

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 Кельбслем с сотрудниками [1] синтез из окиси углерода и водяного пара. Продукт синтеза представляет собой сложную смесь углеводородов 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 углеводородов 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 «хвостобразования» 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)