

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 541.422:943:678.019.3

Г.Г. Боркина, С.Г. Воронина, Т.С. Котельникова, Ю.В. Непомнящих,  
А.Л. Перкель, С.В. Пучков, Т.Ф. Шумкина

### ДОСТИЖЕНИЯ НАУЧНОЙ ШКОЛЫ Б.Г. ФРЕЙДИНА В ОБЛАСТИ РАЗРАБОТКИ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В процессах окисления органических соединений молекулярным кислородом протекающих в окружающей среде или осуществляемых в промышленности с целью получения ценных кислородсодержащих продуктов [1], образуется сложная смесь кислородсодержащих продуктов [2–5]. Среди них монофункциональные соединения: гидропероксиды, пероксикислоты, пероксиэфиры, спирты, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, лактоны, сложные эфиры, ангидриды карбоновых кислот; бифункциональные:  $\alpha$ -гидроксигидропероксиды,  $\alpha$ -гидропероксикетоны,  $\alpha$ -кетоспирты,  $\alpha$ -дикетоны,  $\alpha$ -гидроксипероксиэфиры, гидрокси- и оксокислоты, непредельные карбонилсодержащие соединения и др. [2–5]. Аналитическое определение этих соединений необходимо для контроля окислительных процессов, качества продуктов и изучения механизмов окислительных превращений органических веществ [4].

Основные экспериментальные затруднения при количественном определении перечисленных выше соединений обусловлены как низкой концентрацией определяемых компонентов, так и способностью пероксидных и других лабильных соединений распадаться и приводить к изменению состава анализируемых образцов при их хранении, получении производных, в ходе анализа и, следовательно, к погрешностям при его определении [4]. Роль подобных погрешностей особенно значима на начальных стадиях реакций окисления, когда пероксидные соединения обычно содержатся в преобладающем количестве относительно других кислородсодержащих продуктов реакции. Вместе с тем, изучение состава реакционной смеси именно на ранних стадиях процесса дает наиболее важную и достоверную информацию о механизмах окислительных превращений.

На кафедре технологии основного органического синтеза КузГТУ более 30 лет проводятся исследования по модификации известных и разработке новых методов и методик количественного определения продуктов окисления органических веществ [6].

Ниже приводятся наиболее значимые из результатов, полученных в этой области.

#### 1. Определение пероксидных соединений [7–13]

В реакциях окисления органических веществ молекулярным кислородом образуются сложные смеси пероксидных соединений (главным образом гидропероксидов, пероксида водорода, перокси-кислот), количественное определение индивидуального содержания которых необходимо как для оценки направленности и механизмов окислительных превращений, так и для расчета концентрации кислородсодержащих продуктов при их определении методами, включающими восстановление или другие целенаправленные превращения.

#### 1.1. Микрометод количественного определения индивидуальных пероксидных соединений [7]

Разработанный микрометод определения индивидуальных пероксидных соединений основан на их спектрофотометрическом определении после разделения с помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ). Окрашенные производные для спектрофотометрического определения получали непосредственно в тонком слое после хроматографирования. Окрашенные производные образуются в результате взаимодействия N,N-диметил-*p*-фенилендиамина с ионами железа (III), образующимися при восстановлении пероксидных соединений ионами железа (II).

Гомогенный раствор реагента для определения пероксидов готовили смешением 0,1 г дигидрохлорида N,N-диметил-*p*-фенилендиамина, 9 мл 0,02 %-го водного раствора соли Мора, 45 мл CH<sub>3</sub>COOH и 45 мл хлороформа. Реагент готовили непосредственно перед употреблением, но его можно хранить в темной склянке в течение 1–2 недель.

Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре Specol-21. Для разделения пероксидных соединений методом ТСХ применяли стандартные пластиинки «Силуфол» и U-образную камеру.

При анализе искусственных смесей пероксидных соединений применяли однократное

восходящее элюирование смесью (10:1) толуол–метанол. Пероксидные соединения анализировали образцов: окисленного дibenзилового эфира и продуктов взаимодействия 8,9-гексадекандиона с *трем-бутилгидропероксидом* разделяли элюированием (соответственно трехкратным и однократным) смесью (20:1) толуол–метанол; окисленного бензилбензоата – однократным элюированием смесью (6:1) толуол–этилацетат.

#### Методика определения [7]

Пробу исследуемого образца, содержащую 0,01–0,15 мкмоль каждого из пероксидных соединений, наносили на пластинку для ТСХ, хроматографировали в подходящей системе растворителей, обрабатывали на пластинке указанным реагентом, переносили окрашенный в малиновый цвет сорбент из хроматографических зон на фильтры Шотта № 2, элюировали с помощью 2–5 мл реагента, выдерживали 20 мин и измеряли оптическую плотность при 517 нм относительно холостой пробы. Концентрацию индивидуальных пероксидных соединений ( $C$ , М) рассчитывали по формуле:

$$C = C_{\text{сум}} \frac{a_i \cdot A_i}{\sum_{i=1}^n a_i \cdot A_i},$$

где  $C_{\text{сум}}$  – суммарная концентрация пероксидных соединений в образце по данным йодометрического определения, М;  $A_i$  – оптическая плотность раствора реагента после элюирования  $i$ -го компонента пробы;  $a_i$  – коэффициент, учитывающий чувствительность  $i$ -го компонента пробы к определению *трем-бутилгидропероксида*, для которого молярный коэффициент поглощения составляет  $1,9 \cdot 10^4 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ .

Методика была успешно использована для определения индивидуальных пероксидных соединений в продуктах окисления органических соединений, в том числе в окисленном дibenзиловом эфире [14]. Относительное стандартное отклонение ( $s_r$ ) ( $n=8$ ,  $P=0,95$ ) 0,02–0,09.

#### 1.2. Применение трифенилфосфина для газохроматографического определения пероксидных соединений в продуктах окисления органических веществ [8]

Метод основан на газохроматографическом (ГЖХ) определении содержания оксида трифенилфосфина, образующегося при восстановлении пероксидов трифенилфосфином. Искажающее влияние присутствующих в пробах карбонильных соединений устраняется при восстановлении пероксидов в среде диметилформамида.

#### Методика определения

При анализе пероксидных соединений в образцах с низким содержанием карбонильных соединений к аликвотной части пробы (0,5–1,0 мл), содержащей 0,5–50 кмоль пероксидных соединений, добавляли равный объем свежеприготовлен-

ного раствора ТФФ в бензоле, взятого в 3–10-кратном мольном избытке. Через реакционную смесь барботировали аргон и после выдержки в течение 10–40 мин (в зависимости от реакционной способности определяемых пероксидных соединений) вводили дibenзиладипинат (вещество сравнения) и определяли в реакционной смеси содержание оксида трифенилфосфина.

