

ОРИГИНАЛЬНЫЕ
СТАТЬИ

УДК 543.061

**ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ
ВОДОРАСТВОРИМЫХ СУЛЬФОКИСЛОТ,
ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ КИСЛЫХ ГУДРОНОВ**

© 2020 г. Е. В. Жебряков^{а, *}, А. Д. Зорин^а, В. Ф. Занозина^а, Е. А. Гущина^б

^аНациональный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
просп. Гагарина, 23, корп. 5, ГСП-43, Нижний Новгород, 603950 Россия

^бНижегородская государственная сельскохозяйственная академия
просп. Гагарина, 97, Нижний Новгород, 603107 Россия

*e-mail: gebrg@mail.ru

Поступила в редакцию 20.08.2018 г.

После доработки 14.11.2018 г.

Принята к публикации 13.03.2019 г.

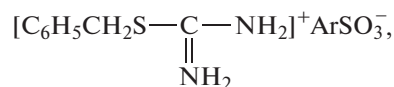
Определена природа водорастворимых сульфокислот в кислых гудронах, взятых из двух прудов хранения: на 21 км федеральной трассы М-7 Московского шоссе (Нижний Новгород) и Козинского лесничества Балахнинского района Нижегородской области. Водорастворимые соединения экстрагировали из кислого гудрона водой, серную кислоту из кислой воды осаждали в виде сульфата бария, осадок сульфата бария отделяли фильтрованием, фильтрат нейтрализовали карбонатом натрия и упаривали до сухого остатка. Сухой остаток обрабатывали пентахлоридом фосфора для перевода солей сульфокислот в летучие хлориды, которые определяли хромато-масс-спектрометрическим методом.

Ключевые слова: хромато-масс-спектрометрия, кислый гудрон, сульфокислоты.

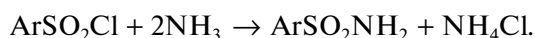
DOI: 10.31857/S0044450219110124

Переработка прудовых кислых гудронов в продукты, пригодные для использования в народном хозяйстве, возможна лишь после предварительной специальной подготовки. Она заключается в снижении прежде всего содержания серной кислоты как наиболее коррозионно-активного компонента кислого гудрона. Эта задача решается за счет многократной обработки кислого гудрона водой. При экстракции в водную фазу одновременно с серной кислотой переходят и растворимые сульфокислоты, которые также являются сильными кислотами. Определение концентрации серной кислоты в гудроне не представляет сложности, однако определение качественного и количественного состава сульфокислот – непростая задача.

Для идентификации сульфокислот применяют несколько методов. Используют тонкослойную хроматографию с применением свидетелей сульфокислот с известной химической природой. Другой способ основан на получении солей сульфокислот с органическими основаниями, обладающими характерными температурами плавления. Чаще всего получают бензилтиурониевые соли



а также соли триэтиламина, морфолина, *n*-толуидина и др. Более сложным, но надежным методом является перевод сульфокислот в сульфамиды через промежуточную стадию образования сульфохлоридов:



Арилсульфохлориды реагируют с аммиаком и аминами легко уже в водном растворе. Арилсульфохлориды по сравнению с хлорангидридами карбоновых кислот более устойчивы и труднее гидролизуются водой. В сульфокислотах содержание серы определяют путем “мокрого сжигания” или по методу Кариуса [1].

Имеется ряд работ [2–9], посвященных применению газожидкостной хроматографии для определения сульфокислот ароматического ряда и их производных. В работе [2] изомерные сульфокислоты путем ряда химических превращений переводили в летучие сульфохлориды, которые затем хроматографировали. Позднее [10] эти же авторы

предложили использовать в хроматографическом анализе летучие формы сульфохлоридов вместо сульфотридов. В этом варианте существенно сокращалась продолжительность анализа. Этот способ пробоподготовки был взят нами за основу.

Поскольку кислый гудрон является многокомпонентной системой, в которой наряду с сульфокислотами присутствуют серная кислота и большое количество парафиновых, ароматических, нафтеновых, полициклических углеводородов, определение качественного и количественного состава сульфокислот является сложной задачей. Решить ее только методом хроматографии невозможно из-за сложной идентификации пиков на хроматограмме. Преимущества хромато-масс-спектрометрического метода, сочетающего капиллярную хроматографию с масс-спектрометрическим детектированием при соответствующей подготовке пробы к анализу, позволяет надежно определить весь класс сульфокислот, поступающих в водную фазу при экстракции из кислого гудрона. Никакой другой метод не решает эту задачу с такими высокими селективностью и чувствительностью определения.

