

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED, 25. KÕIDE
KEEMIA * GEOLOGIA. 1976, Nr. 3

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 25
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1976, № 3

УДК 547.461; 547.463.1/2

Сайма САЛУСТЕ, А. МЯННИК, А. ФОМИНА

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ СМЕСЕЙ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ДИ- И ТРИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Saima SALUSTE, A. MÄNNIK, A. FOMINA. DI- JA TRIKARBOKSÜÜLHAPETE METÜOLESTRITE
SEGUDE KVANTITATIIVNE ANALÜÜS

Saima SALUSTE, A. MÄNNIK, A. FOMINA. EINE QUANTITATIVE ANALYSE DER GEMISCHE
VON METHYLESTERN DER DI- UND TRIKARBOKSYLSAUREN

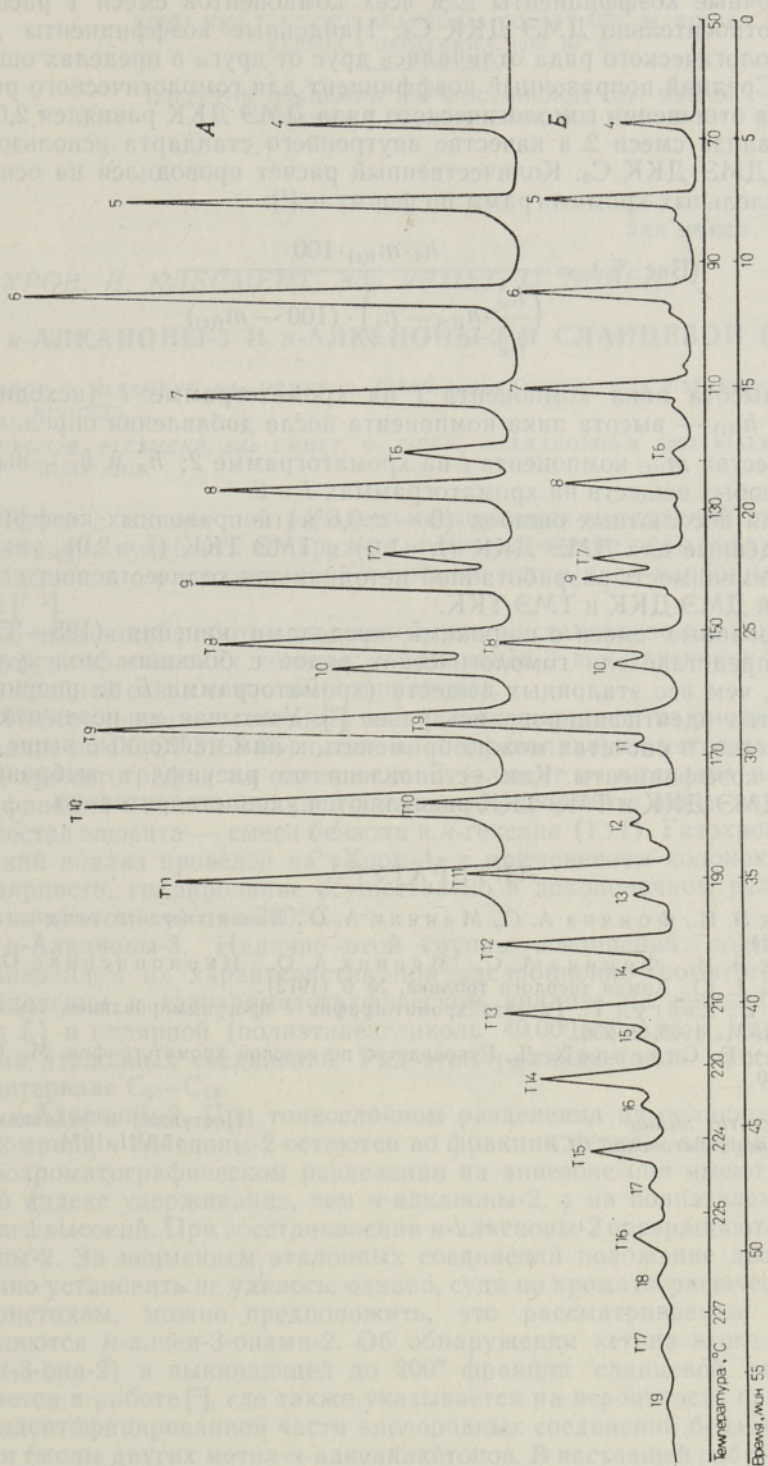
Продукты окисления керогена кукурсита представляют собой смесь карбоновых кислот нескольких гомологических рядов, содержащих значительные количества примесей, не поддающихся газохроматографическому определению [1, 2].

Ранее доказано, что основными компонентами дистиллятов метилированных продуктов окисления являются диметилловые эфиры дикарбоновых кислот (ДМЭ ДКК) и триметилловые эфиры трикарбоновых кислот (ТМЭ ТКК) [2].