#### 1.3. Селективное йодометрическое определение пероксида водорода и $\alpha$ -гидропероксидов в продуктах окисления спиртов [9]

Метод основан на селективном разложении пероксида водорода ферментом каталазой и определении изменения суммарной концентрации пероксидов до и после обработки ферментом. Погрешности, вносимые диссоциацией  $\alpha$ -гидроксиклогексилгидропероксида, устраниены введением поправочного коэффициента. Установлено, что  $\alpha$ -гидроксиклогексилгидропероксид в принятых условиях обработки не разлагается каталазой. Для ускорения разложения пероксида водорода ферментом в среде циклогексанола пробы разбавляли инертным растворителем (хлорбензолом, четыреххлористым углеродом).

#### Методика определения [9]

В две колбы Эрленмейера на 100 мл вносили по 1 мл анализируемого образца. В первую колбу добавляли 2 мл  $2 \cdot 10^{-6}$  М водного раствора каталазы, 5 мл хлорбензола и выдерживали, перемешивая с помощью магнитной мешалки, при  $20^\circ\text{C}$  в течение 60 мин. Затем добавляли 15 мл уксусной кислоты и 1 мл насыщенного водного раствора иодида калия или натрия, перемешивали и выдерживали в защищенном от света месте в течение 10 мин. Выделившийся иод оттитровывали 0,02 М раствором тиосульфата натрия с крахмалом в качестве индикатора.

К содержимому второй колбы добавляли 15 мл смеси (1:1) уксусной кислоты с  $\text{CCl}_4$ , 1 мл насыщенного водного раствора иодида калия или натрия и перемешивали. После выдержки в течение 10 мин определяли суммарное содержание пероксидных соединений.

Концентрацию  $\alpha$ -гидроксигидропероксида ( $c_{\text{гп}}$ , М) рассчитывали из уравнения

$$\ln c_{\text{гп}} = \ln(V_x - V_o) \cdot 10^{-2} + k_{-\text{ЭФ}} \cdot \tau \quad (1)$$

где  $V_x$  и  $V_o$  – объемы 0,02 М раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование подвергнутых обработке ферментом анализируемого образца и контрольной пробы (циклогексанол) соответственно, мл;  $k_{-\text{ЭФ}}$  – константа скорости диссоциации  $\alpha$ -гидроксиклогексилгидропероксида,  $\text{с}^{-1}$ ;  $\tau$  – время обработки пробы каталазой, с.

При  $\tau = 60$  мин

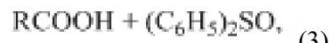
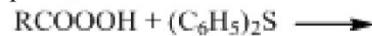
$$\ln c_{\text{гп}} = \ln(V_x - V_o) \cdot 10^{-2} + 0,05 \quad (2)$$

Концентрацию пероксида водорода определяли по разности между значением, полученным при

анализе общего содержания пероксидных соединений, и  $s_{\text{пп}}$ . Относительное стандартное отклонение ( $s_r$ ) ( $n=8$ ,  $P=0,95$ ) 0,03–0,05.

#### 1.4. Селективное определение пероксикислот в продуктах окисления органических веществ [10,11]

Разработанный метод основан на селективном восстановлении пероксикислот дифенилсульфидом и последующем газохроматографическом определении продуктов окисления сульфида – дифенилсульфоксида и дифенилсульфона по реакциям:



#### Методика определения [11]

Для образцов, содержащих пероксидные соединения, преимущественно пероксикислоты (оксидаты альдегидов), подготовка проб состояла в добавлении к 1 мл раствора дифенилсульфида в бензоле 1 мл пробы или навески, содержащих  $10^{-7}$ – $10^{-4}$  моль пероксикислоты, тщательном перемешивании и выдержке при  $20^\circ\text{C}$  в течение 20 мин. Применили 1,5–5-кратный (по отношению к предполагаемому содержанию пероксикислот) избыток дифенилсульфида. Затем добавляли внутренний стандарт (метилстеарат) и анализировали.

При анализе образцов, содержащих и другие классы пероксидных соединений (оксидаты кетонов и сложных эфиров), реакционную смесь перед анализом методом ГЖХ восстанавливали 50 %-м мольным избытком трифенилfosфина при  $20^\circ\text{C}$  в течение 20 мин. В обоих случаях при необходимости реакционную смесь концентрировали отгонкой растворителя при  $20$ – $40^\circ\text{C}$  при пониженном давлении.

ГЖХ-анализ осуществляли на колонке из нержавеющей стали  $3\times1000$  мм с насадкой 5 % силикона OV-17 на хроматоне N-супер. Режим изотермический –  $225^\circ\text{C}$ . Для получения количественных результатов вводимая пробы должна содержать не менее  $1,5 \cdot 10^{-4}$  мг дифенилсульфоксида и  $1 \cdot 10^{-5}$  мг дифенилсульфона.

Концентрацию пероксикислотных функциональных групп ( $C_{\text{ПК}}$ ) вычисляли по уравнению:

$$C_{\text{ПК}} = C_{\text{ДФСО}} + 2 C_{\text{ДФСН}},$$

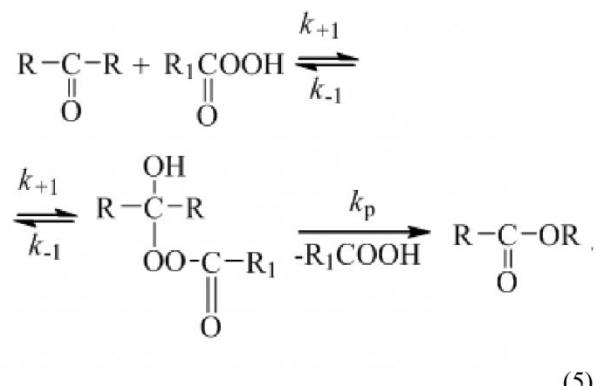
где  $C_{\text{ДФСО}}$  и  $C_{\text{ДФСН}}$  – концентрации дифенилсульфоксида и дифенилсульфона соответственно, М.

Метод успешно использован при определении пероксикислот в продуктах окисления органических веществ в широком диапазоне их концентраций. Относительное стандартное отклонение ( $s_r$ )

( $n=8$ ,  $P=0,95$ ) 0,05–0,12.

#### 1.5. Йодометрическое определение $\alpha$ -гидроксипероксиэфиров в смесях с пероксидными соединениями других классов в присутствии карбоновых кислот и ионов металлов переменной валентности [12]

$\alpha$ -Гидроксипероксиэфиры – основные промежуточные продукты в реакциях окисления кетонов пероксикислотами по Байеру–Виллигеру. Они присутствуют и в составе продуктов окисления органических соединений, поскольку реакция Байера–Виллигера является основным источником образования эфиров первичных спиртов в процессах жидкофазного окисления [2,5]. Во всех случаях  $\alpha$ -гидроксипероксиэфиры образуются в результате обратимого нуклеофильного присоединения пероксикислоты к карбонильному соединению и затем подвергаются распаду, приводящему к сложному эфиру:



Трудности определения  $\alpha$ -гидроксипероксиэфиров связаны с тем, что в присутствии восстановителя пероксикислоты реакции его диссоциации и распада с суммарной константой скорости ( $k_{-1} + k_p$ ) (реакция (5)) будут приводить к получению заниженных результатов. Искажения возрастают в присутствии соединений, катализирующих диссоциацию и распад  $\alpha$ -гидроксипероксиэфиров – карбоновых кислот и ионов металлов переменной валентности [12].

