

УДК 582.951.4:631.563:543.54

МЕТОДИКА ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА РАСТВОРОВ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ, ВЫДЕЛЯЕМЫХ ПРИ ХРАНЕНИИ КАРТОФЕЛЯ

И. Б. НЕМИРОВСКАЯ, В. А. ИСИДОРОВ, Г. А. КАЛИНКЕВИЧ,
М. А. БОНДАРЕНКО

(Кафедра физической и коллоидной химии)

Разработана методика газохроматографического анализа водных растворов ацетона, этилового спирта и метилэтилкетона — специфических компонентов, выделяемых при гниении картофеля. Хроматографическое разделение проводили на 3-метровой колонке, заполненной 10 % Твином-40 на Хромосорбе W-AW.

Методика может быть использована для установления начала гниения картофеля при условии предварительного концентрирования летучих продуктов разложения.

Хранение картофеля и других овощей в течение длительного периода требует постоянного контроля их сохранности и отсутствия очагов гниения. Болезни клубней при хранении часто обнаруживают по специфическим летучим продуктам, образующимся в результате различных патологических изменений. Эти продукты представляют собой сложную многокомпонентную смесь соединений разной природы [5]. Концентрация продуктов разложения в атмосфере картофелехранилища составляет 10^{-7} — 10^{-11} %.

Для определения начала гниения картофеля предлагается использовать метод предварительного концентрирования летучих продуктов на твердых сорбентах при комнатной температуре с последующей термодесорбцией парами воды узкой фракции специфических компонентов [2]. Для анализа водных растворов этих компонентов был выбран метод газожидкостной

хроматографии — один из наиболее широко применяемых методов анализа летучих продуктов.

В настоящей работе дана методика газохроматографического анализа водных растворов кислородсодержащих соединений, выделяющихся в процессе хранения картофеля. Объектами исследования являлись водные растворы специфических компонентов, выделяемых из здоровых и зараженных клубней картофеля сорта Лорх, который был выращен на дерново-подзолистой почве в опытно-производственном хозяйстве «Ильинское» Московской области. Заражение клубней проводили культурой мягкой мокрой гнили *Ervinia sagittovora* по методике [2], так как мокрая гниль в основном поражает картофель при хранении.

Газохроматографический анализ осуществляли на отечественном хроматографе

«Цвет-104», снабженном пламенно-ионизационным детектором.

Поскольку в работе [2] в качестве специфических компонентов, характеризующих начало гниения картофеля, выбраны ацетон, метилэтилкетон (МЭК) и этанол, для отработки методики анализа использовали водные растворы указанных компонентов при соотношении 1:1:1. Для хроматографического разделения прежде всего был опробован сорбент Порапак Р. Пористые сорбенты этого типа широко применяются

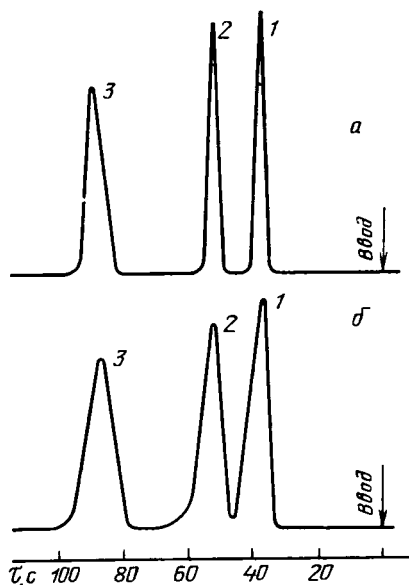


Рис. 1. Хроматограмма водного раствора искусственной смеси ацетона (1), МЭК (2) и этанола (3), полученная на колонке длиной 2,5 м, заполненной Порапаком Р.

a — новая колонка; *б* — колонка после 10-кратного использования.

для определения примесей в воде, их можно использовать при анализе полярных соединений с небольшой молекулярной массой [4], а также для анализа летучих продуктов гниения картофеля, собранных путем концентрирования в охлаждаемых ловушках с последующей их термодесорбцией [5].

На рис. 1 представлены хроматограммы водного раствора искусственной смеси ацетона, МЭК и этанола, полученные при его разделении на колонке 2,5 м, заполненной Порапаком Р фракции 50—80 меш. Анализ проводили при температуре 180 °С, температура испарителя 150 °С, скорость газа-носителя (гелия) 30 мл/мин.

Как видно на рис. 1, высокая эффективность разделения водных растворов (хроматограмма *a*) по мере насыщения сорбента водой резко снижалась, что приводило к расширению задних фронтов пиков и нестабильности нулевой линии (хроматограмма *б*).

Таким образом, Порапак Р мало пригоден для многократного использования колонок при газохроматографическом разделении водных растворов специфических компонентов, выделяемых картофелем.

