

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СПИРТОВ И КИСЛОТ ЖИРНОГО РЯДА

С. И. СМОЛЬЯНИНОВ, А. В. КРАВЦОВ, И. В. ГОНЧАРОВ

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

Одним из возможных способов получения жирных спиртов может быть предложенный Кельбелем с сотрудниками [1] синтез из окиси углерода и водяного пара. Продукт синтеза представляет собой сложную смесь углеводов и кислородсодержащих соединений. Весьма заманчиво подобрать такие условия ведения процесса, чтобы направить синтез в сторону образования преимущественно кислородсодержащих соединений.

Для количественной оценки влияния внешних условий необходима быстрая и довольно точная методика анализа продукта реакции. Этим требованиям удовлетворяет метод газовой хроматографии.

Газохроматографический анализ углеводов не представляет особой трудности и может быть выполнен по одной из многих описанных в литературе методик [2, 3]. Хроматографирование кислот и спиртов является гораздо более сложной задачей, и поэтому целью данного исследования явилась разработка методики хроматографического анализа жирных спиртов и кислот.

Трудность разделения кислот и спиртов обусловлена высокой склонностью их к образованию водородных связей с твердым носителем. По этой причине на хроматограмме пики получаются несимметричными и размытыми. Для уменьшения эффекта «хвостообразования» применяется полярная жидкая фаза и кислотная добавка.

Работа выполнялась на универсальном газовом хроматографе «Хром-2», снабженном пламенно-ионизационным детектором.

Кроме фаз, описанных в литературе (твин-80 [8], карбовакс 20 М [5], полиэтилен-гликоль адипинат [6]), были опробованы вещества, ранее не применявшиеся для этой цели, такие как сливочное масло и полиэфир альдегидокислоты и глицерина.

Лучшие результаты были получены при использовании сливочного масла в качестве жидкой фазы нанесенного на целит-545 в количестве 1,6 % от веса носителя. Кислотной добавкой служила адипиновая кислота в количестве 0,8 % к весу носителя.

Подбор условий разделения проводился на искусственных смесях спиртов и кислот. Найти условия, при которых было бы возможным разделение смеси спиртов C_1 — C_9 с интервалом температур 64—230°C, оказалось невозможно, потому анализ проводился при двух температурах.

На насадочной колонке длиной 160 см и внутренним диаметром 6 мм при температуре 140°C и давлении газа-носителя 0,88 кг/см² было достиг-

нуто удовлетворительное разделение спиртов C_4 — C_9 . Низшие спирты C_1 — C_3 выходили одним пиком. Их разделение проводилось на капиллярной колонке длиной 50 м и внутренним диаметром 0,2 мм при температуре 110°C, давлении 0,92 кг/см² и расходе 0,12 л/мин. Кислоты C_2 — C_7 были разделены на насадочной колонке при температуре 140°C и давлении газа-носителя 0,84 кг/см².

Количественный расчет хроматограмм проводился по методу внутренней нормализации. Пересчет концентрации спиртов, анализировавшихся на капиллярной колонке, проводился по предложенной нами зависимости

$$P_i = P_6 \frac{h_i \cdot l_i \cdot K_i}{h_6 \cdot l_6 \cdot K_6} \cdot 100,$$

где P_i — концентрация компонента на капиллярной колонке;
 h_i, l_i, K_i — его высота, расстояние удерживания и калибровочный коэффициент;

$h_6 \cdot l_6 \cdot K_6$ — высота, расстояние удерживания и калибровочный коэффициент для бутилового спирта, полученные на капиллярной колонке;

P_6 — концентрация бутанола, полученная на насадочной колонке.

Анализ смесей с известной концентрацией подтвердил правильность применения предложенной зависимости.

Итак, на основе проделанной работы можно сделать следующие выводы.

1. Найдена новая жидкая фаза для разделения жирных кислот и спиртов, и подобрано ее соотношение с твердым носителем и кислотной добавкой.

2. Определены условия анализа.

3. Предложена зависимость, позволяющая проводить количественный расчет хроматограмм методом внутренней нормализации при многоступенчатой схеме анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Kölbl und E. Vorwerk, Brennstoff Chemie 38, 4283, 1957
2. K. Brenner, V. Coates, Nature, 181, 1401, 1958
3. M. Nelson, W. Hines, Anal. Chem., 32, 110, 1960
4. E. M. Emery, W. Koerner, Anal. Chem., 35, 647, 1963
5. R. Baker, I. Chromatogr, 4, 418, 1966. (Цит. по РЖХим. 14 Г 181, 1967)
6. А. К. Арлеву, I. Chromatogr. 5, 211, 1967 (Цит. по РЖХим. 22 Г 168, 1968)