

УДК 582.951.4:631.563:543.54

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСОРБЦИИ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ЛЕТУЧИХ ПРОДУКТОВ,
ВЫДЕЛЯЕМЫХ КАРТОФЕЛЕМ ПРИ ХРАНЕНИИ**

**М. А. БОНДАРЕНКО, А. Ю. ТОМАЩУК, С. И. СОЛОВЬЕВ, А. Б. БЕЛИКОВ,
Р. А. ХМЕЛЬНИЦКИЙ**

(Кафедра физической и коллоидной химии)

Модифицирование системы ввода пробы хроматографа Биохром-27 путем установления термодесорбционной приставки позволило осуществить ввод проб, отобранных из контейнера с зараженным картофелем, непосредственно в аналитическую колонку.

Предложены условия газохроматографического анализа проб на стеклянных, капиллярных колонках с неподвижной жидкой фазой ПЭГ-40М.

Разработка методики определения начала гниения картофеля при хранении по выделяемым при этом специфическим компонентам связана с решением задач по предварительному их концентрированию, последующей десорбции и дальнейшему анализу.

Методика концентрирования кислородсодержащих соединений на твердых сорбентах при комнатной температуре и их последующая десорбция парами воды, а также методика газохроматографического ана-

лиза водных растворов с использованием набивных колонок описаны в работе [1]. Установлено, что на ранней стадии гниения картофеля выделяются ацетон, метилэтилкетон и этанол. Увеличение концентрации этих специфических компонентов в воздушных пробах, по предварительным данным, может свидетельствовать о начале заболевания картофеля.

Анализ газовых проб, которые были отобраны из контейнеров, моделирующих овощехранилище, методом хромато-масс-спектрометрии, показал, что, кроме указанных компонентов, в них содержится целый ряд кислородсодержащих органических соединений. Это подтверждается и литературными данными [2, 3].

Для анализа такого рода смесей в настоящее время наиболее приемлема газовая хроматография с использованием капиллярных колонок. Помимо эффективного разделения компонентов пробы, не менее важной задачей является ввод в хроматографическую колонку сконцентрированных летучих продуктов. Поэтому нам предстояло выбрать метод десорбции и соответствующую аппаратуру.

Мы остановились на методе термодесорбции с продувкой сорбента инертным газом как наиболее доступным и отвечающим необходимым требованиям. Блок-схема термодесорбционной установки приведена на рис. 1.

Газовая линия отбора проб (рис. 2) предназначена для продувки нагретой сорбционной трубки потоком газа-носителя и конденсации его в объеме дозатора. Газ-носитель через запорный вентиль поступает в регулировочный вентиль, который отрегулирован на расход газа-носителя 7 мл/мин. Данная скорость поступления газа-носителя для этой установки оказалась оптимальной, так как при меньшем расходе возросло бы время отбора сконденсированной пробы в дозатор, а увеличение расхода привело бы к неполной конденсации примесей в дозаторе, охлаждаемом жидким азотом, поскольку высокая скорость разогретого на концентраторе газа-носителя может вызвать сдвиг осевших на стенках органических соединений. Коммуникации, подводящие гелий от капсулы с сорбционной трубкой к дозатору и соединяющие последний с испарителем, нагреваются до температуры 70 °С. Подводящие коммуникации, капсулы для сорбционной трубки и дозатор изготовлены из нержавеющей стали. Четырехходовой кран в первом крайнем положении направляет поток газа-носителя через охлаждаемый жидким азотом объем дозатора (отбор проб в дозатор) и во втором крайнем положении соединяет объем последнего с системой подвода газа-носителя на вход капиллярной колонки (момент ввода пробы и хроматографический анализ введенной пробы). Две байпасные линии крана обеспечивают непрерывность подачи газа-носителя в испаритель на вход хроматографа в первом крайнем положении (при отборе проб в дозатор) и позволяют проводить дальнейшую продувку сорбционной трубки в течение хроматографического анализа для регенерации сорбента. Так как в среднем положении крана все коммуникации закрыты, для подачи газа-носителя на вход хроматографической колонки одиннадцатиходовой двухпозиционный кран блока ввода пробы и программирования давления хроматографа переводится во второе положение. При этом не только не прекращается подача газа-носителя в испаритель, но и происходит

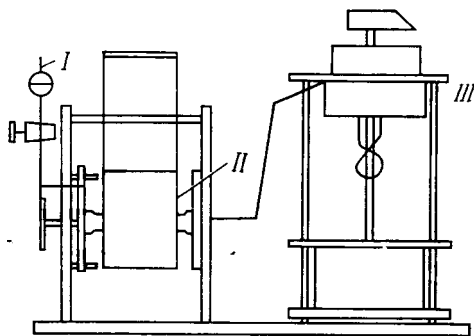


Рис. 1. Блок-схема термодесорбционной установки.