Разработанный метод йодометрического определения  $\alpha$ -гидрокси-пероксиэфиров в смесях с пероксидными соединениями других классов в присутствии карбоновых кислот и ионов металлов переменной валентности основан на быстром селективном восстановлении свободной пероксикислоты серосодержащими реагентами – дифенилсульфидом или дифенилсульфоксидом. Мешающее влияние карбоновых устраняли введением поправочного коэффициента, а железа (Ш), кобальта (П), никеля (П), марганца (П), меди (П), хрома (Ш), церия (IV) и ванадия (Ш) – дополнительной обработкой проб раствором трилона Б.

#### Методика № 1. Определение $\alpha$ -гидрокси-пероксиэфира в реакционной смеси, содержащей пероксикислоту и карбоновую кислоту

[12]

В колбу Эrlenmeyera на 100 мл вносили 1 мл анализируемого образца или его навеску, содержащую не более  $3 \cdot 10^{-5}$  моль пероксикислоты и 2 мл

0,04–0,06 М раствора дифенилсульфида в бензоле, тщательно перемешивали и выдерживали при 20 °C 2 мин. Затем добавляли 15 мл смеси (1:2) уксусная кислота–четыреххлористый углерод и 1 мл насыщенного водного раствора йодида калия или натрия, перемешивали и выдерживали в защищенном от света месте 10 мин. Реакционную смесь разбавляли 40 мл дистиллированной воды и оттитровывали выделившийся йод 0,02 М раствором тиосульфата натрия с применением в качестве индикатора 1 мл 1 % раствора крахмала. Содержание  $\alpha$ -гидроксипероксиэфира ( $C_{\text{опЭ}}$ , М) рассчитывали по формуле

$$C_{\text{опЭ}} = a(V_x - V_o) \cdot 10^{-2}, \quad (6)$$

где  $V_x$  и  $V_o$  – объемы 0,02 М раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , пошедшие на титрование анализируемого образца и холостой пробы (50 %-ного раствора циклогексанона в хлорбензole) соответственно, мл;  $a$  – коэффициент, учитывающий уменьшение содержания  $\alpha$ -гидроксипероксиэфира за время обработки пробы дифенилсульфидом (2 мин), который линейно зависит от суммарной концентрации карбоновой кислоты ( $[\text{RCOOH}]$ ), М.

С достаточной степенью точности

$$a = 1 + 0,02 + 0,14[\text{RCOOH}]. \quad (7)$$

В уравнении (7) слагаемое 0,02 – поправка на диссоциацию и распад  $\alpha$ -гидроксипероксиэфира за время восстановления пробы дифенилсульфидом при отсутствии  $\text{RCOOH}$ , а слагаемое 0,14 $[\text{RCOOH}]$  – в присутствии  $\text{RCOOH}$ .

### Методика № 2. Определение $\alpha$ -гидроксипероксиэфира в присутствии ионов металлов переменной валентности [12]

В колбу Эrlenmeyera на 100 мл вносили 1 мл 0,02 М водного раствора трилона Б, 2 мл 0,04–0,05 М раствора дифенилсульфида в бензоле и 1 мл анализируемого образца, тщательно перемешивали в течение 2 мин, вводили 15 мл уксусной кислоты и 0,5 мл насыщенного водного раствора йодида калия. Затем проводили определение и расчеты, как указано выше. Холостую пробу также обрабатывали раствором трилона Б.

### Методика № 3. Определение $\alpha$ -гидроксипероксиэфиров в присутствии пероксикислот и пероксидных соединений других классов [12]

По методике № 1 или 2 (при наличии в пробах ионов металлов переменной валентности) получали суммарную концентрацию  $\alpha$ -гидроксипероксиэфира ( $C_{\text{опЭ}}$ ) и невосстановляемых дифенилсульфидом пероксидных соединений других классов ( $C_{\text{пс}}$ ). Для определения  $C_{\text{пс}}$  в колбу Эrlenmeyera на 100 мл вносили аликовенную часть пробы (1 мл) с содержанием пероксид-

ных соединений  $3–5 \cdot 10^{-5}$  моль, добавляли 2 мл 0,04–0,05 М раствора дифенилсульфида в бензоле и 0,1 мл 0,03 М раствора нафтената железа (Ш) в хлорбензole. Смесь тщательно перемешивали и после выдержки в течение 40 мин при 20 °C определяли пероксидные соединения, как и по методике № 1. Результат с учетом холостой пробы соответствовал значению  $C_{\text{пс}}$ . Затем по разности между значением, полученным по методике № 1 и  $C_{\text{пс}}$  рассчитывали содержание  $\alpha$ -гидроксипероксиэфира.

### 1.6 Раздельное определение содержания пероксида водорода, органических гидропероксидов и пероксикислот в продуктах окисления карбоновых кислот [13]

Определение пероксида водорода в окисленной карбоновой кислоте по методике, приведенной в п. 1.3 затруднено из-за дезактивации катализы. Найдены условия, исключающие дезактивацию фермента карбоновой кислотой. Одновременная обработка проб дифенилсульфидом и катализой позволяет по уменьшению содержания пероксидных соединений определить суммарное содержание пероксикислоты и  $\text{H}_2\text{O}_2$ , а по выходу дифенилсульфоксида и дифенилсульфона – концентрацию пероксикислоты, а затем и  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Относительное стандартное отклонение ( $s_r$ ) ( $n=8$ ,  $P=0,95$ ) 0,04–0,07.

#### Методика определения [13]

В две мерные колбы на 10 мл вносили аликовые части анализируемого образца ( $\approx 30$  мкл), содержащие  $(0,2\div 5) \cdot 10^{-8}$  моль пероксидных соединений. В первую колбу добавляли 0,5 мл 0,005 М раствора дифенилсульфида (последний может быть заменен диметилсульфоксидом) в хлорбензole, 0,5 мл  $5 \cdot 10^{-6}$  М водного раствора катализы, содержимое встряхивали и выдерживали при 20 °C в течение 15 мин. Затем содержимое первой колбы доводили до метки реагентом, содержащим N,N-диметил-п-фенилендиамин (приготовление см. раздел 1.1). После выдержки в течение 20 мин определяли оптическую плотность раствора и рассчитывали концентрацию пероксидных соединений, не разлагаемых катализой и дифенилсульфидом ( $C_K$ ) по уравнению (3). К содержимому второй колбы добавляли 0,5 мл хлорбензola, 0,5 мл дистиллированной воды, перемешивали и доводили до метки реагентом. После выдержки в течение 20 мин определяли, как указано выше, суммарное содержание пероксидных соединений ( $C_C$ ). Суммарное содержание  $\text{H}_2\text{O}_2$  и пероксикислот рассчитывали по разности между  $C_C$  и  $C_K$ .

