

ÕHUKESEKIHILISE KROMATOGRAAFIA JA PABERI- KROMATOGRAAFIA KASUTAMISEST POLÜTSÜKLILISTE AROMAATSETE SÜSIVESINIKE MÄÄRAMISEL

I. ARRO

Polütsükliliste aromaatsete süsivesinike määramisel on järjest laialdasemalt hakatud kasutama õhukesekihilist kromatograafiat ja paberikromatograafiat, millel on eelseid kolonnides teostatava adsorptsioonikromatograafia ees. Nimelt võimaldavad mõlemad käsitletavad meetodid töödelda väikesi ainehulki, teostada analüüsi lühikese ajaga ning eraldada komponente teravamalt. Et õhukesekihilise kromatograafia ja paberikromatograafia printsiibid on erinevad, võib keerulise koostisega segude analüüsil saavutada häid tulemusi mõlema meetodi kooskasutamiseaga.

Esimesena kasutasid õhukesekihilist kromatograafiat Izmailov ja Schraiber [1] orgaaniliste ühendite segude lahutamiseks. Teataval määral analoogilise katse tegid Meinhard ja Hall [2] anorgaaniliste ainetega.

Märgatavat edu õhukesekihilise kromatograafilise analüüsi meetodi arendamisel saavutasid Kirchner ja Miller [3, 4, 5, 6, 7], kes terpeenklassi ühendite lahutamiseks katsetasid mitmesuguseid adsorbente.

Algupärase õhukesekihilise kromatograafilise analüüsi meetodi töötas välja Mistryukov [8]. Amiinide, amiidide jt. ühendite lahutamiseks kasutas ta matistatud klaasplaadile fikseerimata 0,2—0,5 mm paksust alumiiniumoksiidikihti. Seda meetodit edasi arendades töötas Mistryukov [9] välja poolpreparatiivse õhukesekihilise kromatograafia. Adsorbendina kasutas ta 2 mm paksust klaasile fikseerimata alumiiniumoksiidikihti.

Õhukesekihilisel kromatograafilisel analüüsil kasutatakse adsorbentidena enamasti silikageeli, ränihapet ja alumiiniumoksiidi. Solventide valikul võib arvestada adsorptsioonikromatograafias kehtivaid seaduspärasusi. Wollish jt. [10], refereerides Trappe ja Stahli töid, toovad kokkuvõtlikke andmeid lahustite elueerimisvõime kohta. Viimane suureneb üldiselt lahusti polaarsuse tõusuga. Nii näiteks suureneb elueerimisvõime reas heksaan < süsiniktetrakloriid < bensool < kloroform < eeter < atsetoon < etanool < metanool. Väike vee lisand solventides nõrgendab silikageeli või alumiiniumoksiidi adsorptsioonivõimet, suurendades seega ainete liikuvust.

Wollish'i jt. [10] artiklist ning perioodikas ilmunud uurimustest selgub, et aromaatsete süsivesinike lahutamisele õhukesekihilise kromatograafiaga pole seni peaaegu mingit tähelepanu pööratud.

Võrreldes adsorptsioonikromatograafiliste meetoditega, on paberikromatograafia mõningal juhul eelistatud, sest ainete liikumise järjekord kromatogrammil on erinev [17]. Sellest tingituna avaneb võimalus adsorptsioonikromatograafiliste fraktsioonide täiendavaks lahutamiseks.

Polütsükliliste aromaatsete süsivesinike lahutamiseks paberikromatograafia abil on välja töötatud mitmeid meetodikaid [11, 12, 13, 14]. Parimaid tulemusi sel alal saavutasid Wieland ja Kracht [15] ning Spotswood [16, 17], kes kasutasid atsetüleeritud paberit. Urinud paberi atsetüleerimisastme ja Rf-väärtuste vastastikust sõltuvust, jõudis Spotswood järeldusele, et peale Rf-väärtuste määramise on aine kindlaks identifitseerimiseks oluline ka

spektraalanalüüs. Spotswood'i andmeil sobib suure Rf-väärtusega ainete lahutamiseks 27—29% atsetüüli ja väikese Rf-väärtusega ainete puhul 21—24% atsetüüli sisaldusega paber. Solventide süsteemidest andsid paremaid tulemusi etanool + toluool + vesi (17:4:1), etanool + bensool + vesi (12:6:1) ja metanool + eeter + vesi (4:4:1). Kokku võttes oleneb paberi lahutusvõime atsetüleerimisastmest, solventide süsteemist ja paberi struktuurist.

