



УДК 543.544

Газохроматографическое определение синглетного кислорода с использованием α -терпинена

Овечкин А.С.^{1,2}, Рейнгеверц М.Д.², Карцова Л.А.¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет, институт химии, Санкт-Петербург

²ФГУП «РНЦ «Прикладная химия», Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 28.12.2014 г.

Предложен газохроматографический способ определения синглетного кислорода в газовых потоках с использованием α -терпинена в качестве «химической ловушки». Установлено, что аскаридол – продукт взаимодействия синглетного кислорода с α -терпиненом – в ходе анализа претерпевает термическую изомеризацию до изоаскаридола, 1,2-эпокси-*n*-ментан-3-она и 3,4-эпокси-*n*-ментан-2-она, что учтено при проведении количественных измерений. Также определено влияние степени покрытия α -терпиненом сорбента ХАД-2 на вклад в дезактивацию синглетного кислорода на его поверхности. Выявлены возможности улавливания синглетного кислорода с применением α -терпинена, нанесённого на тефлон – носитель, оказывающий минимальное влияние на степень дезактивации синглетного кислорода.

Ключевые слова: газовая хроматография, синглетный кислород, α -терпинен

GC determination of singlet oxygen using α -terpinene

Ovechkin A.S.^{1,2}, Reingeverts M.D.², Kartsova L.A.¹

¹St. Petersburg State University, Institute of Chemistry, St. Petersburg

²FSUE "RSC" Applied Chemistry", St. Petersburg

Singlet oxygen is a pollutant of the atmosphere, a component of photochemical smog. Its quantification is complicated by the lack of standard samples. The generator capable of producing gas streams with a given concentration of singlet oxygen is developed in CJSC "OPTEC". For its standardization, it is necessary to develop a technique of definition of singlet oxygen in the gas streams. To solve the problem method of "chemical traps" with GC analysis was chosen. It includes singlet oxygen absorption by passing air through the adsorption tube filled with adsorbent XAD-2 coated with α -terpinene and GC determination of ascaridole – the product of [4+2]-cycloaddition of singlet oxygen to α -terpinene. The proposed method takes into account the ascaridole thermal instability and the influence of the amount of α -terpinene on the singlet oxygen capture efficiency. It was established that the generator produces approximately 1.06 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ of singlet oxygen. The possibility of using PTFE as a carrier of α -terpinene was also investigated.

Keywords: gas chromatography, singlet oxygen, α -terpinene

Введение

Синглетный кислород – это два возбуждённых метастабильных состояния молекулярного кислорода, обладающие энергией большей, чем у кислорода в

основном триплетном состоянии. Он образуется фотохимически из триплетного кислорода под действием солнечного света на полициклические ароматические углеводороды и другие фотосенсибилизаторы, которые попадают в атмосферу из природных (вулканы, лесные пожары) и антропогенных (автомобильные выхлопы, ТЭС, мусоросжигающие заводы) источников. В результате взаимодействия синглетного кислорода с углеводородами образуются аллильные и эндо-перекиси, распад которых приводит к ряду процессов, генерирующих диоксид азота [1], являющийся токсичным веществом, раздражающим слизистые оболочки, а также способным вызывать кислотные дожди. С этим связана необходимость контроля содержания синглетного кислорода в атмосфере.

Существующие методы определения содержания синглетного кислорода обладают рядом ограничений [2]. Так, метод изотермического калориметра – неселективен [3]; метод ЭПР-спектроскопии работает при пониженном давлении [4,5].

Метод «химических ловушек» [6] позволяет устранить большинство ограничений других подходов и может быть использован для определения средней концентрации синглетного кислорода за выбранный промежуток времени. В качестве «ловушки» удобно использовать α -терпинен: это жидкость с высокой температурой кипения ($T_{\text{кип}}=173^{\circ}\text{C}$), а в результате взаимодействия с синглетным кислородом образует с количественным выходом стабильную эндоперекись – аскаридол [7-9] (рис. 1).

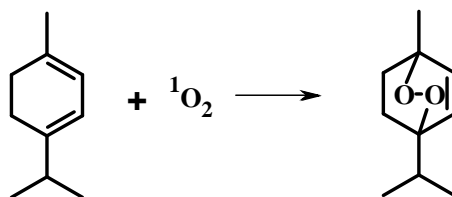


Рис. 1. Схема взаимодействия синглетного кислорода с α -терпиненом.