Цель настоящей работы – разработка методики определения водорастворимых сульфокислот в прудовом кислом гудроне. Методика основана на извлечении серной кислоты и растворимых сульфокислот из кислого гудрона в водную фазу, осаждении серной кислоты в виде BaSO_4 и определения в фильтрате после упаривания и добавления PCl_5 летучих хлоридов сульфокислот хромато-масс-спектрометрическим методом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка проб кислого гудрона к хромато-масс-спектрометрическому анализу. Навеску прудового кислого гудрона массой 100 г помещали в химический стакан емк. 500 мл и на песчаной бане нагревали до 60–70°C. Одновременно в другом сосуде нагревали 250 мл дистиллированной воды до той же температуры. К кислому гудрону добавляли воду, и взвесь перемешивали механической мешалкой. Поскольку плотность исходного кислого гудрона >1 , по мере перехода кислот и других водорастворимых соединений в водную фазу органическая часть кислого гудрона всплывала вверх. Всплывший органический слой отделяли от водного. Водную фазу фильтровали через бумажный фильтр “синяя лента” для удаления механических примесей и вязких остатков кислого гудрона и использовали для определения содержания серной кислоты и сульфокислот.

Определение серной кислоты в водной вытяжке из кислого гудрона. Часть фильтрата (50 г) помещали в термостойкий стакан, нагревали до кипения и быстро прибавляли 25 мл горячего 10%-но-

го раствора BaCl_2 . Стакан с содержимым выдерживали около 1 ч при комнатной температуре. За это время завершалось формирование кристаллов сульфата бария. Для улучшения растворимости в воде бариевых солей сульфокислот в раствор добавляли хлорид аммония. Осадок BaSO_4 отфильтровывали, промывали водой до полного удаления хлорид-ионов. Фильтр с осадком высушивали. Затем осадок промывали смесью этанол–бензол (1 : 4, по объему) для удаления сульфокислот из осадка сульфата бария. Далее осадок снова промывали водой, сушили и переносили вместе с фильтром в кварцевый стаканчик. Последний помещали в муфельную печь и прокаливали при 700°C до постоянной массы. По количеству полученного сульфата бария рассчитывали содержание серной кислоты в исходном образце кислого гудрона.

Выделение сульфокислот из водной вытяжки в форме, пригодной для масс-спектрометрического анализа. Фильтрат (20 мл) переносили в мерную колбу емк. 250 мл, добавляли Na_2CO_3 до нейтральной реакции (рН раствора контролировали с помощью индикаторной бумаги) и упаривали досуха продуванием воздуха через колбу:



К смеси сухих солей сульфокислот добавляли 6 г PCl_5 . Полученную массу переносили в колбу, снабженную обратным холодильником. Колбу помещали на песчаную баню и нагревали до 105–110°C. О превращении сульфокислот в сульфохлориды судили по образованию оксотрихлорида фосфора (температура кипения 107.2°C), который стекал по стенкам обратного холодильника:



При добавлении в колбу холодной воды с температурой, близкой к температуре таяния льда, хлориды фосфора разлагались. При этом сульфохлориды выделялись в виде слоя тяжелого масла. Водную массу отделяли от органического слоя и отбрасывали. При этом происходила очистка сульфохлоридов от неорганических примесей, в основном от неорганических кислот. В колбу с органической массой приливали 5 мл тетрахлорида углерода, содержимое колбы тщательно перемешивали. Полученный экстракт сульфохлоридов в CCl_4 использовали для хромато-масс-спектрометрического анализа.

Условия хромато-масс-спектрометрического анализа. Определение выполняли на хромато-масс-спектрометре Trace GC Ultra/DSQII. Пробу объемом 1 мкл, представляющую собой раствор сульфохлоридов в тетрагидрофуране, вводили шприцем в дозатор хромато-масс-спектрометра, нагретый до 250°C. Анализируемую смесь разделяли на капиллярной колонке TR 5 MS длиной 30 м

и диаметром 0.25 мм. Расход газа-носителя (гелий марки М 60) 1.2 мл/мин. Температуру в разделительной колонке изменяли по программе: 50°C в течение 5 мин, нагрев от 60 до 300°C со скоростью 20 град/мин. Для ионизации молекул использовали электроны с энергией 70–100 эВ.