Avaldatud uurimuste põhjal võib järeldada, et õhukesekihilise kromatograafia ja paberikromatograafia meetodid aromaatsete süsivesinike eraldamiseks peaksid olema efektiivsed.

Neil kaalutlustel asuti käesoleva tööga uurima aromaatsete süsivesinike lahutamise võimalusi õhukesekihilise kromatograafilise ja paberikromatograafilise meetodiga ning töötati välja kromatograafiliste paberite uus atsetüleerimismetoodika. Viimane võimaldab paberilt eraldatud fraktsioonide spektraalanalüüsil saada paremaid tulemusi. Õhukesekihilise kromatograafia, paberikromatograafia ja spektraalanalüüsi kompleksse kasutamisega määrati 3,4-benspüreeni ja tema derivaatide sisaldus kamberahjuõlis.

Eksperimentaalne osa

Aromaatsete süsivesinike lahutamise meetodika väljatöötamisel õhukesekihilise kromatograafia abil kasutati Mistryukovi [9] poolt soovitatud aparatuuri. Adsorbendiks valiti alumiiniumoksiid, mis Klemmi jt. [22] andmeil lahutab aromaatsede ühendeid vastavalt nende struktuurile. Analüüsiks kasutati segu, mis koosnes püreenist, 1,2-benspüreenist, 1,2-bensantratseenist ja 3,4-benspüreenist (1:1:1:1). Ainete paiknemist kromatogrammil jälgiti ultravioletvalguses.

Ilmutav lahusti koostati kahest komponendist. Nõrga elueerimisvõimega solvendina kasutati n-hektaani, tugeva elueerimisvõimega solventidena — atsetooni, kloroformi ja bensooli.

Tabel 1

Aromaatsete süsivesinike lahutamine õhukesekihilisel kromatograafilisel meetodil

Al ₂ O ₃ mark	Solventide süsteem	Rf-väärtused				Märkused
		Püreen	1,2-bensantratseen	1,2-benspüreen	3,4-benspüreen	
Φ-1	5 ml atsetooni + 45 ml n-hektaani	0,75	0,69	0,67	0,67	Segust eraldub ainult püreen.
Φ-1	1,5 ml atsetooni + 50 ml n-hektaani	0,52	0,36	0,30	0,27	Segust eralduvad püreen ja 1,2-bensantratseen.
Φ-3	5 ml atsetooni + 45 ml n-hektaani	0,77	0,70	0,64	0,63	Segust eralduvad püreen ja 1,2-bensantratseen.
Φ-3	1,5 ml atsetooni + 50 ml n-hektaani	0,69	0,54	0,45	0,45	Segust eralduvad püreen ja 1,2-bensantratseen.
Φ-1	25 ml bensooli + 25 ml n-hektaani	0,89	0,83	0,75	0,73	Segust eralduvad püreen ja 1,2-bensantratseen.
Φ-3	2 ml kloroformi + 50 ml n-hektaani	0,55	0,39	0,32	0,30	Segust eralduvad püreen ja 1,2-bensantratseen.
Φ-3	3 ml kloroformi + 50 ml n-hektaani	0,60	0,45	0,36	0,32	Segust eralduvad püreen ja 1,2-bensantratseen. 1,2- ja 3,4-benspüreen ei eraldunud täielikult.
Φ-3	5 ml kloroformi + 45 ml n-hektaani	0,68	0,54	0,41	0,36	

Parimaid tulemusi saavutati n-heksaani ja kloroformi seguga (9:1—16:1).

