

РАЗРАБОТКА ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ АНАЛИЗА ТЕРПЕНОВЫХ ОКСИПРОИЗВОДНЫХ

К. ЛЭЭТС,

кандидат химических наук

А. ЭРМ

Быстро развивающаяся химия соединений терпенового ряда выдвинула важную задачу анализа этих веществ. Поставленная задача весьма сложна, так как, с одной стороны, упомянутые вещества близки по своему строению и свойствам, что затрудняет их разделение, а, с другой стороны, они, даже в мягких условиях, способны изомеризоваться или претерпевать какие-либо другие изменения. Газохроматографический метод, дающий возможность точно и быстро проводить анализ смесей этих соединений, неоднократно применялся для анализа терпенов и их производных. В работах Бернарда [1], Янака и Цвркала [2], Либерти [3] и других [4–7] анализы терпеновых углеводов также были проведены этим же методом. Байер [8], Нав [9], Доманж и Лонгевелле [10] проводили газохроматографическим методом анализы терпеновых оксипроизводных, встречающихся в природных эфирных маслах.

Определены некоторые изопреноидные спирты C_{15} [11–13], а также продукты различных характерных реакций для терпенов: изомеризации α -пинена [14], дегидратации α -терпинеола [15] и линалоола [16, 17], циклизации различных терпеновых производных [18].

При анализе соединений терпенового ряда газохроматографическим методом в качестве стационарной фазы обычно используются: Аппезон (M и L), силиконовые смазки (DC-550, E-301), полиэфиры двухосновных кислот с гликолями, полиэтиленгликоль и т. д. В качестве твердой стационарной фазы используются инертные патентованные носители: «Хромосорб W», «Эмбасел», целит 545, огнеупорный кирпич C-22 и другие. Об использовании отечественных материалов для этих целей имеются лишь единичные данные [18].

При исследовании применимости газохроматографического метода для анализа смесей терпеновых оксипроизводных было выяснено, что результаты анализов в сильной степени зависят от конструкции применяемого прибора (в частности от конструкции испарителя и рабочей температуры колонки), природы активной поверхности твердого носителя и способов нанесения стационарной фазы на твердый носитель.

Проведенные нами исследования показали, что полностью инертным носителем в отношении терпеновых оксипроизводных является носитель «Хромосорб W», на котором не наблюдается признаков разложения анализируемых продуктов при рабочей температуре до 200°C (температурный предел применимости жидкой фазы — полиэтиленгликоля 4000). Носитель «Хромосорб W» не требует предварительной обработки.

При использовании диатомитового кирпича Апелевского завода и носителя ИИЗ-600, а также «Хромосорба Р» анализ вышеприведенных веществ не может быть проведен из-за их полного разложения на этих носителях. Авторами была разработана методика дезактивации этих носителей, заключающаяся в многократной обработке ма-

териала кипящей концентрированной соляной кислотой с последующим его подщелачиванием раствором едкого калия.

Результаты определений показали, что приготовленные таким образом насадки являлись вполне инертными при их использовании до температуры 180°. Это позволит расширить ассортимент твердых носителей для газохроматографии терпеновых оксипроизводных и дает возможность использовать отечественные материалы.

При определении применимости твердых носителей в качестве жидкой неподвижной фазы был использован полиэтиленгликоль 4000, вполне инертный к анализируемым веществам.

Как показали исследования, для получения удовлетворительных результатов анализа, другие жидкие фазы (типа полиэфиров двухосновных кислот с диолами), до нанесения на твердый носитель, должны быть предварительно нейтрализованы.

Авторами было установлено, что определяемые вещества, в зависимости от условий их испарения, могут претерпевать изменения во время анализа. При этом на изменение веществ могут оказать влияние материал и температура камеры впрыскивания. Из-за последних причин не могут быть использованы для анализа терпеновых оксипроизводных приборы конструкции УХ-1 в условиях более высоких температур. Кроме прибора УХ-1 были проведены исследования на приборе Хром-1. Для получения удовлетворительных результатов на этом приборе необходимо было усовершенствовать конструкцию его камеры впрыскивания, чтобы обеспечить контроль и регулирование ее температуры.

Большая чувствительность последнего прибора позволила решить задачу создания высокоэффективных колонок для анализа сложных смесей терпеновых производных, получаемых, например, при реакции изопрена с уксусной кислотой [19].