По масс-спектрам, соответствующим хроматографическим пикам, идентифицировали компоненты образца с помощью электронной библиотеки масс-спектров NIST 2005. Содержание компонентов в образце определяли по площадям пиков.

Проанализированы образцы кислых гудронов из двух мест хранения: из пруда, расположенного на 21 км вдоль трассы М-7 Нижний Новгород–Москва, и из пруда в Козинском лесничестве Балахнинского района Нижегородской области.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основной производитель кислых гудронов в Нижегородской области – опытно-промышленный нефтемазозавод имени 26 Бакинских комиссаров – давно обанкротился, а пруды с кислыми гудронами (~250–300 тыс. тонн) остались бесхозными. На заводе получали в основном три типа кислых гудронов [11]. Первый тип (две трети гудронов) – это так называемые “водорастворимые кислые гудроны”, образующиеся при обработке олеумом керосиновых фракций из Балаханской и Анастасьевской нефтей. Эти гудроны производили в течение длительного времени в объеме ~10 тыс. тонн в год. Второй тип гудронов получали при обработке масляных фракций конц. H₂SO₄. Эти гудроны производили в объеме ~2.5 тыс. Третий тип гудронов получали при глубокой очистке тяжелых масляных дистиллятов 95–98%-ной H₂SO₄. На их долю приходилось ~1.5 тыс. тонн в год. Кислые гудроны первых двух типов – подвижные жидкости, третьего типа – малоподвижные густые массы. В пруд на 21 км автотрассы Нижний Новгород–Москва за период с 1957 по 1963 гг. слито почти 50 тыс. тонн кислых гудронов. В прудах (10 отдельных копаней) в Козинском лесничестве Балахнинского района за период с 1964 по 1991 гг. включительно накоплено ~220–250 тыс. тонн кислых гудронов.

Ароматические углеводороды легко сульфурются. Скорость сульфирования бензольного кольца возрастает с увеличением числа метильных групп, а также с увеличением числа колец в молекуле углеводорода (табл. 1) [12]. Показано [13], что изменение скорости реакции сульфирования 100%-ной H₂SO₄ в растворе нитробензола обусловлено главным образом природой заместителей. Легкость реакции сульфирования различных углеводородов также зависит от концентрации

Таблица 1. Характеристики реакции сульфирования ароматических углеводородов

Углеводород	$k \times 10^6$ (40°C)	E_a , кДж/моль
Бензол	15.5	31.40
Толуол	78.7	28.05
<i>m</i> -Ксилол	116.7	26.80
Нафталин	141.3	25.54

Примечание: k – константа скорости, E_a – энергия активации.

кислоты, используемой для сульфирования. Эта концентрация различна для каждого углеводорода. Ниже приведены оптимальные концентрации серной кислоты для сульфирования бензола и нафталина [12]:

Углеводород	Бензол	Нафталин
c (H ₂ SO ₄), мас. %	78.4	63.7

Изомеры углеводородов заметно отличаются по легкости сульфирования. *n*-Ксилол значительно труднее вступает в реакцию с серной кислотой, чем *m*- и *o*-ксилолы; *m*-изомер сульфурится наиболее легко. Из гомологов бензола скорость сульфирования возрастает в ряду бензол < толуол < *o*- и *n*-ксилолы.

Разработана методика определения водорастворимых сульфокислот в прудовых кислых гудронах, основанная на извлечении их в водную фазу, осаждении серной кислоты хлоридом бария, переводе аналитов в летучие хлориды сульфокислот с помощью пентахлорида фосфора и последующем хромато-масс-спектрометрическом определении содержания сульфокислот. В основе пробоподготовки лежала методика [10].

Результаты анализа проб сульфохлоридов, полученных из кислого гудрона, хранящегося в копане на 21 км федеральной трассы М-7 Московского шоссе Нижнего Новгорода, приведены на рис. 1 и в табл. 2. Пики с временами удерживания 1.79 и 2.37 мин соответствуют тетрахлориду углерода и тетрахлориду кремния соответственно. Из табл. 2 видно, что среди сульфохлоридов есть производные бензола и нафталина. Соотношение между этими группами веществ близко к 1 : 1. В первой группе преобладают метильные производные бензолсульфохлоридов, далее идут изомеры толуолсульфохлоридов и завершают эту группу ксилолсульфохлориды. Вторая группа содержит метильные производные нафталинсульфохлорида. Общее содержание водорастворимых сульфокислот в водных вытяжках из кислых гудронов не превышает 2.1% [14]. При довольно малом общем содержании сульфокислот наблюдается заметное разнообразие химической природы этих соединений.