Последующий поиск адсорбента осуществляли исходя из необходимости приме-

нения лишь полярных неподвижных фаз. Были испытаны неподвижные жидкие фазы: диэтиленгликольсукцинат (ДЭГС), полиэтиленгликоль 20М, модифицированный 2-нитротерефталевой кислотой (FFAP), и Твин-40. При использовании колонок, заполненных сорбентами с указанными вы-

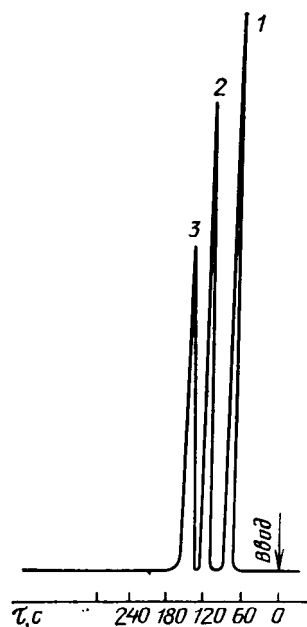


Рис. 2. Хроматограмма водного раствора смеси ацетона (1), МЭК (2) и этанола (3), полученная на 3-метровой колонке; последняя заполнена 10% Твином 40 на Хромосорбе W—AW (температура термостата колонки 60°С, испарителя — 150°С, скорость газа-носителя — 30 мл/мин).

ше жидкими фазами, селективное разделение компонентов искусственной смеси было высоко эффективным. Однако фазы ДЭГС и FFAP также оказались неустойчивыми к воде. Уже после 10-кратного введения проб на фазе FFAP эффективность разделения компонентов резко снизилась. На неподвижной фазе ДЭГС после выхода компонентов смеси при каждом анализе пробы появлялся широкий пик продуктов разложения фазы, что приводило к увеличению продолжительности анализа. Наилучшие результаты получены при использовании в качестве неподвижной фазы Твина-40, причем оптимальное количество этой фазы на твердом носителе Хромосорбе W—AW фракции 60—80 меш составило 10 %.

Приготовление сорбента осуществляли с учетом методики, представленной в работе [4]. Для силинизации твердого носителя 25 г Хромосорба W—AW помещали в химический стакан, заливали смесью 80 мл петроленного эфира и 15 мл гексаметилендисульфата. Содержимое кипятили в течение 1 ч в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником и хлоркальциевой

трубкой, добавляли 2 мл н-пропанола, и смесь выдерживали при комнатной температуре 1 сут, затем ее кипятили 2 ч и промывали петролейным эфиром.

Стекланную колонку промывали толуолом и заполняли 5 % раствором гексаметилдисилазана в толуоле и оставляли на 10—12 ч при комнатной температуре.

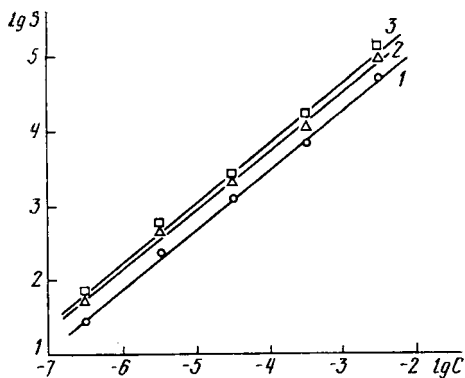


Рис. 3. Зависимость площади (S) хроматографических пиков ацетона, МЭК и этанола от их концентрации (C) в логарифмических координатах. Обозначения те же, что на рис. 2.

После этого раствор удаляли и колонку высушивали в тбке воздуха, присоединив ее к водоструйному насосу. Стекловоду также заливали раствором толуола и гексаметилдисилазана, выдерживали в течение 12 ч и высушивали в сушильном шкафу при 100—120 °С.

Для нанесения неподвижной жидкой фазы приготавливали раствор, состоящий из 1,9 г Твина-40 и 30 мл хлороформа, которым заливали 18,64 г силанизированного хромосорба W-AW HDMS. Растворитель отгоняли на роторном испарителе, насадку высушивали в вакууме при нагревании до 100 °С. Колонку, заполненную сорбентом, кондиционировали при программировании температуры от 50 до 120 °С со скоростью 2°/мин, а затем в изотермическом режиме при температуре 120 °С в течение 5 ч.

Хроматографирование как водного раствора искусственной смеси, так и полученных элюентов, снятых с концентратора, проводили при температуре колонки 60 °С, испарителя 120 °С, объемной скорости газоносителя 30 мл/мин. Скорость протяжки ленты самописца 10 мм/мин. Использована шкала ИМТ-05 от $20 \cdot 10^{-10}$ до $20 \cdot 1^{-12}$ А. Результаты разделения искусственной смеси на приготвленном сорбенте представлены на рис. 2. Абсолютное время удерживания ацетона 78 с, МЭК — 125, этанола — 150 с.

Таким образом, применение данной колонки позволило проводить анализ в изотермическом режиме, при этом время анализа по сравнению с таковым при использовании методики [5] резко уменьшилось и составило 3,0 мин.