I — газовая линия отбора проб; *II* — печь нагрева капсулы сорбционной трубки с блоком установки капсулы; *III* — система нагрева дозатора.

продувка испарителя в целях удаления остатков предыдущей пробы. Выход газовой линии отбора проб соединяется с линией вакуума, создаваемого водоструйными насосом. Тем самым производится откачка газа-носителя из объема дозатора, которая необходима, поскольку разница температур в объеме дозатора при отборе пробы и его нагреве составляет 400 °С, что значительно увеличивает давление внутри дозато-

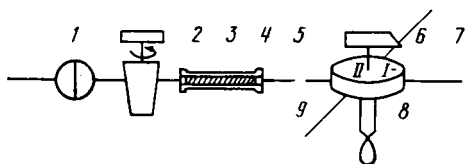


Рис. 2. Блок-схема газовой линии отбора проб.

1 — запорный вентиль; 2 — регулировочный вентиль; 3 — капсула с сорбционной трубкой; 4 — капилляр, соединяющий капсулу с четырехходовым краном; 5 — четырехходовой кран; 6 — капилляр, соединяющий объем дозатора с входом в хроматограф; 7 — выход газовой линии; 8 — объем дозатора; 9 — подвод газа-носителя к хроматографу.

ра в процессе нагрева и испарения пробы. Кроме того, могут наблюдаться значительные потери пробы.

Печь нагрева и блок установки капсулы сорбционной трубки обеспечивают равномерный и быстрый нагрев последней, а блок установки — удобство работы и герметизацию капсулы. Печь представляет собой две массивные половины, соединенные шарнирно. Температура устанавливается регулятором напряжения и составляет 130—

200 °С. Соединительные шарниры позволяют фиксировать две половины печи в двух крайних положениях: раздвинутом и совмещенном.

Установка и герметизация капсулы осуществляются двумя фланцами, один из которых подвижен. В подвижном фланце сделана проточка для подвода к капсуле газа-носителя от регулировочного вентиля.

Система нагрева дозатора включает три печи, две из которых, постоянно укрепленные на четырехходовом кране, обеспечивают его нагрев. Третья печь подвижна, она предназначена для быстрого разогрева объема дозатора после отбора пробы. Нагрев четырехходового крана необходим для исключения возможности конденсации веществ пробы на поверхности крана. Печь нагрева объема дозатора движется на трех направляющих штангах и крепится на различной высоте с помощью винтового держателя. Температура нагрева этих печей ~120°С. Нагрев подвижной печи осуществляется более мощной спиралью и регулируется отдельным регулятором напряжения. Температура разогрева этой печи 200—250 °С.

Для отбора проб сорбционную трубку с пробой помещают в капсулу, представляющую собой трубку из нержавеющей стали с утолщенными торцами. Капсула герметично зажимается специальными фланцами с уплотнителями из силиконовой резины, и подается газ-носитель. Чтобы обеспечить нагрев капсулы сорбционной трубки, печь опускается. При этом четырехходовой кран находится в первом крайнем положении и объем дозатора охлаждается жидким азотом. Выход линии отбора проб соединен с водоструйным насосом и откачивается. Время термодесорбции ~5 мин. По истечении этого времени закрывается вентиль подачи газа-носителя через линию отбора проб, одиннадцатиходовой двухпозиционный кран блока ввода проб хроматографа переводится во второе положение для подачи гелия на вход хроматографа и только затем четырехходовой кран переводится в среднее положение. С дозирующего объема снимается сосуд Дьюара с жидким азотом, обеспечивающим его охлаждение и конденсацию десорбирующихся с сорбционной трубки паров, и на дозатор надвигается подвижная печь. В этом положении она закрепляется. Время нагрева дозатора 1,5 мин. В дальнейшем одиннадцатиходовой кран блока ввода проб в колонку хроматографа переводится в первое положение, а четырехходовой кран системы термодесорбера — во второе крайнее положение. Включаются интегратор хроматографа и ход движения ленты самописца. Через 30 с подвижная печь нагрева объема дозатора опускается во избежание чрезмерного нагрева четырехходового крана.

Таким образом, описанная термодесорбционная установка обеспечивает ввод сконцентрированных проб воздуха из контейнера с зараженным картофелем непосредственно в аналитическую колонку. Для проведения газохроматографического анализа использовали специальный капиллярный хроматограф Биохром 27. Поскольку не была исключена вероятность присутствия в исследуемых пробах лабильных соединений, применялись стеклянные капиллярные колонки.