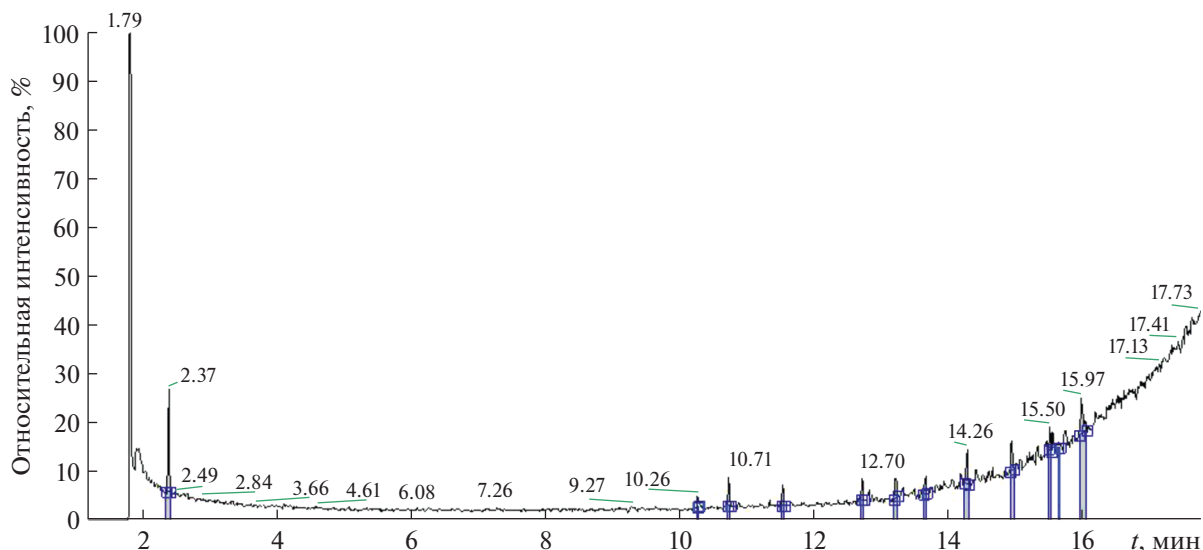


Рис. 1. Масс-хроматограмма по полному ионному току экстракта сульфохлоридов, полученных из кислого гудрона с 21 км федеральной трассы М-7 Московского шоссе.

При обработке хромато-масс-спектрограммы пробы сульфохлоридов, выделенных их кислого гудрона из прудов Козинского лесничества, наблюдается иная картина (табл. 3). Видно, что в исследуемой пробе присутствуют в основном метильные производные нафталинового ряда. Имеются в небольшом количестве метильные производные бензолсульфохлоридов. Общее содержание сульфокислот в водной вытяжке из кислого гудрона Козинского лесничества составило 8.9% [14].

В целом сульфокислоты кислого гудрона из Козинского лесничества обогащены метильными производными нафталина и бензола. Различие в составах сульфокислот, содержащихся в кислых гудронах, хранящихся в разных прудах, обусловлено разной природой исходных веществ, подвергавшихся очистке сульфированием серной кислотой, а состав этих продуктов в конечном итоге зависит от состава исходной нефти.

В разработанной методике впервые использован хромато-масс-спектрометрический метод де-

Таблица 2. Результаты определения растворимых в воде сульфокислот, извлеченных из кислого гудрона (образец взят из копани на 21 км федеральной трассы М-7 Московского шоссе)

Определяемый компонент	Время удерживания, мин	Содержание, отн. %
<i>o</i> -Толуолсульфохлорид	10.26	2.8
<i>n</i> -Толуолсульфохлорид	10.71	11.7
Ксилолсульфохлорид	11.52	6.6
Триметилбензолсульфохлорид	12.7	6.5
Триметилбензолсульфохлорид	13.2	9.1
Бифенилхлорид	13.65	6.1
Тетраметилбензолсульфохлорид	14.26	14.3
Метилнафталинсульфохлорид	14.92	12.0
Метилнафталинсульфохлорид	15.5	8.6
Диметилнафталинсульфохлорид	15.97	22.3

Таблица 3. Сульфохлориды, полученные из кислого гудрона из прудов Козинского лесничества