Для селективного определения пероксикислот использовали модифицированную методику [10,11]. К аликовой части пробы (1 мл) непосредственно после отбора быстро добавляли раствор дифенилсульфида и динонилкетона (внутренний стандарт) в хлорбензole (1 мл) и 1 мл  $5 \cdot 10^{-6}$  М водного раствора катализы. Реакционную

смесь встряхивали и выдерживали в течение 20 мин. Затем водный слой отделяли и отбрасывали, а органический слой сушили безводным сульфатом магния. Затем, в случае наличия в анализируемых образцах гидропероксидов, добавляли раствор трифенилfosфина в бензоле (50 %-й мольный избыток) и определяли дифенилсульфоксид и дифенилсульфон методом ГЖХ на колонке 3×1000 мм с насадкой 5 % силикона Sp-2100 на хроматоне N-AW-супер 0.2-0.3 мм..

## 2. Определение кислородсодержащих продуктов окисления

Как уже отмечалось, выше при определении кислородсодержащих продуктов окисления органических веществ затруднения связаны с искающейшим влиянием пероксидных соединений. Такое влияние можно устранить либо проводя аналитическое определение в условиях, когда пероксидные соединения устойчивы, либо целенаправленно переводить пероксидные соединения в устойчивые продукты, и потом это обстоятельство учитывать при интерпретации результатов.

### 2.1. Определение карбонильных соединений в продуктах окисления органических веществ [15]

В продуктах окисления органических веществ соединения с карбонильными функциональными группами присутствуют, как правило, совместно с пероксидными. Распад последних с образованием дополнительных количеств карбонилсодержащих продуктов может значительно искажать результаты анализа.

На примере определения бензальдегида в окисленном дibenзиловом эфире разработана общая методика определения карбонильных групп в присутствии пероксидных соединений.

Метод основан на реакции карбонильных соединений с 2,4-динитрофенилгидразином, катализируемой монохлоруксусной кислотой и последующим спектрофотометрическом определении образующихся гидразонов. Пероксидные соединения в этих условиях устойчивы и определению не мешают.

#### Методика определения

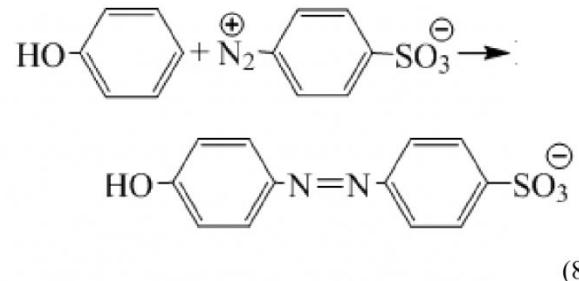
Навеску образца, содержащую 3–60 мкмоль бензальдегида, обрабатывали смесью 1 мл 0,05 %-ного бензольного раствора 2,4-динитрофенилгидразина и 5 мл монохлоруксусной кислоты в четыреххлористом углероде. После выдержки в течение 20 мин при 20 °C к реакционной смеси добавляли 3 мл воды и встряхивали. Водный слой отбрасывали, а из органического экстрагировали непрореагировавший 2,4-динитрофенилгидразин двумя порциями по 5 мл 5 %-ного водного раствора монохлоруксусной кислоты. Оптическую плотность органиче-

ского слоя измеряли на приборе Specol-21 при 378 нм по отношению к контрольному раствору полученному, как указано выше, но без добавления пробы. Коэффициент молярного поглощения 2,4-динитрофенилгидразона бензальдегида при 378 нм  $2,83 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Разработанная фотометрическая методика может быть рекомендована для определения карбонильных чисел в сложных органических веществах, способных подвергаться термоокислительной деструкции, в том числе жирах, маслах, пластификаторах, растворителях и др.

### 2.2. Определение фенола в продуктах окисления ароматических сложных эфиров [16]

В работах [17,18] для определения фенола в окисленных ароматических сложных эфирах использовали чувствительный метод функционального анализа, основанный на реакции азосочетания фенола с диазотированной сульфаниловой кислотой



с последующим фотометрическим определением окрашенного продукта реакции. Однако применение этого метода для определения фенола в окисленном бензилбензоате [17] привело лишь к качественным результатам вследствие образования стойкой эмульсии.

На примере бензилбензоата разработана общая методика определения фенола, которая является модификацией фотометрического метода количественного определения фенола, основанного на реакции азосочетания фенола с диазотированной сульфаниловой кислотой.

#### Методика определения Приготовление рабочего раствора диазотированной сульфаниловой кислоты.

50 мл 0,066 М водного раствора сульфаниловой кислоты смешивали с 50 мл 0,074 М водного раствора нитрита натрия. Смесь охлаждали до  $0\pm 2$  °C и при энергичном перемешивании прибавляли 10 мл 30 %-ного раствора серной кислоты, предварительно охлажденного до +5 °C. После окончания смешения контролировали с помощью йодокрахмальной бумаги наличие свободной азотистой кислоты; от последней избавлялись добавлением раствора сульфаниловой кислоты. Реагент готовили непосредственно перед употреблением, но его можно хранить в темноте при температуре 0 °C в течение недели.

#### Методика фотометрического определения

**фенола.** Аликовотную часть образца окисленного ароматического сложного эфира (1–2 мл), содержащую 0,03÷0,30 мкмоль фенола, помещали в коническую пробирку на 10 мл, добавляли 1 мл  $\text{CCl}_4$  и экстрагировали фенол из органического слоя путем встряхивания с двумя порциями (по 1 мл) 8 %-ного водного раствора гидроксида натрия. Щелочные экстракты объединяли и экстрагировали из них растворенные органические вещества встряхиванием с 1 мл  $\text{CCl}_4$ . Щелочную вытяжку количественно переносили в мерную колбу на 5 мл, добавляли 2 мл раствора диазотированной сульфаниловой кислоты и содержимое доводили до метки 8 %-м водным раствором гидроксида натрия. Реакционную смесь перемешивали и проверяли pH среды, которая должна быть щелочной. После выдержки в течение 5 мин для завершения реакции измеряли оптическую плотность на приборе Specol-21 при 450 нм по отношению к контрольному раствору, полученному, как указано выше, но с добавлением неокисленного сложного эфира. Молярный коэффициент поглощения образующегося красителя

$$\varepsilon_{450} = 2 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

$$\varepsilon_{450} = 2,1 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{МОЛЬ}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

Концентрацию фенола ( $c_f$ , М) в исследуемом образце рассчитывали по формуле:

$$c_{\phi} = \frac{A \cdot V}{\varepsilon_{450} \cdot V_{\text{np}} \cdot l},$$

где  $A$  – оптическая плотность реакционной смеси;  $V_{\text{пр}}$  и  $V$  – объемы пробы и реакционной смеси соответственно, мл;  $l$  – толщина кюветы, см.

