,7	+1,2	-0,4	—	-0,4								
4,0	7,0	55,0	2,0	27,0	1,0	4,0	+0,1	+0,6	-0,4	+1,0	-0,8	—	-0,8								
20,1	20,2	25,1	9,9	15,0	4,8	4,9	+1,5	+1,4	+1,9	+0,7	-2,4	+0,5	-2,4								
35,1	23,8	19,2	9,6	4,4	3,5	4,4	+0,7	+0,6	+0,5	-1,2	+1,1	-0,7	+1,1								
81,0	3,9	10,1	3,0	1,0	1,0	—	+0,7	-0,4	+0,0	+0,0	-0,0	-0,3	-0,0								
22,2	27,6	31,6	6,6	6,6	3,2	2,2	-3,5	+2,7	+1,5	+0,4	-0,4	+0,4	-0,4								
26,8	38,2	16,7	8,2	3,5	3,0	3,5	-1,9	+0,3	+0,8	+0,1	+0,3	-0,7	+0,3								
50,0	10,0	10,0	15,0	6,0	5,0	4,0	+2,5	+0,0	-0,1	+2,5	-1,2	-0,4	-1,2								
33,0	24,0	10,0	22,0	6,0	1,0	4,0	+2,5	-0,3	-1,1	-2,2	-0,7	+0,4	-0,7								
70,0	10,0	10,0	7,0	2,0	—	1,0	±0,0	+1,7	-0,9	-0,5	-0,2	—	-0,2								

Таблица 2

## Результаты анализа эталонной смеси кислот с диметилловым эфиром о-фталевой кислоты в качестве внутреннего стандарта

C <sub>2</sub>	Истинное содержание кислот, %										Абсолютная ошибка, %										Суммарная абсолютная ошибка	Содержание ФТЛ по отношению к левой кислоте	Сумма кислот, %					
	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>													
15,6	21,4	7,2	30,4	5,3	12,4	3,5	+4,0	+5,2	+0,9	-1,3	-0,4	-0,3	-0,3	-0,4	-0,4	-0,4	-0,4	-0,4	-0,4	-0,4	-0,4	-0,4	-0,4	-0,4	14,4	14,6		
9,9	15,4	26,2	17,4	6,2	14,9	3,7	-0,4	+0,5	+3,6	+0,0	-0,8	-0,4	-1,3	-0,5	-0,2	-0,2	-0,5	-0,2	-0,5	-0,2	-0,5	-0,2	-0,5	-0,2	-0,5	27,7	27,7	
6,3	19,3	14,9	21,2	8,2	18,5	5,8	-0,5	+3,0	+0,6	-1,4	-0,3	+0,0	-0,3	-0,5	-0,4	-0,4	-0,5	-0,4	-0,5	-0,4	-0,5	-0,4	-0,5	-0,4	-0,5	22,4	22,4	
4,8	38,4	7,5	35,5	3,7	5,4	1,7	+0,4	+2,6	+0,8	+0,7	-0,2	+0,0	-0,2	+0,0	+0,1	+0,1	+0,0	+0,1	+0,0	+0,1	+0,0	+0,1	+0,0	+0,1	+0,0	6,4	6,4	
3,1	25,0	26,5	23,8	8,5	7,3	2,6	-0,1	+2,9	-0,9	-1,0	+1,0	+0,3	-0,6	+0,4	+0,3	+0,4	+0,3	+0,4	+0,3	+0,4	+0,3	+0,4	+0,3	+0,4	+0,3	3,2	3,2	
5,2	33,0	15,4	14,8	9,1	11,5	5,5	-0,7	-1,6	-0,3	-0,8	-0,5	-0,6	-0,6	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1	10,3	10,3	
5,9	20,0	20,0	19,7	6,3	19,1	3,5	-0,2	±0,0	-0,1	-2,5	±0,0	+0,4	+0,4	-0,4	-0,3	-0,3	-0,4	-0,3	-0,4	-0,3	-0,4	-0,3	-0,4	-0,3	-0,4	16,0	16,0	
10,2	11,1	21,5	23,9	8,5	14,5	4,2	-0,7	±0,0	+0,9	-0,5	+0,9	+0,5	+0,5	-0,6	-1,1	-1,1	-0,6	-1,1	-0,6	-1,1	-0,6	-1,1	-0,6	-1,1	-0,6	17,3	17,3	
15,7	22,8	19,9	18,9	4,4	10,4	4,2	-1,5	+1,0	-0,5	-0,7	-0,4	-0,3	-0,3	-0,7	-0,5	-0,5	-0,7	-0,5	-0,7	-0,5	-0,7	-0,5	-0,7	-0,5	-0,7	16,3	16,3	
7,3	19,4	24,5	15,9	8,0	14,7	5,7	+0,1	-0,1	-0,2	-0,5	-0,3	+0,7	-0,4	+0,3	+0,3	+0,3	+0,7	-0,4	+0,3	+0,3	+0,7	-0,4	+0,3	+0,3	+0,7	14,5	14,5	
12,0	26,4	17,7	16,0	6,6	14,3	3,4	-1,0	-0,1	-0,3	-0,3	-0,2	-0,1	-0,2	-0,3	-0,3	-0,2	-0,1	-0,2	-0,3	-0,2	-0,1	-0,2	-0,3	-0,2	-0,1	-0,2	12,6	12,6