Atsetooni liigne polaarsus ei võimaldanud tema kasutamisel ilmutava lahusti komponendina saada häid lahutamise tulemusi. Bensooli elueerimisvõime osutus väikeseks ja komponendid ei eraldunud teravalt piiritletuna, mistõttu tekkisid nn. «sabad».

Kasutatud adsorbendid, s. o. alumiiniumoksiid (mark Φ -1 ja Φ -3), olid praktiliselt võrdse lahutusvõimega.

Võrdlevate andmete saamiseks analüüsiti eespool kasutatud etaloonsegu Mistryukovi meetodil. Selgus, et selle meetodi otsene rakendamine aromaatsete süsivesinike lahutamiseks ei anna tulemusi solventide süsteemi liigse polaarsuse tõttu. Kõik etaloonsegu komponendid liikusid koos ilmutava lahusti frondiga ja mingit lahutumist ei toimunud.

Võrreldes käesoleva töö tulemusi kolonnides teostatud kromatograafilise analüüsiga selgub, et õhukesekihilise kromatograafia resultaadid on paremad. Näiteks pole Dubois' [18] andmeil võimalik alumiiniumoksiidiga täideid kolonnides lahutada teineteisest 1,2- ja 3,4-benspüreeni; 1,2-bensantratseeni ja 3,4-benspüreeni lahutumine toimub osaliselt. Õhukesekihiline kromatografeerimine eraldab 1,2-bensantratseeni täielikult 3,4-benspüreenist; 1,2-benspüreeni eraldumine 3,4-benspüreenist on märgatav, kuid ei toimu täielikult.

Aromaatsete süsivesinike lahutamiseks paberikromatograafilisel meetodil kasutati spetsiaalset tuhavaba filterpaberit «Ленинградская быстрая», mis atsetüleeriti Spotswood'i [16] soovitusel järgi äädikhappeanhüdriidiga ja väävelhappega. Analüüs teostati aromaatsete ühendite seguga, mis koosnes püreenist, 1,2-bensantratseeni, 1,2-benspüreenist ja 3,4-benspüreenist võrdseis kogustes. Ilmutav lahusti valmistati eestrist, metanoolist ja veest (4:4:1). Kromatografeerimine teostati langevas voolus, mis võrdse atsetüülsisalduse puhul paberis võimaldas lahutada väga erinevate Rf-väärtustega aineid. Ühendite paiknemist kromatogrammil jälgiti ultravioletvalguses. Õnnestus eraldada üksteisest püreeni, 1,2-bensantratseeni, 1,2-benspüreeni ja 3,4-benspüreeni.

Uuritavad ühendid ekstraheeriti pabereilt Soxleth'i aparatis. Solvendina kasutati etanooli. Saadud fraktsioonide puhtust kontrolliti spektraalanalüütiliselt.

Spektraalanalüüsil selgus, et koos uuritavate ainetega eraldus paberist ühendeid, mis 200—360 m μ piirkonnas põhjustasid valguse absorptsiooni. Tugev absorptsioon selles piirkonnas muudab spektraalanalüüsi sageli võimatuks. Viimane on aga oluline uuritavate ühendite kindlaks identifitseerimiseks.

Atsetüleerimata paberite ekstraktsioon näitas, et spektraalanalüüsi segavad ühendid tekkisid atsetüleerimisprotsessis. Arvatavasti toimus tselluloosi osaline hüdrolyüs kas väävelhappe või äädikhappeanhüdriidi toimele.

Hüdrolyüsiproduktide eraldamiseks ekstraheeriti atsetüleeritud pabereid enne kasutamist etanooliga 12 tunni vältel Soxleth'i aparatis. Tulemused olid ebarahuldavad.