В результате данного исследования выяснено влияние различных посторонних факторов на результаты анализа терпеновых оксипроизводных газохроматографическим методом. Для проведения данного анализа разработана методика и создана аппаратура, исключающие искажающее действие этих факторов.

Экспериментальная часть

В качестве анализируемых веществ использовались технический гераниол и линалоол из природного сырья, предварительно очищенные точной ректификацией, и синтетический цитраль, получаемый при реакции Соммле из геранилхлорида — основного продукта реакции теломеризации изопрена с его гидрохлоридами [20].

Газохроматография приведенных веществ изучалась на приборе УХ-1, изготовленном Таллинским заводом измерительных приборов, и позже на приборе Хром-1, выпущенном заводом «Лабораторне Пристроје» (Чехословакия).

Прибор УХ-1 снабжен детектором теплопроводности (катарометром), скорость потока газа-носителя определяется при помощи измерителя с мыльной пленкой. Прибор снабжен испарителем из нержавеющей стали, конструкция которого, однако, не обеспечивает контроля и регулировки температуры камеры впрыскивания, поэтому требуется осторожность при анализе чувствительных к перегреванию веществ. Например, при рабочей температуре колонки 170° в выключенном испарителе температура была более 220° (определено в нерабочем положении). При повышении рабочей температуры колонки, с включением дополнительного нагрева испарителя, а также при проведении анализов сразу после достижения рабочей температуры колонки (подогрев с максимальным напряжением) наблюдается разложение гераниола и линалоола в испарителе (рис. 1а), о чем свидетельствует факт, что после стабилизации температуры при 170° без дополнительного нагрева испарителя на хроматограмме не обнаружено продуктов разложения этих же веществ (рис. 1б).

При использовании колонок с высокой разделяющей способностью необходимо провести анализ при более высоких температурах для уменьшения времени удерживания компонентов. Одновременно время удерживания может быть сокращено уменьшением

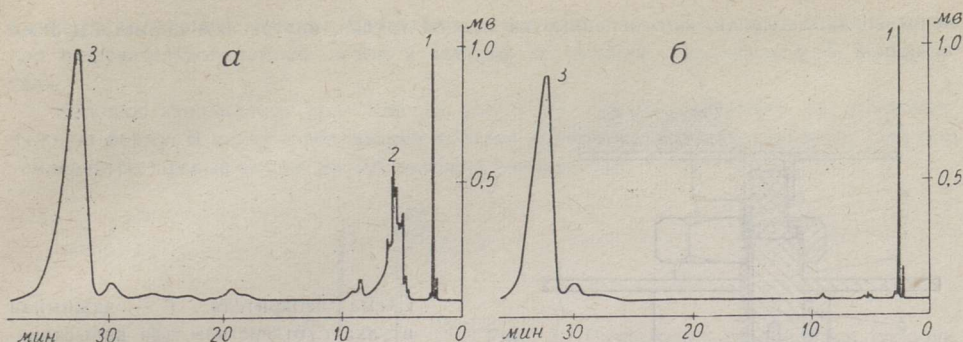


Рис. 1. *а* — Разложение гераниола в испарителе прибора УХ-1. *б* — Хроматограмма гераниола после стабилизации температуры испарителя прибора УХ-1.

$T = 170^\circ$, колонка 15% ПЭГ на ИНЗ-600, скорость потока водорода 30 мл/мин, величина пробы 0,015 мл; 1 — воздух; 2 — продукты разложения; 3 — гераниол.

количества жидкой фазы на носителе. На приборе УХ-1 первое условие не может быть выполнено из-за перегрева испарителя. Уменьшение жидкой фазы на носителе при использовании прибора УХ-1 также не может быть осуществлено, так как это требует введения меньшей пробы, количество которой лимитируется чувствительностью детектора, в данном случае катарометра. По вышеуказанным причинам использование высокоэффективных колонок для анализа терпеновых оксипроизводных на приборе УХ-1 невозможно.