Наиболее характерными компонентами газовой фазы, отобранной над гнивающим картофелем, которые позволяют фиксировать начальную стадию гнивания, по предварительным данным [1], являются ацетон, этанол и метилэтилкетон (МЭК). В основе выбора неподвижной фазы лежала ее способность к селективному разделению указанной смеси. Поиск вели в ряду неподвижных жидких фаз различной полярности: OV-101, SE-30, XE-60 и ПЭГ-40М.

Анализ искусственной смеси проводили при температуре термостата колонок, соответствующей минимальной рабочей температуре используемых жидких фаз — 50 °С, на колонке длиной 50 м. Несмотря на высокую эффективность капиллярной стеклянной колонки, искусственную смесь указанных компонентов разделить не удалось ни на одной из малополярных жидких фаз. На силиконовых неподвижных жидких фазах OV-101 и SE-30 при разделении искусственной смеси ацетон и метанол выходили одним пиком с близким временем удерживания компонентов. На неподвижной жидкой фазе XE-60 метилэтилкетон и этанол не разделялись. Полное разделение смеси компонентов было получено на полярной жидкой фазе ПЭГ-40М. При выборе оптимальной температуры разделения компонентов искусственной смеси на колонке, заполненной ПЭГ-40М, учитывали и возможность детектирования компонентов смеси масс-спектрометрически. Установлено, что при температуре 60 °С происходит полное разделение смеси компонентов с высокой эффективностью и временем выхода каждого из пиков 1—2 с (рис. 3).

Анализ проб воздуха из контейнера с зараженным картофелем проводили в режиме работы хроматографа без деления потока для увеличения предела обнаружения определяемых веществ. Такой вариант ввода проб позволяет осуществлять эффективный ввод большого количества пробы (до 10 мкл) в капиллярную колонку. Газом-носителем служил гелий. Использовали стеклянную капиллярную колонку длиной 53 м с нанесенным слоем полярной неподвижной фазы ПЭГ-40М, эффективность которой $3 \cdot 10^5$ теоретических тарелок, и пламенно-ионизационный микродетектор. Температура нагрева испарителя 90 °С, нагрева детектора 150 °С.

На различных стадиях гниения картофеля были получены хроматограммы проб летучих компонентов, содержащих, помимо пиков ацетона, метилэтилкетона и этанола (минимальная концентрация каждого анализируемого компонента 10^{-9} г/мкл), ряд других кислородсодержащих соединений, часть из которых удалось идентифицировать по времени удерживания чистых органических соединений, таких, как хлористый метил, этилен, этилацетат, метанол, изопропанол, метилизопропилкетон, ацетальдегид и бутанол.

Таким образом, реализация метода термодесорбционного ввода сконцентрированных летучих компонентов жизнедеятельности картофе-

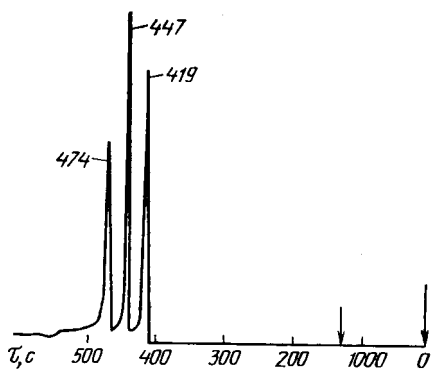


Рис. 3. Хроматограмма искусственной смеси состава (в 2 мл воды содержится по 1 мкл ацетона, метилэтилкетона и этанола; прямой ввод 1 мкл пробы шприцем Гамильтона).

Время удерживания: 419 с — ацетон; 447 с — метилэтилкетон; 474 с — этанол.

ля и газохроматографический анализ их на стеклянной капиллярной колонке, заполненной полярной неподвижной фазой ПЭГ-40М, позволяют расширить набор фиксируемых компонентов в газовой пробе, по которым можно идентифицировать различные стадии гниения картофеля. Как, например, помимо компонентов, характерных для ранней стадии гниения картофеля [1], можно указать на хлористый метил и этилен. Для более поздней стадии гниения характерны изменения интенсивности пиков ацетальдегида и бутанола.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лукашенко И. М., Калинин Г. А., Исидоров В. А., Соловьев С. И. Методика концентрирования и десорбции специфических компонентов, выделяемых при хранении картофеля. — Изв. ТСХА, 1987, вып. 2, с. 174—178. —
2. Varns J. — Seed Potato, 1981, vol. 21, N 1, p. 28—29. — 3. Varns J., G l i n n M. — Am. Potato J2, vol. 56, N 4, 1979, p. 185—199.

Статья поступила 22 сентября 1986 г.

SUMMARY

Modification of sample input system in chromatograph Biochrom-27 by installation of thermodesorptive attachment allowed to put in samples selected from the container with infected potatoes directly into analytical column.

The conditions of gas-chromatographic analysis of samples on glass capillary columns with stationary liquid phase PEG-40M are suggested.