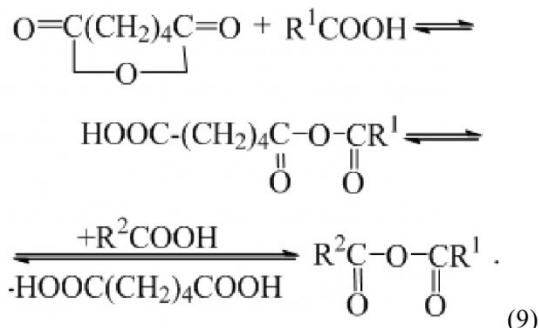
### **2.3. Разработка газохроматографического метода определения ангидридов карбоновых кислот [19,20]**

Один из основных каналов деструкции предельных углеводородов и их кислородных производных под действием молекулярного кислорода и пероксидных соединений реализуется через ангидриды карбоновых кислот [3].

Из-за взаимодействия с гидроксилсодержащими продуктами окисления (спиртами, гидропероксидами, водой) содержание ангидридов в реакционной среде, как правило, невелико. Это обстоятельство, а также наличие в составе продуктов окисления карбоновых кислот, сложных эфиров, лактонов, кетоенолов затрудняет определение ангидридов известными методами функционального анализа. Был предложен ГЖХ метод определения ангидридов в виде сложных эфиров, полученных обработкой анализируемого образца избыtkом отсутствующего в составе продуктов окисления спирта [19].

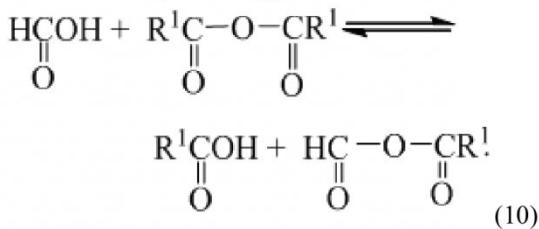
Метод успешно использован для определения ангидридов карбоновых кислот в окисленном 2-гидроксциклогексаноне, бензилбензоате и в продуктах взаимодействия 8,9-гексадекандиона и бензила с пероксилауриновой кислотой. Но при определении ангидридной функции в окисленном

циклогексане, циклогексаноне и, особенно, циклогексаноле метод приводил к заниженным результатам вследствие протекания реакций переацилирования адипинового ангидрида присутствующими в реакционной средеmono- и дикарбоновыми кислотами.



Разработанный метод определения ангидридов карбоновых кислот в составе продуктов окисления органических веществ основан на их переводе в алкилформиат и последующем его газохроматографическом определении. Перевод осуществляется ведеными в реакционную среду муравьиной кислотой и бензиловым или другим первичным спиртом.

При введении в реакционную смесь муравьиной кислоты наряду с другими образуются и смешанные ангидриды муравьиной кислоты.



Последние при алкоголизе спиртом образуют преимущественно формиаты [20].

## Методика определения [20]

Предварительно определяли количество муравьиной кислоты, необходимое для количественного перевода ангидридов карбоновых кислот в бензилформиат. К аликовотным частям пробы, содержащим  $1,5 \div 4,0 \cdot 10^{-5}$  моль ангидрида, добавляли различные количества муравьиной кислоты, взятой в 1–12-кратном мольном избытке, и 1 мл смеси (2:1) бензилового спирта и пиридина. Реакционные смеси выдерживали при  $20^{\circ}\text{C}$  в течение 24 ч. Затем добавляли внутренний стандарт (тетрадекан) и определяли содержание бензилформиата. Из зависимости концентрации ангидрида карбоновой кислоты от количества добавленной муравьиной кислоты определяют величину добавки последней, необходимой для количественного определения ангидрида. С ней проводили требуемое число аналитических определений. При определении ангидридов в образцах, компоненты которых мешают ГЖХ определению бензилформиата, для алкоголиза смешанных ангидридов может быть использован алифатический первич-

ный спирт  $C_5-C_{12}$  с последующим определением алкилформиата. При определении ангидридов в окисленных спиртах необходимо вносить поправку на количество ангидрида, превратившегося в формиат окисленного спирта.

Определение бензилформиата и (или) алкилформиата проводили методом ГЖХ. Использовали колонку  $3 \times 1000$  мм с насадкой 5 % силикона ХЕ-60 на хроматоне N-AW 0,20–0,25 мм.

#### 2.4. Разработка газохроматографического метода определения муравьиной кислоты [21]

Использованный в разделе 2.3. подход оказался возможным применить и для определения муравьиной кислоты в продуктах окисления органических веществ.

##### Методика № 1. Методика определения муравьиной кислоты в органической среде [21]

Предварительно определяли количество уксусного ангидрида, необходимое для количественного перевода муравьиной кислоты в анализируемом образце в бензилформиат.

С этой целью аликовые части пробы, содержащие  $1,5 \div 4,0 \cdot 10^{-5}$  моль муравьиной кислоты, помещали в пробирки и добавляли в них различные количества уксусного ангидрида, взятого в 2–10-кратном мольном избытке, и 1 мл смеси (2:1) бензилового спирта и пиридина.

Реакционные смеси выдерживали при  $20^{\circ}\text{C}$  в течение 24 ч. Затем добавляли внутренний стандарт (тетрадекан) и определяли содержание бензилформиата. Из зависимости концентрации муравьиной кислоты от количества добавленного уксусного ангидрида определяли величину добавки последнего, необходимую для количественного определения муравьиной кислоты. С ней проводили требуемое число аналитических определений.

##### Методика № 2. Методика определения муравьиной кислоты в воде [21]

Так же как и при определении муравьиной кислоты в органической среде, на первом этапе изучали влияние величины добавки ацетилхлорида на полноту определения.

Для этого аликовые части пробы, содержащие  $1 \div 4 \cdot 10^{-4}$  моль муравьиной кислоты, нейтрализовали в пробирках 0,5 М спиртовым раствором KOH по фенолфталеину. Спирт и воду отгоняли при  $40 \div 50^{\circ}\text{C}$  в вакууме водоструйного насоса.

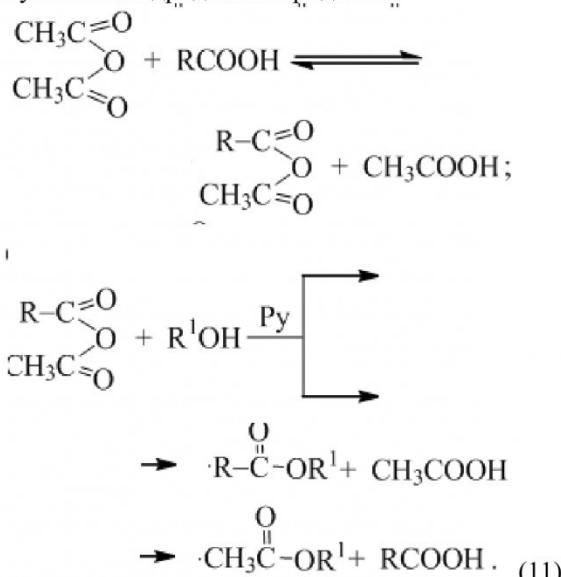
В каждую пробирку добавляли различные количества ацетилхлорида, взятого в 1–10-кратном мольном избытке, и выдерживали в течение 3 ч. Затем добавляли по 1 мл смеси (2:1) бензилового спирта и пиридина и выдерживали при  $20^{\circ}\text{C}$  в течение 24 ч. Вводили внутренний стандарт (тетрадекан) и определяли содержание бензилформиата. Находили количество ацетилхлорида, необходимое для количественного определения

муравьиной кислоты в анализируемом образце.