Лучшие результаты были получены на приборе Хром-1. Прибор снабжен пламенно-ионизационным детектором, обеспечивающим высокую чувствительность прибора. Однако заводской испаритель не обеспечивал быстрого испарения пробы (рис. 2*а*), так-

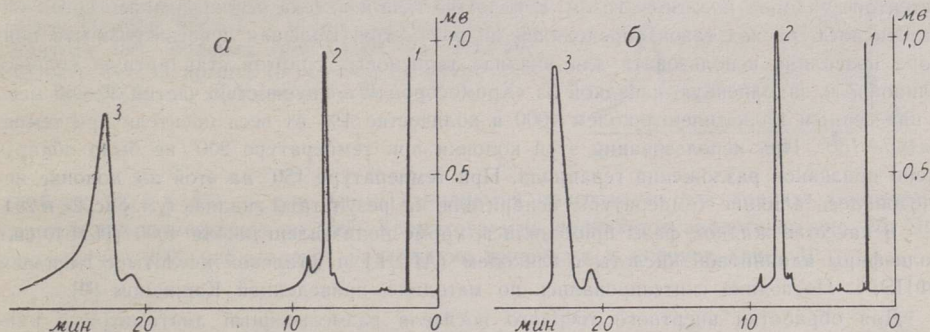


Рис. 2. *а* — Хроматограмма смеси гераниола с линалоолом на приборе Хром-1 с испарителем заводского изготовления. *б* — Хроматограмма смеси гераниола с линалоолом на приборе Хром-1 с новым испарителем. Температура испарителя 220° .

$T = 150^\circ$, колонка 4% ПЭГ на «Хромосорбе W», скорость потока аргона 15 мл/мин, величина пробы 0,002 мл; 1 — эфир; 2 — линалоол; 3 — гераниол.

же не контролировалась температура испарителя. После усовершенствования конструкции испарителя по приведенной схеме (см. схему) стали возможными контроль и регулирование температуры камеры впрыскивания. Было выяснено, что при температуре в испарителе от 160 до 220° происходит быстрое испарение пробы без заметного разложения (рис. 2*б*). При повышении температуры испарителя до 250° получается хроматограмма, аналогичная хроматограмме на рис. 1*а*, полученной на приборе УХ-1.

Так как колонки прибора Хром-1 заводского изготовления (U -образные, диаметром 8 мм, общей длиной 3,4 м, из нержавеющей стали) не могли обеспечить нужное разделение исследуемых смесей, и на внутренней поверхности колонок, после непродолжительного использования, были обнаружены следы ржавчины, то авторами были

использованы колонки, изготовленные из медной трубки, внутренним диаметром 3 мм и длиной 7—8 м.

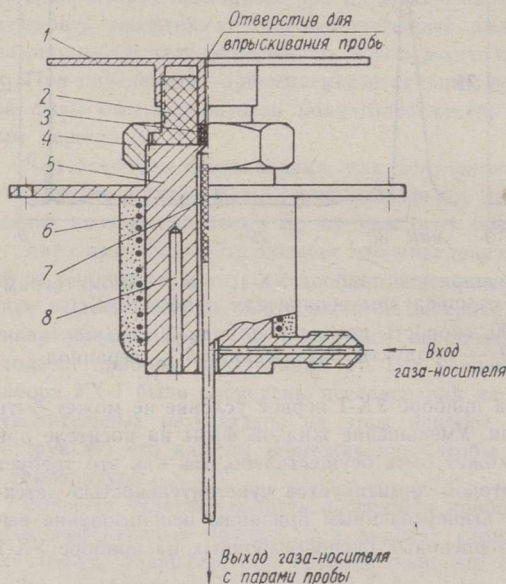


Схема испарителя. 1 — зажимная втулка с отверстием для впрыскивания пробы и с охлаждающей пластиной; 2 — фторопластовое уплотнение; 3 — пробка из силиконового каучука для впрыскивания пробы; 4 — зажимная муфта для фторопластового уплотнения; 5 — корпус испарителя; 6 — обмотка электронагрева с изоляцией; 7 — насадка из серебряной сетки; 8 — карман для термопары.

Для поддержания необходимой величины пламени в детекторе прибора приходилось, в силу малой скорости газа при выходе из колонки, разбавлять применяемый в детекторе водород инертным газом. В качестве газа-носителя использовались аргон или углекислота, расход газов определялся по ротаметру. Большая чувствительность прибора позволила использовать для анализа терпеновых спиртов стандартную колонку длиной 7 м, заполненную насадкой из «Хромосорба W», крупностью частиц 30—60 меш, с нанесенным полиэтиленгликолем 4000 в количестве 4% от веса носителя при температуре 150°. При использовании этой колонки при температуре 200° не было обнаружено признаков разложения гераниола. При температуре 150° на этой же колонке исследовалось влияние температуры испарителя на результаты анализа (см. рис. 2а и 2б).