Целью настоящей работы была разработка методики анализа смесей ДМЭ ДКК и ТМЭ ТКК с широкими пределами кипения, пригодной для анализа продуктов окисления как азотной кислотой, так и щелочным перманганатом калия, которая необходима с точки зрения теоретических исследований (изучения химической структуры керогена кукурсита), а также практических анализов продуктов окисления керогена кукурсита для промышленного использования. Условия анализа определялись на основе хроматографирования эталонных смесей. ДМЭ ДКК гомологического ряда C_4-C_{10} синтезировались из соответствующих дикарбоновых кислот, ТМЭ ТКК C_6-C_{11} выделялись из продуктов окисления керогена кукурсита методом препаративной газовой хроматографии [2]. Чистота эталонных веществ составляла не менее 98—99%, содержание их в составленных смесях было практически близко к анализируемому. Продукты окисления были предварительно метилированы диазометаном.

Анализ проводился на хроматографе «Хром-2», снабженном нестандартным устройством для программирования температуры и пламенно-ионизационным детектором. Применялась колонка (80 см, \varnothing 0,3 см) с 3,8% апиезона *L* и 1,1% полиэтиленгликольдистеарата на хромосорбе *W* (размер частиц 60—80 меш.). Температура колонки программировалась от 50 до 220 °С со скоростью 4° в минуту. Скорость потока газа-носителя (гелия) в начале программы составляла 60 мл/мин, давление до программирования — 0,5 атм, скорость водорода — 40 мл/мин, количество вводимой пробы — 0,15 мкл. Для точной дозировки пробы после ее прохождения через испаритель использовался делитель потока газа-носителя. Соотношение потоков газа-носителя через делитель и колонку составляло 1 : 2.

Расчеты для количественного анализа проводились по высотам пиков [3]. Условия анализа определялись на базе двух эталонных смесей.



Хроматограммы эталонной (А) и анализируемой (Б) смесей ДМЭ ДКК и ТМЭ ТКК. Эталонная смесь 2 содержит ДМЭ ДКК C_4 — 4,0, C_5 — 7,1, C_6 — 8,5, C_7 — 6,0, C_8 — 5,3, C_9 — 5,3, C_{10} — 3,2%; ТМЭ ТКК C_6 — 3,7, C_7 — 4,7, C_8 — 10,1, C_9 — 14,9, C_{10} — 15,1, C_{11} — 12,2%.

Номер пика соответствует числу атомов углерода в молекуле метилового эфира кислоты, ТМЭ ТКК отмечены буквой Т.

Поправочные коэффициенты для всех компонентов смеси 1 рассчитывались относительно ДМЭ ДКК С₈. Найденные коэффициенты для одного гомологического ряда отличались друг от друга в пределах ошибки опыта. Средний поправочный коэффициент для гомологического ряда ТМЭ ТКК в отношении гомологического ряда ДМЭ ДКК равнялся 2,0.

Для анализа смеси 2 в качестве внутреннего стандарта использовалось 3,9% ДМЭ ДКК С₈. Количественный расчет проводился на основе двух параллельных хроматограмм по формуле [4]:

$$(\text{Вес. \%})_i = \frac{h_i \cdot m_{i(z)} \cdot 100}{\left(\frac{h_x^1}{h_x^2} \cdot h_{i(z)} - h_i\right) \cdot (100 - m_{i(z)})}$$

где h_i — высота пика компонента i на хроматограмме 1 (исходного вещества); $h_{i(z)}$ — высота пика компонента после добавления определенного количества $m_{i(z)}$ компонента i на хроматограмме 2; h_x^1 и h_x^2 — высоты пиков любых веществ на хроматограммах 1 и 2.

Значения абсолютных ошибок ($0 - \pm 0,6\%$) поправочных коэффициентов, найденные для ДМЭ ДКК ($f_i = 1,0$) и ТМЭ ТКК ($f_i = 2,0$), указывают на применимость разработанной методики для количественного анализа смесей ДМЭ ДКК и ТМЭ ТКК.

Исследованные смеси с широкими пределами кипения (195—350°) содержат представители гомологических рядов с большим молекулярным весом, чем вес эталонных веществ (хроматограмма Б на рисунке). Эти вещества идентифицировались ранее [2]. Учитывая их незначительное количество, в расчетах можно применять к ним найденные выше поправочные коэффициенты. Как установлено по рисунку, в выбранных условиях ДМЭ ДКК и ТМЭ ТКК разделяются удовлетворительно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мянник Э. И., Фомина А. С., Мянник А. О., Химия твердого топлива, № 4 (1971).
2. Мянник Э. И., Фомина А. С., Мянник А. О., Иконописцева О. А., Эрм А. Ю., Химия твердого топлива, № 6 (1972).
3. Харрис В., Хэбгуд Г., Газовая хроматография с программированием температуры, М., 1968, с. 236.
4. Лейбниц Е., Струппе Х. Д., Руководство по газовой хроматографии, М., 1969, с. 300.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
5/VII 1974