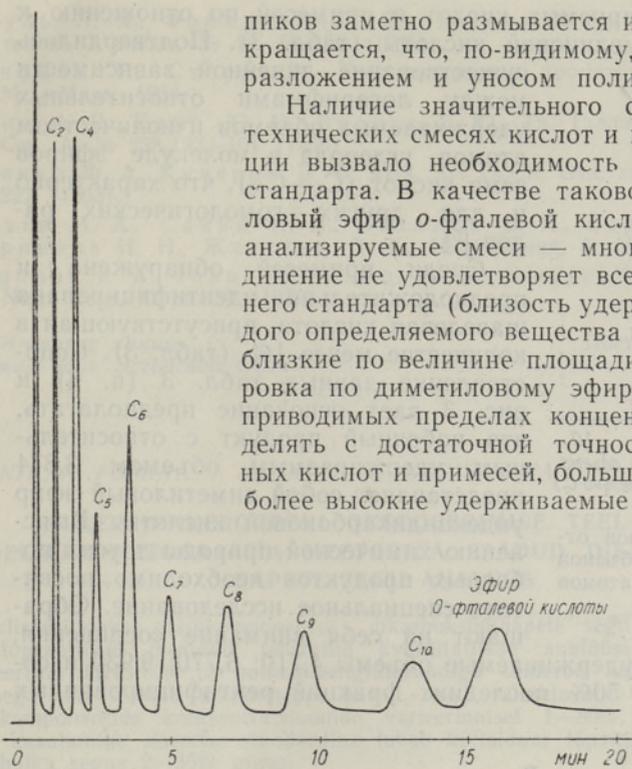


Рис. 2. Хроматограмма диметилловых эфиров эталонной смеси кислот C<sub>2</sub>—C<sub>10</sub> и о-фталевой.

Результаты анализов смесей чистых кислот приводятся в табл. 2. В ходе работы были определены удерживаемые объемы диметилло-

Таблица 3

Удерживаемые объемы диметилловых эфиров дикарбоновых кислот и примесей

№ пп.	Диметилловые эфиры дикарбоновых кислот	Удерживаемый объем	Удерживаемый объем относительно эфира пимелиновой кислоты	lg относительного удерживаемого объема
1	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (COOH) <sub>2</sub>	4,06	0,384	$\bar{1},5843$
2	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (COOH) <sub>2</sub>	5,68	0,537	$\bar{1},7299$
3	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (COOH) <sub>2</sub>	8,52	0,806	$\bar{1},9063$
4	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> (COOH) <sub>2</sub>	10,58	1,000	0,0000
5	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (COOH) <sub>2</sub>	16,24	1,538	0,1869
6	(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> (COOH) <sub>2</sub>	22,22	2,016	0,3045
7	(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> (COOH) <sub>2</sub>	30,64	2,911	0,4640
Примеси				
8	(COOCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,62	0,107	$\bar{1},2900$
9	Не идентифицирован	3,86	0,364	$\bar{1},5611$
10	То же	19,76	1,870	0,2718
11	„ „	32,86	3,110	0,4927
12	Диметилловый эфир ундекан-дикарбоновой кислоты	41,06	3,874	0,5882
13	Не идентифицирован	49,94	4,710	0,6730
14	То же	71,64	6,770	0,8306
15	„ „	104,98	9,930	0,9969

вых эфиров всех анализируемых кислот и примесей по отношению к диметиловому эфиру пимелиновой кислоты (табл. 3). Подтвердилось существование линейной зависимости между логарифмами относительных удерживаемых объемов и количеством атомов углерода в молекуле эфиров семи кислот ( $C_4$ — $C_{10}$ ), что характерно и для других гомологических рядов [5].

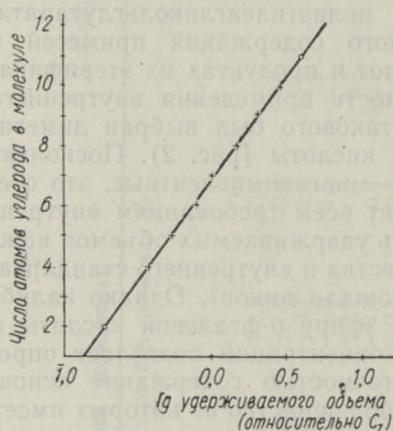


Рис. 3. Зависимость логарифмов относительных удерживаемых объемов эфиров кислот от количества атомов углерода в молекуле.

Среди примесей обнаружена и предположительно идентифицирована щавелевая кислота, присутствующая в количестве менее 1% (табл. 3). Сопоставление данных табл. 3 (п. 8) и рис. 3 дает основание предполагать, что побочный продукт с относительным удерживаемым объемом 3,874 представляет собой диметиловый эфир ундекандикарбоновой кислоты. Выяснению химической природы других побочных продуктов необходимо посвятить специальное исследование. Обращают на себя внимание соединения,

имеющие относительные удерживаемые объемы 4,710; 6,770; 9,930 и составляющие в сумме до 50% последних фракций ректифицированных эфиров кислот.