Tselluloosimolekulide destruktsiooni vältimiseks katsetati paberite atsetüleerimist ilma väävelhappeta. Spotswood'i meetodiga võrdne lahutusvõime saadi pabereil, mida atsetüleeriti 48 tunni vältel 5 osast äädikhappeanhüdriidist ja 12 osast püridiinist koosneva seguga. Ekstraheerivate komponentide teket ei õnnestunud siiski täiel määral vältida, kuid nende hulk vähenes niivõrd, et paberikromatograafilisi fraktsioone oli võimalik puhastada spektraalanalüüsi segavaist komponentidest õhukesekihilise kromatografeerimisega.

Kasutades õhukesekihilist kromatograafiat ja paberikromatograafiat koos, määrati kamberahjuõlis 3,4-benspüreeni ja tema derivaatide sisaldus.

Analüüs toimus järgmiselt. Aromaatsete ühendite eraldamiseks kromatografeeriti lähteõli silikageelil [19]. Saadud kontsentratsioonist destilleeriti fraktsioon, keemispriiridega 230÷265° C 0,5 mm Hg rõhul, millest eraldati 3,4-benspüreen koos derivaatidega õhukesekihilisel kromatograafilisel meetodil. Adsorbendina kasutati alumiiniumoksiidi (mark Φ -3). Ilmutav lahusti koosnes kloroformist ja n-heksaanist (1:9). Saadi kuus erineva fluorestsentsiga fraktsiooni. Fraktsioonides esinevate ühendite struktuur identifitseeriti ultraviolet-spektraalanalüüsil [20]. Kvantitatiivsed määramised teostati kaalanalüütiliselt. Saadud tulemused esitatakse tabelis 2. Seal selgub, et kamberahjuõli sisaldab 0,81% 3,4-benspüreeni koos derivaatidega.

3,4-benspüreen eraldati derivaatidest püridiini ja äädikhappeanhüdriidiga atsetüleeritud paberite abil. Ilmutav lahusti koosnes eestrist, metanoolist ja veest (4:4:1).

Tabel 2

Kamberahjuõli aromaatses fraktsioonis, keemistemperatuuriga 230 ÷ 265° C
0,5 mm Hg rõhul, analüüs õhukesekihilisel kromatograafilisel meetodil

Fraktsiooni põhiline aromaatne struktuur	Sisaldus, %	
	analüüsitava fraktsioonis	lähteõlist
Antratseen + naftaliin	19,8	0,56
Püreen	32,5	0,93
1,2-bensantratseen	6,5	0,19
Krüseen	0,7	0,02
3,4-benspüreen	28,5	0,81
O+S-ühendid	12,0	0,34
Kokku	100,0	2,85

Benspüreenide fraktsioon puhastati õhukesekihilise kromatograafia abil ja 3,4-benspüreeni sisaldus määrati spektraalanalüütiliselt [21]. Leiti, et kamberahjuõli fraktsioonis, keemistemperatuuriga 230 ÷ 265° C 0,5 mm Hg rõhul, sisaldub 3,4-benspüreeni, arvatult lähteõlile, 0,17% ja tema derivaate 0,64%.

Järeldused

1. Ohukesekihilisel kromatograafilisel analüüsil, kasutades adsorbendina alumiiniumoksiidi, saavutatakse süsivesinike lahutamisel suurem kiirus ja eraldumisteravus kui kolonides.

2. Kromatograafiliste paberite uus atsetüleerimise meetodika võimaldab kasutada aromaatses süsivesinike analüüsiks spetsiaalset filterpaberit «Ленинградская быстрая». Atsetüleerimist pole võimalik teostada tselluloosimolekulide osalise lagunemiseta, sest destruktsioon toimub ka ainult äädikhappeanhüdrüüdi juuresolekul.

Kamberahjuõli aromaatses fraktsioonis, keemistemperatuuriga 230 ÷ 265° C 0,5 mm Hg rõhul, leidub 3,4-benspüreeni ja tema derivaate, arvatult lähteõlile, järgmises koguses: 3,4-benspüreeni 0,17% ja derivaate 0,64%.