Определение бензилформиата проводили методом ГЖХ на колонке  $3 \times 1000$  мм с насадкой 5 % силикона ХЕ-60 на хроматоне N-AW 0,20–0,25 мм.

#### 2.5. Определение спиртов в продуктах окисления карбоновых кислот [22]

Методика предназначена для количественного определения невысоких концентраций низкомолекулярных спиртов в присутствии высоких концентраций карбоновых кислот. Метод основан на последовательной обработке реакционной смеси уксусным ангидридом и пиридином.



Образующаяся при взаимодействии уксусного ангидрида с карбоновой кислотой равновесная смесь ангидридов при катализе пиридином подвергается алкоголизу спиртом  $\text{R}'\text{OH}$  с образованием двух эфиров.

Соотношение выходов эфиров будет зависеть от природы карбоновой кислоты и соотношения в реакционной среде ацильных остатков уксусной и кислоты  $\text{R}'\text{COOH}$ .

##### Методика определения [22]

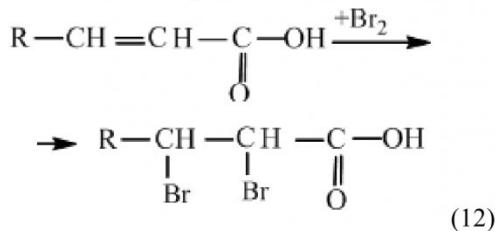
К аликовым частям проб, содержащих гексановую кислоту и н-пентанол, добавляли 100 %-й мольный избыток (по отношению к предполагаемому содержанию спирта) уксусного ангидрида и пиридин. После нагревания проб в течение 2 ч при

$100^{\circ}\text{C}$  определяли пентилгексаноат методом ГЖХ. ГЖХ определение осуществляли на колонке  $3 \times 1000$  мм с насадкой 20% диэтиленгликоль-сукцинат на хроматоне N-AW-HMDS 0,250–0,315 мм. В качестве внутреннего стандарта использовали метилдеканоат. При необходимости в расчет содержания пентанола вносили поправку на возможное образование пентилацетата.

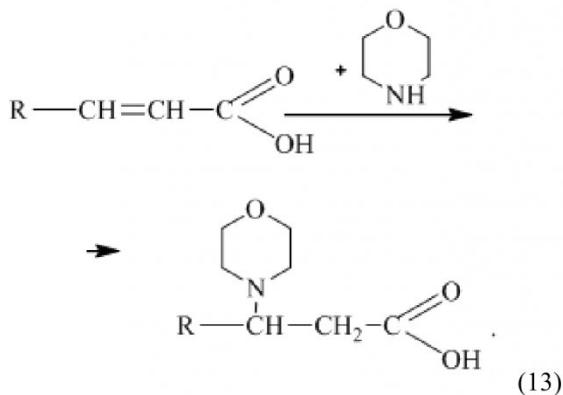
#### 2.6. Методика определения $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбоновых кислот [23,24]

Разработанные методики количественного

определения  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбоновых кислот методом ГЖХ в присутствии преобладающего избытка насыщенного аналога основаны на трансформациях двойной связи. Для этого используют реакции как электрофильного, так и нуклеофильного присоединения. Из первых использовали реакцию присоединения брома:



а из вторых – присоединение морфолина:



#### Методика определения $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбоновых кислот, основанная на бромировании [23,24]

К аликовтной части пробы, содержащей  $(0,4\div 5) \cdot 10^{-6}$  моль ненасыщенных кислот, добавляли 1 мл раствора декановой кислоты (внутренний стандарт) в хлорбензоле. После тщательного перемешивания смесь нейтрализовали 0,2 М раствором NaOH по фенолфталеину. Органический слой отделяли и отбрасывали, а к водному раствору солей карбоновых кислот добавляли 0,5 мл насыщенного раствора NaBr и 2 мл 0,035 М раствора Br<sub>2</sub> в насыщенном растворе NaBr. Реакционную смесь выдерживали в течение 1 ч в темноте при 20 °C, затем избыток Br<sub>2</sub> восстанавливали насыщенным раствором Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, подкисляли сухим NaHSO<sub>4</sub> до pH 1–2 по универсальному индикатору. Кислоты трижды экстрагировали порциями по 1 мл 1,2-дихлорэтана, сушили безводным MgSO<sub>4</sub> и переводили в метиловые эфиры, добавляя насыщенный раствор диазометана в этоксистане. Реакционную смесь концентрировали с помощью водоструйного насоса. Метил-2,3-дибромпропаноат и метил-2,3-дибромбутиноат определяли методом ГЖХ на колонке (3000×3 мм), содержащей 5 % силикона SP-2100 на хроматоне N-AW-супер, при 110 °C с внутренним стандартом метилдеканоатом.

#### Методика определения $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбоновых кислот, основанная на морфолиновом методе [24]

Для определения продолжительности перевода  $\alpha,\beta$ -ненасыщенной кислоты в ее морфолиновое производное к 10 мл раствора кислоты известной концентрации добавляли 10 мл раствора внутреннего стандарта в морфолине и 0,4 мл смеси (1:1) уксусной кислоты–воды. Реакционную смесь выдерживали при 100 °C и периодически отбирали пробы по 1 мл. К отобранным пробам прибавляли эфирный раствор диазометана до устойчивой желтой окраски, затем добавляли 0,7 мл воды и встряхивали. Верхний эфирный слой отделяли, сушили безводным MgSO<sub>4</sub> и при необходимости концентрировали в вакууме водоструйного насоса. Концентрацию метилового эфира морфолинового производного соответствующей непредельной кислоты определяли методом ГЖХ. Из зависимости выхода морфолинового производного от времени обработки непредельной кислоты морфолином определяли продолжительность обработки проб морфолиновым реагентом. Морфолиновые производные *цикло*-бутендиовой, *транс*-бутендиовой, *транс*-2-бутиновой и *транс*-2-гексеновой кислот определяли методом ГЖХ на колонке (3000×3 мм), содержащей 5 % силикона SP-2100 на хроматоне N-AW-супер, а *транс*-3-фенилпропеновой кислоты на колонке (1000×3 мм), содержащей 5 % силикона XE-60 на хроматоне N-AW-супер.

#### 2.7. Особенности определения гидроксил-, карбонил- и карбоксилсодержащих соединений методом ГЖХ [25]

Существуют три принципиальные возможности устранения влияния пероксидных соединений на результаты определения гидроксисоединений методом ГЖХ. Первая – проводить определение в условиях, когда пероксиды устойчивы, вторая – целенаправленно перевести пероксидные соединения в устойчивые продукты третья – учсть количество образующихся в ходе анализа гидроксисоединений в форме поправок [4].