Определяемый компонент	Время удерживания компонента, мин	Содержание, отн. %
Диметилнафталин	13.73	0.19
Мезитиленсульфонилхлорид	15.43	1.18
Тетраметилбензолсульфохлорид	15.91	1.85
Хлорсодержащие ароматические соединения	16.86	2.78
Диметилэтилбензолсульфохлорид	16.94	4.83
Нафталинсульфохлорид/(α)	17.08	3.25
Хлорсодержащие ароматические соединения	17.31	2.17
Метилнафталинсульфохлорид	17.59	8.17
Метилнафталинсульфохлорид	17.72	2.54
Метилнафталинсульфохлорид	17.88	3.83
Хлорсодержащие ароматические соединения	17.99	5.54
Диметилнафталинсульфохлорид	18.12	6.78
Метилнафталинсульфохлорид	18.17	6.95
Хлорсодержащие ароматические соединения	18.4	3.33
Диметилнафталинсульфохлорид	18.53	5.09
Диметилнафталинсульфохлорид	18.64	15.97
Диметилнафталинсульфохлорид	18.71	2.9
Диметилнафталинсульфохлорид	18.85	5.84
Триметилнафталинсульфохлорид	18.93	5.15
Триметилнафталинсульфохлорид	19.03	2.7
Триметилнафталинсульфохлорид	19.36	3.78
Хлорсодержащие ароматические соединения	19.54	1.72
Хлорсодержащие ароматические соединения	19.91	1.34
Хлорсодержащие ароматические соединения	20.23	2.12

тектирования сульфохлоридов в подготовленных пробах кислого гудрона. Применение хромато-масс-спектрометрического метода позволило определить природу и содержание сульфокислот в разных типах прудовых кислых гудронах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Эфрос Л.С., Квитко И.Я.* Химия и технология ароматических соединений в задачах и упражнениях. М.: Химия, 1971. С. 81.
2. *Спрысков А.А., Козлов И.А.* Количественное определение изомерных сульфокислот и их производных при помощи газожидкостной хроматографии // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1968. Т. 11. № 7. С. 785.
3. *Спрысков А.А., Качурин О.И.* Изучение реакции сульфирования. XLVIII. Количественное определение изомерных хлорбензолсульфокислот // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1958. № 1. С. 97.
4. *Parsons J.S.* Analysis of sulfonic acids by forming sulfonyl fluoride derivatives // J. Gas Chromatogr. 1967. V. 5. № 5. P. 254.
5. *Himes J.B., Dowbak I.J.* The quantitative determination of toluenesulfonic acid isomers // J. Gas Chromatogr. 1965. V. 3. № 6. P. 194.
6. *Liliedahl H.* Gas Chromatographic determination of the isomeric distribution in industrial samples of *o*- and *p*-toluenesulfonamide // J. Gas Chromatogr. 1965. V. 3. № 8. P. 263.
7. *Pfrunner-Libraire M., Stahl A.* Sur la separation des amines à l'état de parachlorobenzènesulfonamides par chromatographie en phase gazeuse // Bull. Soc Chim. France. 1968. № 9. P. 3891.
8. *Rieche A., Naumann E.* Über die Pyrolyse von Sulfochloriden // J. Prakt. Chem. 1959. Bd. 9. № 3–4. S. 108.
9. *Спрысков А.А.* Изучение реакции сульфирования. XLIX. Определение изомерных толуолсульфокислот в их смеси // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1958. № 6. С. 42.

10. *Козлов В.А., Спрысков А.А.* Хроматографический анализ смесей изомерных толуолсульфонокислот в виде сульфохлоридов как летучих форм // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1970. Т. 13. № 12. С. 1752.
11. *Жебряков Е.В., Зорин А.Д., Занозина В.Ф., Федосеева Е.Н., Гущина Е.А.* Экологические и технологические аспекты переработки кислых гудронов // Проблемы региональной экологии. 2013. № 2. С. 163.
12. Химия углеводородов нефти. Т. 1 / Под ред. Брукса Б.Т., Бурда С.Е., Куртца С.С., Шмерлинга Л. М.: ГНТИ нефтяной и горно-топливной литературы, 1958. С. 524.
13. *Stubbs F.J., Williams C.D., Hinshelwood C.N.* The kinetics of aromatic sulphonation reactions. sulphonation by sulphuric acid in nitrobenzene solution // J. Chem. Soc. 1948. P. 1065.
14. *Рыбак Б.М.* Анализ нефти и нефтепродуктов. М.: ГНТИ нефтяной и горно-топливной литературы, 1962. С. 791.