### Выводы

1. Разработана методика газохроматографического анализа сравнительно сложной смеси кислот, получаемых окислением керогена кукурсита, в виде их диметиловых эфиров на стационарных фазах: модифицированный ИНЗ-600 и полиэтиленгликольглютарат.
2. Примененные твердый и жидкий носители обеспечивают достаточную четкость разделения в течение более чем 1200 часов.
3. Установлена возможность использования для анализа смесей кислот диметилового эфира *o*-фталевой кислоты в качестве внутреннего стандарта.
4. В продуктах этерификации технических смесей кислот качественно обнаружен и охарактеризован величиной удерживаемого объема ряд побочных соединений, из них предположительно идентифицированы щавелевая и ундекандикарбоновая кислоты.
5. Количественный анализ методом газо-жидкостной хроматографии может быть рекомендован как для исследовательских целей, так и для заводских анализов смесей насыщенных дикарбоновых кислот, получаемых в производстве индивидуальных кислот.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Дегтерева З. А., Фомина А. С., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, 8, № 2, 122 (1959).
2. Бюлл. Горючие сланцы ГНТК СМ ЭССР, № 2, 13 (1961).
3. Фомина А. С., Побуль Л. Я., Дегтерева З. А., Природа керогена прибалтийского горючего сланца кукурсита и его химические сырьевые качества. Таллин, 1965.

4. Побуль Л. Я., Фомина А. С., Дегтерева З. А., Химия и технология топлив и масел, № 10, 55—59 (1961).
5. Берчфилд Г., Сторрс Э., Газо-жидкостная хроматография в биохимии. М., «Мир», 1964.
6. Аарна А. Я., Канн Ю. М., Виркус А. Ю., Тр. Таллинск. политехн. ин-та. Сер. А, № 238, 93—101 (1966).
7. Руденко Ф. А., Кучеров В. Ф., Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, № 2, 220—227 (1963).
8. Мусаев И. А., Санин П. И., Пахомов В. П., Березкин В. Г., Ба-ринова Н. Н., Жестков Д. К., Нефтехимия, 6, № 1, 131—137 (1966).
9. Farquhar I. W., Insull J. W., Rosen P., Steffel W., Ahrens E. H., Nutr. Revs., 17, 1—30 (1959).

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
20/XI 1967

E. MÄNNIK, A. FOMINA, J. KANN, O. IKONOPISTSEVA

### KUKERSIIDIKEROGEENI OKSÜDEERIMISE TEEL GAASI- VEDELIKKROMATOGRAAFIA MEETODIGA SAADUD DIKARBONAATSETE HAPETE SEGU ANALÜÜS

Artiklis esitatakse paljukomponentse dikarboksüülhapete segu  $C_4$ — $C_{10}$  gaasi-vedelikkromatograafilisel meetodil teostatud kvantitatiivse analüüsi tulemusi. Kasutati modifitseeritud ИНЗ-600 ja polüetüleenglutaraadiga täidetud kolonni. Sisemise normeerimisega, mis teostati adipiinhappe baasil, saadi rahuldavaid tulemusi segus sisalduvate komponentide kontsentratsioonide varieerumisel 1—80%. *o*-ftaalhappe dimeetülestri kasutamine sisemise standardina lubab küllaldase täpsusega määrata komponentide hulka segus 2—35% piires.

Põlevkivikerogeeni oksüdeerimisel saadud hapete segus leiti terve rida komponente, mis on nähtavasti suurema molekulkaaluga kui sebatsiinhape (leitud dimeetüleestrite rektifitseerimisel saadud kõrge keemistemperatuuriga fraktsioonidest). Suhteliste väljumismahutudega määrati oblik- ja undekaandikarboksüülhape.

E. MÄNNIK, A. FOMINA, J. KANN, O. IKONOPISTSEVA

### ANALYSIS OF MIXTURES OF DICARBOXYLIC ACIDS OBTAINED AT THE OXIDATION OF KUKERSITE KEROGEN BY THE METHOD OF GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY

The authors present the results of a quantitative analysis of the mixture of many-component dicarboxylic acids  $C_4$ — $C_{10}$ , obtained by the method of gas-liquid chromatography. The column used was filled with modified ИНЗ-600 and polyethyleneglutarate. By interior norming on the basis of adipinic acid, satisfactory results were obtained at the variation of concentrations of components contained in the mixture in amounts from 1 to 80 per cent. The application of *o*-phthalic acid dimethylester as an interior standard allows to determine with sufficient accuracy the amounts of components in the mixture within the range of 2—35 per cent.

In the mixture of acids obtained at the oxidation of kukersite kerogen, a number of components were found, which are evidently of a greater molecular weight than sebacic acid (found in fractions having a high boiling temperature at the rectification of dimethylesters). Relative retention volumes of oxalic acid and undecane dicarboxylic acid were determined.