Для проверки интервала линейности сигнала хроматографа найдена зависимость площади хроматографических пиков ацетона (1), МЭК (2) и этанола (3) от их

концентрации в логарифмических координатах (рис. 3). Линейность для указанных компонентов наблюдалась в широком интервале концентраций — от $2 \cdot 10^{-7}$ до $2 \cdot 10^{-2}$ объемных долей. Содержание ацетона, МЭК и этанола определяли по площадям пиков с помощью градуировочного графика (рис. 4). Как следует из рис. 4, нижний предел обнаружения составил $2 - 2,5 \cdot 10^{-7}$ мг/л для всех компонентов.

Разработанная методика использована для анализа предварительно сконцентрированных компонентов, образующихся при гниении картофеля. На рис. 5 представле-

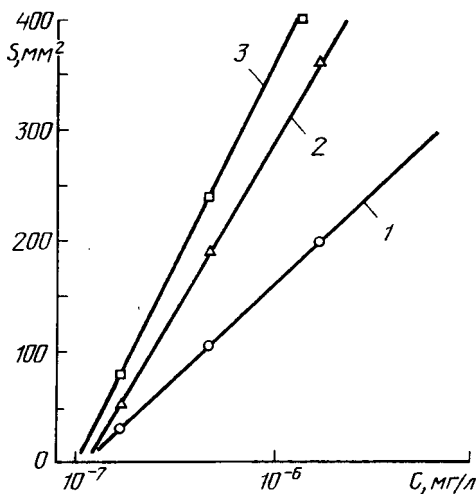


Рис. 4. Градуировочный график для количественного определения содержания ацетона, МЭК и этанола в водных растворах.

ны хроматограммы характеристических компонентов, выделяемых картофелем на разных стадиях его заболевания. Отбор проб и их анализ проводили каждые сутки.

Сравнение хроматограмм, представленных на рис. 5 и 2, показывает, что разделение ацетона, этилового спирта и МЭК при переходе от искусственной смеси к природному объекту не ухудшается. Практически аналогичны хроматограммы а и б на рис. 5. Это свидетельствует о том, что в 1-е сутки после заражения патологические изменения в клубнях отсутствуют. На 4-е сутки (рис. 5, в) количество летучих компонентов заметно увеличивается, однако внешние признаки заболевания не наблюдаются. По-видимому, количество характеристических компонентов в этот период следует считать диагностическим признаком начала гниения картофеля. На 7-е сутки после заражения наблюдаются явно выраженные признаки заболевания (рис. 5, г).

Результаты, полученные при анализе водных растворов характеристических компонентов, выделенных из картофеля на разных стадиях заболевания, укладываются в интервал линейной зависимости между площадью пика и концентрацией вещества, рассчитанный для искусственной смеси. Следовательно, калибровочный гра-

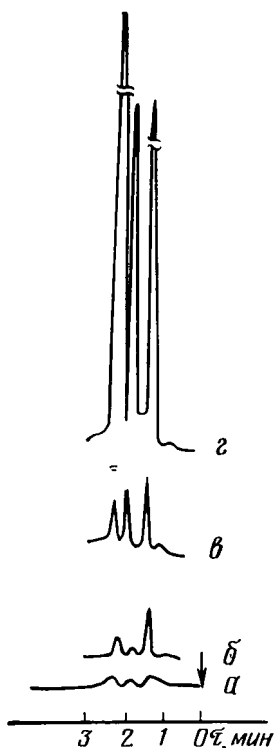


Рис. 5. Хроматограммы характеристических компонентов, образующихся при гниении картофеля.

a — здоровый картофель; *b*, *в*, *г* — соответственно через 1, 4, 7 сут после заражения.

фик (рис. 4) может быть использован для количественных расчетов.

Воспроизводимость результатов, полученная при 5-кратных повторностях для картофеля, составила 15 отн. %.

Таким образом, разработанная методика является надежной и чувствительной для определения содержания ацетона, этилового спирта и МЭК в водных растворах. Ее можно успешно применять для установления начальных стадий заболевания картофеля в процессе хранения при условии предварительного концентрирования продуктов разложения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Исидоров В. А. Органическая химия атмосферы. — Л.: Химия, 1985.
2. Лукашенко И. М., Калинин и др. Методика концентрирования и десорбции специфических компонентов, выделяемых при хранении картофеля. — Изв. ТСХА, 1987. вып. 2, с. 174—178.
3. Супина В. Насадочные колонки в газовой хроматографии. — М.: Мир, 1977.
4. Supin W. R., Neuty R. C., Krupps R. F. — J. of American Oil Chem. Sec., 1966, vol. 43. N 520, A-204A, 2280—232A.
5. Varns G, Gliun M. T. — Am. Potato J., 1979. vol. 56, N 4, p. 85—199.

Статья поступила 25 октября 1986 г.

SUMMARY

The technique of gaschromatographic analysis of acetone, ethyl alcohol and methylethylketone water solutions has been developed. The separation was made on a 3-meter column filled with 10 % Tvin-40 on Chromosorb W-AW.

The technique may be used to find out when stored potatoes start rotting with preliminary concentration of volatile decomposing products.