Однако в ходе газохроматографического анализа аскаридол претерпевает термическую изомеризацию до изоаскаридола и эпоксиментанонов (рис. 2), что осложняет его количественное определение [10]. Оптимизация условий «кондиционирования» колонки и температур детектора и испарителя позволяет минимизировать разложение аналита [11].

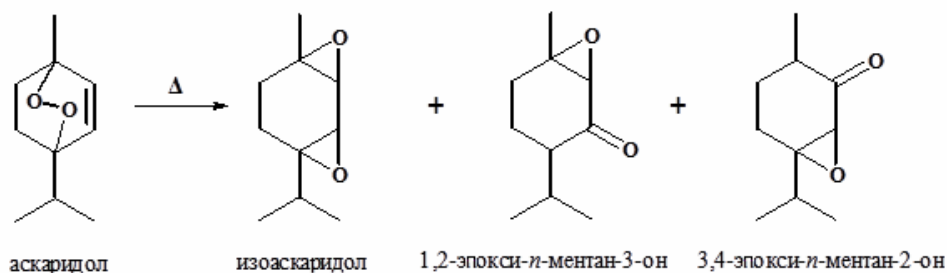


Рис. 2. Схема термического разложения аскаридола.

В компании ЗАО «ОПТЭК» (Санкт-Петербург) разработан опытный генератор синглетного кислорода, который должен стать стандартом синглетного кислорода при анализе газовых сред. Атмосферный воздух пропускается через камеру генерации, где под действием УФ-света и фотокатализатора молекулы триплетного кислорода переводятся в возбужденное синглетное состояние. В

настоящей работе выявляются аналитические возможности этого генератора (концентрация синглетного кислорода в потоке из генератора, стабильность создаваемой концентрации).

Эксперимент

Для проведения исследований использовали аскариндол («City Chemical LLC»), массовая доля основного вещества в котором не менее 99 %; α -терпинен («Sigma-Aldrich», массовая доля основного вещества не менее 95%; пористый полимерный сорбент Supelpak-2 (ХАД-2) производства фирмы Supelco; гранулированный тефлон ($d = 1$ мм); хладон 113, массовая доля основного вещества не менее 99.98%, стекловата (Supelco); тефлоновые трубки ($l = 20$ см, $d = 4$ мм).

В качестве источника синглетного кислорода использовали опытный генератор производства ЗАО «ОПТЭК».

Газохроматографический анализ проводили на газовом хроматографе HP 6890 производства фирмы Hewlett-Packard (Agilent), снабжённом пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и капиллярной кварцевой колонкой DB-5MS (длина 30 м, наружный диаметр 0.32 мм, неподвижная фаза 5% фенил-арилена-95% метилполисилоксан (толщина плёнки 0.5 мкм). Обработка результатов проводилась с помощью программного обеспечения HP GC ChemStation. Разделение проводили в режиме программирования температуры: изотерма 60 °С в течение 3 мин, нагрев до 160 °С со скоростью 25 °С/мин, изотерма 8 мин. Температура испарителя 120 °С, детектора 250 °С. Объёмный расход воздуха 400 см³/мин, водорода 45 см³/мин, поддувочного газа (азот) 40 см³/мин. В качестве газа-носителя использовали азот. Поток газа в колонке – 1.7 см³/мин; режим ввода – Split 1:30; объём вводимой пробы – 10 мм³.

Для приготовления поглотителя синглетного кислорода 10, 20 или 100 мг α -терпинена растворяли в 10 см³ хладона 113, и затем полученный раствор приливали к 2 г сорбента ХАД-2. Смесь помещали в круглодонную перегонную колбу объёмом 100 см³, обернутую в фольгу для защиты от света. Затем хладон отгоняли на роторном испарителе при 0 °С и пониженном давлении, создаваемым водоструйным насосом. Массовая доля α -терпинена в приготовленном поглотителе составляла 0.5, 1 или 5 %, соответственно.

При пробоотборе к выходному штуцеру генератора прикрепляли сорбционную трубку, заполненную 300 мг поглотителя и завернутую в фольгу (рис. 3). Скорость прокачки воздуха составила 3 л/мин, время пробоотбора – 240 мин.

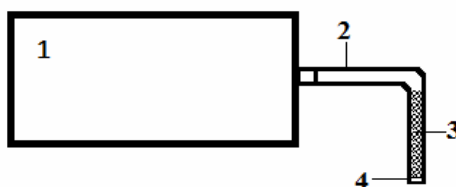


Рис. 3. Схема пробоотбора синглетного кислорода.