При реализации второго подхода в работе [25] гидропероксиды перед определением методом ГЖХ обрабатывали подходящими восстановителями. Поскольку продуктами восстановления гидропероксидов углеводородов,  $\alpha$ -гидропероксикетонов и  $\alpha$ -алкоксигидро-пероксидов являются спирты, то для расчета содержания гидроксисоединений в пробах необходимо дополнительно знать их количество, образующееся при восстановлении, т.е. концентрацию соответствующих гидропероксидов. С применением процедуры восстановления гидропероксидов трифенилfosфином определяли циклогексанол в окисленном циклогексане, 2-гидроксциклогексанон, бензоин,  $\alpha$ -гидрокси- $\alpha$ -фенил-*n*-хлорацетофенон и 2-гидрокситетрагидрофuran в окисленных цикло-

гексаноне, бензилфенилкетоне, бензил-*p*-хлорфенилкетоне и тетрагидрофуране соответственно с  $s_r$  ( $n=8$ ,  $P=0,95$ ) 0,03–0,11 [25].

Образование карбонильных соединений из гидропероксидов углеводородов и  $\alpha$ -гидропероксикетонов можно предотвратить восстановлением гидропероксидных групп в спиртовые, например, обработкой трифенилfosфином. Процедура восстановления гидропероксидов трифенилfosфином перед ГЖХ определением применялась при анализе циклогексанона, бензальдегида, 1,2-циклогександиона, *трем*-бутил- $\alpha$ -оксофенилацетата и бензил- $\alpha$ -оксофенилацетата в составе продуктов окисления циклогексана, дibenзилкетона, циклогексанона, *трем*-бутилфенилацетата и бензилфенилацетата соответственно с  $s_r$  ( $n=8$ ,  $P=0,95$ ) 0,01–0,08. Дополнительные затруднения возникают при определении карбонильных соединений в смесях, содержащих  $\alpha$ -гидроксигидропероксиды,  $\alpha$ -гидроксипероксиды,  $\alpha$ -гидроксипероксиэфиры,  $\alpha$ -гидрокси- $\alpha$ -гидропероксикетоны,  $\alpha$ -гидрокси- $\alpha$ -алкилпероксикетоны,  $\alpha$ -гидрокси- $\alpha$ -ацилпероксикетоны,  $\alpha$ -алкоксигидропероксиды,  $\alpha$ -ацилоксигидропероксиды и  $\alpha,\alpha'$ -дигидроксипероксиды простых эфиров, поскольку при их восстановлении образуются карбонильные соединения. В этих случаях необходимую для расчета содержания карбонильных продуктов концентрацию соответствующих пероксидов определяют специально. Суммарная погрешность определения карбонильных соединений, естественно, возрастает; при определении 1,2-циклогександиона в окисленном 2-гидроксициклогексаноне  $s_r$  составляет 0,08–0,11 ( $n=8$ ,  $P=0,95$ ) [25].

При определении карбоновых кислот, сложных эфиров и лактонов в составе продуктов окисления методами ГЖХ мешающее влияние оказывают, главным образом, реакции распада пероксидов с образованием дополнительных количеств анализируемых соединений. Мешающее влияние реакций распада пероксидных соединений при определении кислот, сложных эфиров и лактонов можно предотвратить путем восстановления соответствующих гидропероксидов до гидрокси-

(или) оксосоединений. Такой обработкой нельзя, однако, исключить возможность образования кислот из  $\alpha$ -ацилоксигидропероксидов и перокси-кислот. Поэтому при использовании для определения карбоксилсодержащих продуктов процедуры восстановления необходимо знать содержание указанных пероксидных соединений и, следовательно, выполнять два или даже три определения, что не всегда целесообразно. Возможный путь устранения влияния указанных выше реакций – перевод кислот в производные, например, в их метиловые эфиры, в условиях, когда пероксидные соединения устойчивы. Этого можно достичь быстрой этерификацией проб диазометаном (или другими диазоалканами) при 20 °C с последующим разрушением избытка реагента введением отсутствующей в пробе кислоты. При такой обработке метиловые эфиры кислот из  $\alpha$ -ацилоксигидропероксида не образуются.

Альтернативный путь определения карбоновых кислот в окисленных липидах и сложных эфирах состоит в том, что свободные кислоты могут быть отделены от гидропероксидов и других продуктов на анионообменнике в  $\text{HCO}_3^-$ -форме (в этих условиях гидропероксиды не подвергаются распаду, а сложные эфиры не омыляются), а затем подвергнуты этерификации на смоле и определены методом ГЖХ. Такой подход несомненно оправдан при определении карбоновых кислот в липидах, поскольку позволяет сконцентрировать пробы и избавиться от нейтральных продуктов. Однако в случае его применения для определения бензойной кислоты в окисленном бензилбензоате значение  $s_r$  было выше, чем при использовании методики без выделения кислот [25].

Перокси-кислоты при обработке диазометаном теряют активный кислород и превращаются в метиловые эфиры карбоновых кислот. Следовательно, перокси-кислоты определяются совместно с соответствующими карбоновыми кислотами и это обстоятельство необходимо учитывать при расчете содержания последних, например, в окисленных дibenзилкетоне, циклогексаноне, бензилбензоате, каприловом и бензойном альдегидах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедев, Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1975. – 592 с.
2. Денисов, Е.Т. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений / Е.Т. Денисов, Н.И. Мицкевич, В.Е. Агабеков. – Минск: Наука и техника, 1975. – 334 с.
3. Перкель, А.Л. Деструкция углеродной цепи в процессе жидкофазного окисления насыщенных соединений / А.Л. Перкель, С.Г. Воронина, Б.Г. Фрейдин // Успехи химии. – 1994. – Т. 63. – № 9. – С. 793–796.
4. Перкель, А.Л. Устранение искажающего влияния пероксидных соединений при определении кислородсодержащих продуктов окисления органических веществ / А.Л. Перкель, С.Г. Воронина // Журн. аналит. химии. – 1998. – Т. 53, № 4. – С. 343–363.
5. Perkel, A.L. Formation and Conversion of Peroxide Intermediates of the N- and cycloalkanes Oxidation in a Liquid-Phase / A.L. Perkel, S.G. Voronina, E.I. Buneeva // Peroxides at the Beginning of the Third Millennium. Synthesis, Properties, Application / ed. by V.L.Antonovsky, O.T.Kasaikina, G.E.Zaikov. - New York: Nova Science Publishers, 2004. - P.

201-220.