KIRJANDUS

1. Измайлов Н. А., Шрайбер М. С. Фармация, 1938, № 3, стр. 1.
2. Meinhard J. H., Hall N. F. Anal. Chem., vol 21, 1949, p. 185.
3. Kirchner J. G., Miller J. M. Eng. Chem., vol. 48, 1952, p. 318.
4. Kirchner J. G., Miller J. M. Anal. Chem., vol. 28, 1951, p. 420.
5. Miller J. M., Kirchner J. G. Anal. Chem., vol. 24, 1952, p. 1480.
6. Miller J. M., Kirchner J. G. Anal. Chem., vol. 25, 1953, p. 1107.
7. Miller J. M., Kirchner J. G. Anal. Chem., vol. 26, 1954, p. 2003.
8. Mistryukov E. A. Czechoslov. Chem. Commun., vol. 26, 1961, p. 2071.
9. Mistryukov E. A. J. Chrom., vol. 9, 1962, p. 311.
10. Wollish E. G., Schmell M., Hawrylyshyn M. Anal. Chem., vol. 33, 1961, p. 1138.
11. Tarbell D. S., Brooker E. G., Vanterpool A. J. Am. Chem. Soc., vol. 77, 1955, p. 767.
12. Maly E., Nature, vol. 181, 1958, p. 698.
13. Franc J., Stransky Z. Czechoslov. Chem. Commun., vol. 24, 1959, p. 3611.
14. Gasparič J. Mikrochim. Acta, vol. 5, 1958, p. 681.
15. Wieland Th., Kracht W. Angew. Chemie, vol. 69, 1957, p. 172.
16. Spotswood T. M. J. Chrom., vol. 2, 1959, p. 90.
17. Spotswood T. M. J. Chrom., vol. 3, 1960, p. 101.
18. Dubois L., Corcery A., Monkman L. J. Inf. J. Air Pollution, vol. 2, 1959, p. 236.
19. Eby L. T. Anal. Chem., vol. 25, 1953, p. 1057.
20. Брукс Б. Т., Бура С. Б., Куртц С. С., Шмерлинг Л. А. Химия углеводородов нефти, т. I, 1958, стр. 278.
21. Дикун П. П. Вopr. онкологии, 1955, № 4, стр. 34.
22. Klemm L. H., Reed D., Miller L. A., Ho B. T. J. Org. Chem., vol. 24, 1959, p. 1468.

О ПРИМЕНЕНИИ ТОНКОСЛОЙНОЙ И БУМАЖНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

И. Арро

Резюме

В настоящей статье описываются методы определения полициклических ароматических углеводородов с применением тонкослойной и бумажной хроматографии. Результаты, полученные при разделении ароматических углеводородов на окисе алюминия методом тонкослойной хроматографии по скорости и четкости разделения, значительно превышают результаты, полученные при проведении процесса в колонках. Разработанная новая методика ацетилирования бумаги позволяет применять для бумажной хроматографии специальную фильтровальную бумагу «Ленинградская быстрая».

На основе разработанной методики определено содержание 3,4-бензпирена и его производных в сланцевой смоле камерных печей.

*Институт химии
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию
2. X 1963

ON THE APPLICATION OF THIN-LAYERED AND PAPER CHROMATOGRAPHY IN DETERMINING POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS

I. Arro

Summary

In the present paper methods of determining polycyclic aromatic hydrocarbons by thin-layered and paper chromatography are described. The results received at the division of aromatic hydrocarbons into aluminium oxides by methods of thin-layered chromatography, in their precision and accuracy of division, considerably surpass the results obtained by processing hydrocarbons in columns. The new methods of acetylizing paper afford the utilization, for paper chromatography, of the special filter paper «Ленинградская быстрая» ("the Leningrad Rapid").

On the basis of the elaborated methods the content of 3,4-benzpyrene and its derivatives in chamber-oven shale oil tar was determined.

*Academy of Sciences of the Estonian S.S.R.,
Institute of Chemistry*

Received
Oct. 2nd, 1963