1 – генератор синглетного кислорода, 2 – тефлоновая трубка,
3 – поглотитель, 4 – стекловата.

Аскариндол экстрагировали с сорбента в ультразвуковой ванне тремя порциями хладона 113 по 3 см³; время каждой экстракции составило 6 мин, после чего объём экстракта доводили в мерной колбе до 10 см³.

При определении степени извлечения аскаридола параллельно проводили пробоотбор на сорбционные трубки с добавлением 1, 2 и 5 мкг аскаридола и без (табл. 1). Степень извлечения составила ~ 80%.

Таблица 1. Определение степени извлечения аскаридола.

Введено аскаридола, мкг	Найдено аскаридола	
	мкг	%
1	0.79	79.0
1	0.81	81.0
2	1.65	82.5
2	1.54	77.0
5	4.16	83.2
5	3.90	78.0

Обсуждение результатов

При построении градуировочной характеристики рассчитывали зависимость суммарной площади пиков аскаридола и продуктов его термического разложения [11] от концентрации раствора, принимая, что чувствительность пламенно-ионизационного детектора ко всем анализам одинаковая. Зависимость суммарной площади пиков аскаридола от концентрации хорошо аппроксимируется прямопропорциональной зависимостью (1).

$$S_{аск} = (3.07 \pm 0.03) \cdot C_{аск}, \quad (1)$$

где $S_{аск}$ – суммарная площадь пиков аскаридола, изоаскаридола и эпоксиментанонов, у.е.; $C_{аск}$ – концентрация раствора аскаридола, мкг/см³.

Содержание синглетного кислорода рассчитывалось по формуле (2)

$$C_{1O_2} = m_{аск} \cdot \frac{32}{168} \cdot \frac{1000}{720}, \quad (2)$$

где C_{1O_2} – содержание синглетного кислорода в потоке, мкг/м³; $m_{аск}$ – масса аскаридола, мкг; 32 – молекулярная масса кислорода, г/моль; 168 – молекулярная масса аскаридола, г/моль; 720 – объём прокаченного воздуха, л; 1000 – коэффициент для перевода л в м³.

Предел обнаружения синглетного кислорода был рассчитан по формуле (2) из предела обнаружения аскаридола, определённого как удвоенное значение стандартного отклонения шумового сигнала, и составил 20.0±0.05 нг/м³.

Синглетный кислород может дезактивироваться не только в результате реакции с α -терпиненом, но и при физическом или химическом взаимодействии с бензольными кольцами сорбента. Для установления минимального количества α -терпинена, необходимого для полного покрытия поверхности сорбента, доступной синглетному кислороду, проведена серия экспериментов с разными по составу поглотителями: 0.5, 1 и 5% α -терпинена. Установлено, что 1% α -терпинена достаточно для снижения влияния сорбента на улавливание синглетного кислорода (табл. 2).

В результате анализа воздуха в потоке из генератора установлено значение концентрации синглетного кислорода на уровне 1.06 мкг/м³ (табл. 3). Колебания в значениях содержания синглетного кислорода возможно связаны с влиянием влаги на время жизни синглетного кислорода [12].

Таблица 2. Зависимость фиксируемого количества синглетного кислорода от содержания α -терпинена на сорбенте ХАД-2.

Содержание α -терпинена, %	Масса аскарIDOла, мкг	Масса $^1\text{O}_2$, мкг	Содержание $^1\text{O}_2$ в потоке, мкг/м ³
0.5	2.00	0.38	0.53
1.0	3.05	0.58	0.86
5.0	3.10	0.59	0.87

Таблица 3. Содержание синглетного кислорода в воздухе из генератора.

Масса аскарIDOла, мкг	Масса $^1\text{O}_2$, мкг	Содержание $^1\text{O}_2$ в потоке, мкг/м ³	Среднее содержание $^1\text{O}_2$ в потоке, мкг/м ³
3.55	0.68	0.94	1.06±0.11
4.46	0.85	1.16	
4.14	0.79	1.10	
3.35	0.64	0.89	
4.46	0.85	1.19	
4.53	0.86	1.20	
3.88	0.74	1.03	
4.26	0.81	1.14	
3.48	0.66	0.91	
4.33	0.74	1.01	

Для практически полного исключения влияния сорбента нами было принято решение проверить возможность использования в качестве сорбционного материала тефлон, поскольку фторорганические соединения оказывают наименьшее влияние на дезактивацию синглетного кислорода. Однако α -терпинен на тефлоне не удерживается.