В качестве жидкой фазы применялись, кроме полиэтиленгликоля 4000 (ПЭГ), еще полиэфир адипиновой кислоты с гликолем (АПЭГ) и фталевой кислоты с гликолем (ФПЭГ). Последние синтезировались по методике, приведенной Коршаком [21].

Для обработки инертного твердого носителя размельченный диатомитовый кирпич Апрелевского завода, носитель ИНЗ-600 (размер зерен 0,25—0,50 мм) или «Хромосорб Р» (крупность частиц 30—60 меш), кипятили в концентрированной соляной кислоте в течение 6 часов, промывали водой и снова кипятили в новой порции концентрированной соляной кислоты. Операцию повторяли 3—4 раза. Носитель промывался дистиллированной водой до получения нейтральной реакции промывных вод и, после прибавления небольшого количества аммиачной воды, высушивался при температуре выше 200°. Затем высушенный носитель перемешивался с метанольным раствором КОН, взятым в количестве 0,5—1% КОН от веса носителя. Растворитель удалялся выпариванием при температуре 120°. Таким образом, предварительно обработанный носитель рассевался на фракции размером зерен 0,16—0,20; 0,20—0,25; 0,25—0,31, 0,31—0,50 мм, которые использовались отдельно.

Для нанесения жидкой фазы необходимое ее количество растворяли в подходящем растворителе, объем которого был несколько меньше (около 10%) объема носителя для данной колонки, после этого, при перемешивании в высоком стакане, к раствору прибавлялся носитель. В случае применения синтезированных полиэфиров раствор предварительно нейтрализовался по фенолфталеину прибавлением раствора КОН

в спирте до розовой окраски. Растворитель выпаривался сначала вращением стакана под нагревательной лампой, потом в вакууме до полного удаления следов растворителя.

Колонки заполнялись при помощи вибратора, после заполнения им придавали нужную форму. В целях стабилизации колонки ее продували током инертного газа при температуре, превышающей на 10° рабочую температуру.

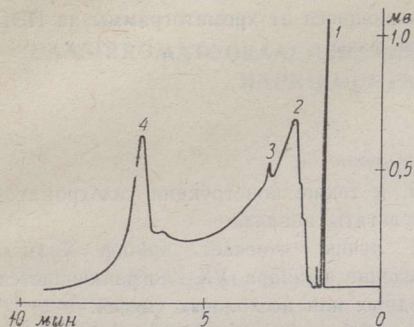
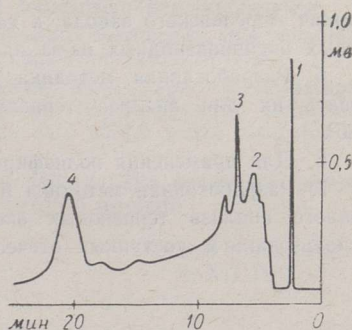


Рис. 3. Разложение гераниола в колонке. Прибор Хром-1, $T = 200^\circ$, температура испарителя 200° , скорость потока аргона 10 мл/мин, колонка 8% ПЭГ на ИНЗ-600, величина пробы 0,005 мл. 1 — эфир; 2 — продукты разложения; 3 — следы линалоола; 4 — гераниол.

Колонки с обработанной насадкой из диатомитового кирпича Апрелевского завода, носителя ИНЗ-600 и «Хромосорба Р» с нанесенным ПЭГ (15% при применении

Рис. 4. Разложение гераниола и линалоола в колонке. Прибор Хром-1, $T = 165^\circ$, температура испарителя 180° , колонка 10% АПЭГ на ИНЗ-600, скорость потока аргона 15 мл/мин, величина пробы 0,005 мл. (Обозначение см. рис. 3.)



прибора УХ-1 и 8% — при Хром-1) являются пригодными для анализа терпеновых спиртов при температуре до 180° . Хроматограмма получается аналогично рис. 26. При температуре 200° наблюдается разложение гераниола в колонке (рис. 3).