6. *Перкель, А.Л.* Научная школа Б.Г.Фрейдина по изучению процессов жидкофазного окисления органических соединений молекулярным кислородом // Вестник КузГТУ. - 2009. - № 2. - С. 40-48.
7. *Перкель, А.Л.* Микрометод определения индивидуальных пероксидных соединений / А.Л. Перкель, С.Г. Воронина, Р.Л. Перкель // Журн. аналит. химии. - 1991. - Т. 46, № 11. - С.2283-2286.
8. *Перкель, А.Л.* Применение трифенилfosфина для газохроматографического определения пероксидных соединений в продуктах окисления органических веществ / А.Л. Перкель, Л.В. Крутская, Б.Г. Фрейдин // Журн. аналит. химии. - 1994. - Т. 49, № 7. - С. 768-772.
9. Селективное йодометрическое определение пероксида водорода и  $\alpha$ -гидроксигидропероксидов в продуктах окисления спиртов / Е.И. Бунеева, С.В. Пучков, О.Н. Ярыш, А.Л. Перкель // Журн. аналит. химии. - 1998. - Т.53, № 4. - С. 343-363.
10. *Богомольный Г.М., Перкель А.Л.* Способ определения органических перкислот А.с.ССР №1559283.- Изобретения. Открытия.- 1990.- №15
11. *Перкель, А.Л.* Селективное определение перкислот в продуктах окисления органических веществ / А.Л. Перкель, Г.М. Богомольный, С.Г. Воронина // Журн. аналит. химии. - 1991. - Т. 46, № 7. - С. 1411-1414.
12. *Шумкина, Т.Ф.* Йодометрическое определение  $\alpha$ -оксиперэфиров в смесях с пероксидными соединениями других классов в присутствии карбоновых кислот и ионов металлов переменной валентности / Т.Ф. Шумкина, С.Г. Воронина, А.Л. Перкель // Журн. аналит. химии. -1997. - Т. 52, № 6. - С. 629-634.
13. Фотометрическое и газохроматографическое определение пероксида водорода и пероксибутановой кислоты в окисленной бутановой кислоте / Ю.В. Непомнящих, Г.Г. Боркина, А.В. Караваева, А.Л. Перкель // Журн. аналит. химии. - 2005. - Т. 60, № 11. - С. 1152-1156.
14. Уточнение состава и направлений превращения пероксидных продуктов автоокисления дibenзилового эфира / С.Г. Воронина, Л.В. Крутская, А.Л. Перкель, Б.Г. Фрейдин // Журн. прикл. химии. - 1990. - Т. 63, № 6. - С. 1376-1383.
15. Определение карбонилсодержащих соединений в продуктах окисления органических веществ газохроматографическим и фотометрическим методами / А.Л. Перкель, Б.Г. Фрейдин, С.Г. Воронина, Р.Л. Перкель // Журн. аналит. химии. - 1993. - Т. 48, № 8. - С. 1399-1406.
16. Определение фенола в продуктах окисления ароматических сложных эфиров / Е.Н. Елунина, Н.В. Полудина, С.Г. Воронина, О.А. Ревков, А.Л. Перкель // Вестник КузГТУ. - 2006. - № 1. - С. 120-122.
17. *Борисов, И.М.* Автоингибиование при окислении эфиров бензойной кислоты / И.М. Борисов, Ю.С. Зимин, В.С. Мартемьянов // Изв. Вузов. Химия и химическая технология. - 1991. - Т. 34. - Вып. 10. - С. 46-49.
18. Кинетика фотоокисления этилбензоата / И.М. Борисов, Ю.С. Зимин, В.С. Мартемьянов, Г.Г. Гарифуллина // Изв. Вузов. Химия и химическая технология. - 1991. - Т. 34. - Вып. 9. - С. 108-110.
19. *Перкель, А.Л.* Определение ангидридов карбоновых кислот в продуктах окисления органических веществ / А.Л. Перкель, Б.Г. Фрейдин // Журн. аналит. химии. - 1993. - Т. 48. - № 2. - С. 353-358.
20. *Котельникова, Т.С.* Газохроматографическое определение ангидридов карбоновых кислот в продуктах окисления спиртов и других органических веществ / Т.С. Котельникова, С.Г. Воронина, А.Л. Перкель // Журн. аналит. химии. - 2006. - Т. 61. - № 12. - С. 1297-1300.
21. Газохроматографическое определение муравьиной кислоты в продуктах окисления органических веществ / Т.С. Котельникова, О.В. Вдовенко, С.Г. Воронина, А.Л. Перкель // Журн. аналит. химии. - 2006. - Т. 61, № 4. - С.370-374.
22. Применение смешанных ангидридов для определения кислородсодержащих соединений в продуктах окисления органических веществ / Т.С. Котельникова, Ю.В. Непомнящих, С.Г. Воронина, С.В. Пучков // Вестник КузГТУ. - 2009. - № 2. - С. 70-74.
23. Определение кротоновой кислоты и её эфиров в продуктах окисления масляной кислоты и её эфиров / Ю.В. Непомнящих, Г.Г. Боркина, А.В. Караваева, А.Л. Перкель // Вестник КузГТУ. - 2003. - № 2. - С. 65-67.
24. *Боркина, Г.Г.* Особенности газохроматографического определения  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбоновых кислот / Г.Г. Боркина, Ю.В. Непомнящих, А.Л. Перкель // Журн. аналит. химии. - 2009. - Т. 64, № 11. - С 1148-1153.
25. *Перкель, А.Л.* Устранение искажающего влияния пероксидных соединений при газохроматографическом определении гидроксил- и карбоксилсодержащих и сложноэфирных продуктов окисления органических веществ / А.Л. Перкель, Б.Г. Фрейдин, С.Г. Воронина // Журн. аналит. химии. - 1993. - Т. 48, № 10. - С. 1697-1705.

Авторы статьи:

<p>Боркина Галина Глебовна, - инженер каф. технологии основного органического синтеза КузГТУ. Тел. 3842- 39-63-35. <a href="mailto:Email: vsgtoos@mail.ru">Email: vsgtoos@mail.ru</a></p>	<p>Воронина Светлана Геннадьевна, -к.х.н., доц.каф. техноло- гии основного органиче- ского синтеза КузГТУ. Тел. 3842- 39-63-35. <a href="mailto:Email: puchjob@mail.ru">Email: puchjob@mail.ru</a></p>	<p>Котельникова Татьяна Сергеевна, -к.х.н., доцент каф. техно- логии основного органиче- ского синтеза КузГТУ Тел. 3842- 39-63-35..</p>	<p>Непомнящих Юлия Викторовна, -к.х.н., ст. преп. каф.технологии основного органического синтеза КузГТУ Тел. 3842- 39-63-35..</p>
<p>Перкель Александр Львович, -д.х.н., профессор, зав. каф. техноло- гии основного органического синте- за КузГТУ Тел. 3842- 39-63-35. <a href="mailto:Email: pal.toos@kuzstu.ru">Email: pal.toos@kuzstu.ru</a></p>	<p>Пучков Сергей Вениаминович, -к.х.н., доцент, доц. каф. технологии основного органического синтеза КузГТУ Тел. 3842- 39-63-35. <a href="mailto:Email: puchjob@mail.ru">Email: puchjob@mail.ru</a></p>	<p>Пучков Сергей Вениаминович, -к.х.н., доцент, доц. каф. технологии основного органического синтеза КузГТУ Тел. 3842- 39-63-35.. <a href="mailto:Email: puchjob@mail.ru">Email: puchjob@mail.ru</a></p>	<p>Шумкина Татьяна Федоровна, -к.х.н., доцент, зам. декана фак-та наземного и подземного строитель- ства КузГТУ Тел. 3842- 39-69-83. <a href="mailto:Email: shtf.ngg@kuzstu.ru">Email: shtf.ngg@kuzstu.ru</a></p>