Для решения этой проблемы использовали охлаждающую камеру, состоящую из двух стальных пластин с бороздами, покрытыми тефлоном, а также элемента Пельтье между ними (рис. 4). Камеру устанавливали между генератором и сорбционной трубкой. Пельтье элемент охлаждали водой, в результате добились понижения температуры воздуха до $-7\text{ }^\circ\text{C}$.

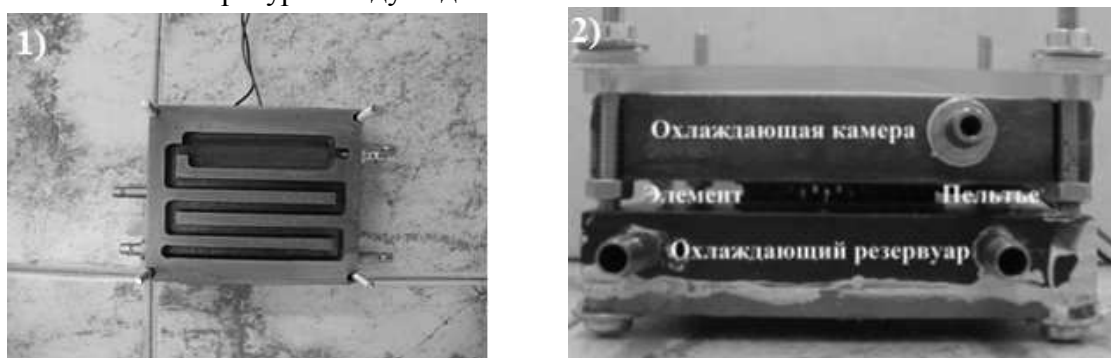


Рис. 4. Система охлаждения потока воздуха.

1 – вид сверху, 2- вид с торца.

Несмотря на использование охлаждённого потока воздуха, α -терпинен все-таки сдувался с сорбента. Таким образом, система *тефлон – α -терпинен* не может быть использована для определения синглетного кислорода в воздухе.

Заключение

Предложен способ газохроматографического определения синглетного кислорода в газовых потоках, учитывающий термическую нестабильность аскаридола. Подобран состав поглотителя, при котором снижается степень влияния сорбента на хемосорбцию синглетного кислорода. Однако вопрос о полном исключении влияния сорбента на количество улавливаемого синглетного кислорода требует дальнейших исследований.

Авторы признательны за поддержку и обсуждение работы генеральному директору ЗАО «ОПТЭК» В.П. Челибанову.

Список литературы

1. Pitts J. N., Khan A.U., Smith E.B., Wayne R. P. Singlet Molecular Oxygen and Photochemical Air Pollution // Environ. Sci. Technol. 1969. Vol. 3, pp. 241-247.
2. Овечкин А.С., Карцова Л.А. Методы обнаружения и определения синглетного кислорода // Журнал аналитической химии. 2015. Т. 70. № 1. С. 3-6.
3. Arnold S.J., Kubo M., Ogryzlo E.A. Relaxation and reactivity of singlet oxygen // Adv. Chem. Ser. 1968. V. 77, pp. 133-142.
4. Falick A. M., Mahan B. H., Myers R.J. Paramagnetic resonance spectrum of the $1\Delta_g$ oxygen molecule // J. Chem. Phys. 1965. Vol. 42. pp. 1837-1838.
5. Hasegawa K., Yamada K., Sasase R. et al. Direct measurements of absolute concentration and lifetime of singlet oxygen in the gas phase by electron paramagnetic resonance // Chem. Phys. Lett. 2008. V. 457, pp. 312-314.
6. Fuchter M., Hoffman B., Barrett A. Ring-Opening Metathesis Polymer Sphere-Supported seco-Porphyrazines: Efficient and Recyclable Photooxygenation Catalysts // J. Org. Chem., 2006. V. 71. pp. 724-729.
7. Valente P., Avery T., Taylor D., Tiekink E. Synthesis and chemistry of 2,3-dioxabicyclo[2.2.2]octane-5,6-diols // J. Org. Chem., 2009. V. 74, pp. 274-282.
8. Ogawa S., Fukui S., Hanasaki Y., Asano K., Uegaki H., Fujita S., Shimazaki R. Determination method of singlet oxygen in the atmosphere by use of α -terpinene // Chemosphere, 1991. V. 22, pp. 1211-1225.
9. Ogawa S., Fukui S., Hanasaki Y. et al. Diurnal changes of singlet oxygen like oxidants concentration in polluted ambient air // Chemosphere, 1996. V. 32, pp. 1823-1832.
10. Johnson M.A., Croteau R. Biosynthesis of ascaridole: iodide peroxidase-catalysed synthesis of a monoterpene endoperoxide in soluble extracts of *Chenopodium ambrosioides* fruit // Arch Biochem Biophys. 1984. V. 235. pp. 254-266.
11. Овечкин А.С., Рейнгерверц М.Д., Карцова Л.А. Газохроматографическое определение аскаридола – продукта взаимодействия синглетного кислорода с α -терпином // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 4. С. 439-444.
12. Schweitzer C., Schmidt R. Physical methods of Generation and deactivation of singlet oxygen // Chemical Reviews. 2003. V. 103. pp. 1685-1757.