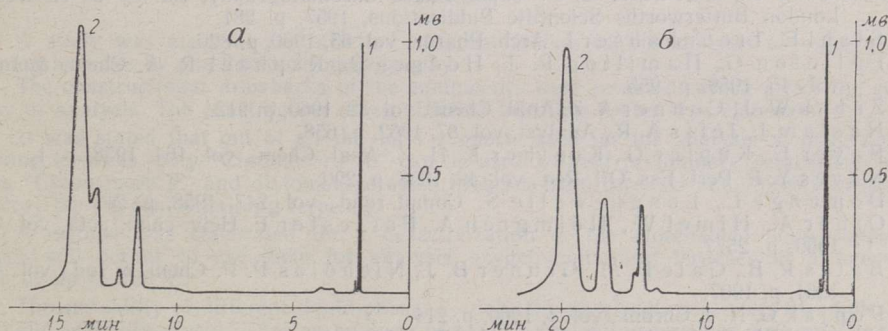


Рис. 5. а — Хроматограмма синтетического цитраля на приборе Хром-1. $T = 160^\circ$, температура испарителя 180° , колонка 8% ФПЭГ на ИНЗ-600, скорость потока аргона 15 мл/мин, величина пробы 0,002 мл. б — Хроматограмма синтетического цитраля на приборе Хром-1, $T = 150^\circ$, температура испарения 180° , колонка 4% ПЭГ на «Хромосорбе W», скорость потока аргона 15 мл/мин, величина пробы 0,002 мл. 1 — эфир; 2 — цитраль А.

С целью лучшего разделения смесей терпеновых производных были использованы колонки, заполненные носителем ИНЗ-600 с нанесенными жидкими фазами АПЭГ и ФПЭГ, которые обладают большей полярностью, чем ПЭГ. Упомянутые колонки требуют большей стабилизации, чем колонки с ПЭГ. При нанесении жидкой фазы без предварительной нейтрализации свободных кислот происходит разложение гераниола и линалоола на насадке (рис. 4). Предварительная нейтрализация ускоряет также процесс стабилизации колонки. На колонке с нанесенным ФПЭГ были получены хроматограммы синтетического цитраля (рис. 5а), отличающиеся от хроматограммы на ПЭГ (рис. 5б), благодаря большой полярности жидкой фазы.

Выводы

1. Природа твердого носителя, температура, а также конструкция газохроматографов оказывают определенное влияние на результаты анализа.
2. Требованиям анализа сложных смесей лучше отвечает прибор Хром-1, обладающий высокой чувствительностью. Применение прибора УХ-1 ограничивается анализом низкокипящих терпеновых оксипроизводных или несложных смесей.
3. Новая конструкция камеры впрыскивания обеспечивает контроль и регулирование температуры камеры.
4. Для анализа терпеновых оксипроизводных без предварительной дезактивации пригоден только «Хромосорб W». Отечественные носители ИНЗ-600, диатомитовый кирпич Апрелевского завода, а также «Хромосорб Р» непригодны для анализа терпеновых оксипроизводных из-за их разложения на вышеуказанных носителях.
5. Разработанная методика дезактивации носителей дает возможность использовать их для анализа терпеновых оксипроизводных при температуре не выше 180°.
6. Для применения полиэфиров необходимо их предварительная нейтрализация.
7. Разработанная методика и аппаратура обеспечивают проведение высокоэффективного анализа терпеновых оксипроизводных газохроматографическим методом с использованием доступных отечественных носителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bernhard R. A., Ass J. Off. Agr. Chemists, vol. 40, 1957, p. 915 (РЖХ, 17671, 1958).
2. Janak J., Cvrkal H. Collect. Czech. Chem. Comm., vol. 24, 1959, p. 1967.
3. Liberty A., Cartoni G. P. Vapor Phase Chromatography, Ed. by D. H. Desty London Butterworths Scientific Publications, 1957, p. 281.
4. Stahl E., Trennhauser L. Arch. Pharm., vol. 65, 1960, p. 826.
5. Eglinton G., Hamilton R. J., Hodges R., Raphael R. A. Chem. & Ind., vol. 45, 1959, p. 955.
6. Zubyk W. J., Conner A. Z. Anal. Chem., vol. 32, 1960, p. 912.
7. Haslam J., Jeffs A. R., Analyst, vol. 87, 1962, p. 658.
8. Bayer E., Kupfer G., Kruther K. H. Z. Anal. Chem., vol. 164, 1958, p. 1.
9. Naves Y.-R. Perf. Ess. Oil Rec., vol. 49, 1958, p. 290.
10. Domange L., Longuevalle S. Compt. rend., vol. 247, 1958, p. 209.
11. Oifer A., Himel W., Holmgren A., Forrester F. Helv. chim. acta, vol. 42, 1959, p. 2577.
12. Bates R. B., Gale D. M., Gruner B. J., Nicholas P. P. Chem. & Ind., vol. 47, 1961, p. 1907.
13. Popjak G. N. J. Chrom., vol. 4, 1960, p. 214.
14. Hüchel W., Gelscher E. Ann., vol. 625, 1959, p. 12.
15. Rudolff E. von. Can. J. Chem., vol. 39, 1961, p. 1.
16. Ascoli F., Crescenzi V. Chim. e ind. (Milan), vol. 40, 1958, p. 724.
17. Klouwen M. H., Heide R. ter. J. Chrom., vol. 7, 1962, p. 297.
18. Руденко Б. А., Кучеров В. Ф., Смит В. А., Семеновский А. В. Изв. АН СССР, ОХН, 1962, стр. 236.
19. Lennartz Th. Ber., vol. 76 B, 1943, p. 831.