References

1. Pitts J.N., Khan A.U., Smith E.B., Wayne R.P. Singlet Molecular Oxygen and Photochemical Air Pollution, Environ. Sci. Technol., 1969., V. 3, pp. 241-247.
2. Ovechkin A.S., Kartsova L.A. Methods for the Detection and Determination of Singlet Oxyge, J. of Analytical Chemistry, 2015, V. 70, No. 1, pp. 1-4.
3. Arnold S.J., Kubo M., Ogryzlo E.A. Relaxation and reactivity of singlet oxygen, Adv. Chem. Ser., 1968, V. 77, pp. 133-142.
4. Falick A. M., Mahan B. H., Myers R.J. Paramagnetic resonance spectrum of the

1Δg oxygen molecule, J. Chem. Phys., 1965, V. 42, pp. 1837-1838.

5. Hasegawa K., Yamada K., Sasase R., Miyazaki R., Kikuchi A., Yagi M. Direct measurements of absolute concentration and lifetime of singlet oxygen in the gas phase by electron paramagnetic resonance, Chem. Phys. Lett., 2008, V. 457, pp. 312-314.

6. Fuchter M., Hoffman B., Barrett A. Ring-Opening Metathesis Polymer Sphere-Supported seco-Porphyrazines: Efficient and Recyclable Photooxygenation Catalysts, J. Org. Chem., 2006, V. 71, pp. 724-729.

7. Valente P., Avery T., Taylor D., Tiekink E. Synthesis and chemistry of 2,3-dioxabicyclo[2.2.2]octane-5,6-diols, J. Org. Chem., 2009, pp. 274-282.

8. Ogawa S., Fukui S., Hanasaki Y., Asano K., Uegaki H., Fujita S., Shimazaki R. Determination method of singlet oxygen in the atmosphere by use of α-terpinene // Chemosphere, 1911. V. 22, pp. 1211-1225.

9. Ogawa S., Fukui S., Hanasaki Y. et al. Diurnal changes of singlet oxygen like oxidants concentration in polluted ambient air, Chemosphere, 1996. V. 32, pp. 1823-1832.

10. Johnson M. A, Croteau R, Biosynthesis of ascaridole: iodide peroxidase-catalysed synthesis of a monoterpene endoperoxide in soluble extracts of *Chenopodium ambrosioides* fruit, Arch Biochem Biophys. 1984, V. 235, pp. 254-266.

11. Ovechkin A.S., Reingeverts M.D., Kartsova L.A. Gazokhromatograficheskoe opredelenie askaridola – produkta vzaimodeistviya singletnogo kisloroda s α-terpinenom, Analitika i control, 2013, V. 17. No. 4, pp. 439-444. [in Russian]

12. Schweitzer C., Schmidt R. Physical methods of Generation and deactivation of singlet oxygen, Chemical Reviews, 2003, V. 103. pp. 1685-1757.

Овечкин Андрей Сергеевич – аспирант СПбГУ, инженер первой категории ФГУП «РНЦ «Прикладная химия», Санкт-Петербург.

Рейнгерц Михаил Давидович – к.х.н., начальник лаборатории ФГУП «РНЦ «Прикладная химия», Санкт-Петербург.

Карцова Людмила Алексеевна – д.х.н., профессор СПбГУ, Санкт-Петербург.

Ovechkin Ahdrey S. – Ph. D. student of St. Petersburg State University, engineer of «RRC» Applied Chemistry», St. Petersburg. E-mail: Lackser@gmail.com

Reingeverts Mikhail D. – Cand. Sci. (Chem), head of the laboratory of FSUE «RSC» Applied Chemistry», St. Petersburg

Kartsova Lyudmila A. – Dr. Sci. (Chem), professor of St. Petersburg State University, St. Petersburg.