20. Ляэтс К. В., Шумейко А. К., Розеноер А. А., Кудряшева Н. В., Пилъявская А. И. ЖОХ, т. 27, 1957, стр. 1510.
21. Коршак В. В. Общие методы синтеза высокомолекулярных соединений. М., Изд. АН СССР, 1953, стр. 445, 446.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
4. XII 1963

GAASIKROMATOGRAAFILISE MEETODI VÄLJATÖÖTAMINE TERPEENSETE HAPNIKUÜHENDITE ANALÜÜSIMISEKS

K. Lääts,

keemiateaduste kandidaat

A. Erm

Resümee

Uuriti mitmesuguste faktorite mõju terpeensete hapnikuühendite gaasikromatograafilisel analüüsil.

Selgitati välja kasutatud seadmete konstruktsioonilised puudused, mis avaldavad mõju analüüsi tulemustele. Töötati välja otstarbekohase aurustaja konstruktsioon.

Leiti, et terpeensete hapnikuühendite analüüsiks kasutatud tahketest kandjatest sobib ilma eelneva töötlemiseta ainult «Chromosorb W», kuna «Chromosorb P» ja diatomiitellised Inzevski ning Apreljevski tehastest lagundavad terpeenseid hapnikuühendeid.

Töötati välja meetodika nimetatud tahkete kandjate desaktiveerimiseks, mis võimaldab kasutada neid terpeensete hapnikuühendite analüüsiks kuni temperatuurini 180° C.

Uuriti erinevate vedelate faaside (polüetüleenglükool, adipiinhappe ja ftaalhappe polüestrid glükooliga) kasutatavust ja leiti, et terpeensete hapnikuühendite analüüsiks sobivad adipiinhappe ja ftaalhappe polüestrid glükooliga vaid pärast nende neutraliseerimist.

Uurimise lõppresultaadina konstrueeriti aparatuur ja töötati välja meetodika terpeensete hapnikuühendite täpseks analüüsiks gaasikromatograafilisel meetodil.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut

Saabus toimetusse
4. XII 1963

AN ANALYSIS OF OXYGEN-CONTAINING TERPENES BY GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY

K. Lääts, A. Erm

Summary

A study was made of the effect of different factors in the analysis of oxygen-containing terpenes by gas-liquid chromatography.

The constructional drawbacks of the equipments were revealed, which affect the accuracy of analysis. The construction of an efficient injection heater was elaborated.

It was stated that out of all the solid supports used for the analysis of oxygen-containing terpenes, only "Chromosorb W" can be used without preliminary processing, whereas "Chromosorb P" and diatomaceous earth firebrick from Inzevski and Aprelevski plants destroy the oxygen-containing terpenes.

A method was elaborated for a desactivation of the aforementioned solid supports, which will permit to use them for analysis oxygen-containing terpenes at a temperature of up to 180° C.

The suitability of different liquid phases — polyethyleneglycol, polyesters of adipic and phthalic acid with glycol — for an analysis of oxygen-containing terpenes was investigated, and the two last-mentioned proved suitable after neutralization.

Finally, the construction of an apparatus for an accurate analysis of oxygen-containing terpenes by gas-liquid chromatographic methods was elaborated.

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

Received
Dec. 4th, 1963