



УДК 543.068.8:543.63

Сорбционные микротрубки как образцы состава летучих органических соединений на примере ромашки аптечной (*Chamomilla recutita R.*)

Павлова Л.В., Платонов И.А., Колесниченко И.Н., Новикова Е.А.

федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева»,
Самара

Поступила в редакцию 31.05.2018 г.

DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/600>

Предложено применение сорбционных трубок на основе инъекционных игл, заполненных сорбентами Tenax TA, Carborpack B, Porapak Q, Haye Sep N, MN-202, со сконцентрированными на них анализатами в качестве образцов состава летучих органических соединений. Оценка проводилась на примере газового экстракта цветков ромашки аптечной. Установлены параметры сорбции летучих органических соединений и сроки хранения сорбционных трубок с анализатами.

Ключевые слова: твердофазная микроэкстракция (ТФМЭ), сорбционные микротрубки, образцы состава, газовые смеси, цветки ромашки аптечной.

Sorption microtubes as samples of the composition of volatile organic compounds using the example of chamomile (*Chamomilla recutita R.*)

Pavlova L.V., Platonov I.A., Kolesnichenko I.N., Novikova E.A.

Samara University, Samara

At present, the solid-phase extraction method is widely used for the concentration of volatile organic compounds of technogenic and natural origin with a view to their further determination. Methods for the use of SPE for the preparation of vapor-phase sources of gas mixtures (PIGS) are known.

In our work, the properties of various sorbents for the solid-phase microextraction (SPME) of volatile organic compounds (VOC) of various classes were evaluated. The purpose of this work is to assess the possibility of using sorption tubes as samples of the composition of complex mixtures that allow both qualitative and quantitative assessment of the objects under study, using the example of VOC chamomile. As a model mixture, a gas extract of chamomile pharmacy containing esters, ketones, aldehydes, unsaturated hydrocarbons, aromatic compounds was used.

Concentration of VOC was carried out on sorption tubes on the basis of injection needles 0.8×38 mm, filled with sorbents with a particle size of 80/100 mesh. Manufacture of sorption microtubules was carried out as follows: the sharpened part of the needle is cut off, and the edges are rolled inwards. Filling was carried out by analogy with a packed column. The fixation of the sorbent from the side of the cut end was carried out according to the principle of a ball-point pen of a suitable size MN-202 granule (size 40/60 mesh), and in the head of the needle - a piece of silanized fiberglass. In the experiment, polymeric sorbents were used: Porapak Q, Tenax TA, Haye Sep N, MN-202 and Carborpack B carbon sorbent. It was found that for VOC chamomile, the volume of the gas extract for concentrating on sorption microtubes filled with Tenax TA should be within 1 cm³, Carborpack B - up to 10 cm³, Porapak Q - up to 5 cm³, MN-202 - up to 8 cm³, Haye Sep N - up to 2 cm³. To determine the shelf life of sorption microtubes with chamomile VOC, the con-

tent of β -farnesene and bisabolol oxide A was monitored at 3-month intervals for 1 year. The change in the concentration of β -farnesene and bisabolol oxide A is in the range of 5-10%, which fits into the value of the standard deviation determination of the concentration of these components at SPME. An estimate of the change in the areas of peaks of volatile components, such as 3-methylbutanal, 2-methylbutanal, ethyl-2-methylbutanoate, propyl-2-methylbutanoate, during storage showed a reduction in this characteristic within 15%. Sorption microtubes based on injection needles filled with Tenax TA, Carbopack B, Porapak Q, Haye Sep N sorbents can be used as samples of medium and low volatile organic compounds. Light volatile organic compounds are poorly held by these sorbents. The most universal sorbent for making samples of the composition of volatile compounds of various classes is MN-202. The approximate shelf life of the samples obtained is 1 year.

Keywords: solid phase microextraction (SPME), sorption microtubes, samples of composition, gas mixture, chamomile.

Введение

В настоящее время в аналитической химии актуален вопрос анализа и идентификации нанограммовых количеств веществ в сложных смесях. Для анализа малых концентраций летучих соединений используют твердофазную микроэкстракцию (ТФМЭ), но современные методики рекомендуют применение различных сорбентов для анализа соединений разных классов [1,2]. Кроме того, при анализе сложных смесей затруднена идентификация, в связи с наличием на рынке государственных стандартных образцов, содержащих по большей части только одно вещество. Использование твердофазной экстракции для изготовления стандартных образцов состава органических соединений – Парофазные Источники Газовых Смесей (ПИГС) – успешно зарекомендовало себя в аналитической практике [3]. ПИГС представляют собой сосуды, заполненные сорбентом с нанесенным на него аналитом. Недостаток состоит в том, что используется для нанесения на сорбент опять же только один аналит, поэтому для идентификации веществ в смеси необходимо приобретать несколько ПИГС или стандартных образцов веществ. Если изготавливать подобные стандартные образцы, нанося на сорбент смеси веществ, то это будет намного экономичнее для потребителей. Процесс приготовления искусственных газовых смесей, состоящих из веществ с сильно различающимися физическими параметрами, очень трудоемок [4, 5]. В природе существуют готовые источники газовых смесей – это эфирно-масличные растения, которые содержат летучие органические соединения (ЛОС) разных классов. Газовые экстракты таких растений вполне можно использовать в качестве модели для исследования свойств сорбентов. В ряде работ [6-8] доказывается воспроизведение количественного соотношения летучих компонентов растительного сырья при проведении парофазного анализа, следовательно, при парофазном анализе растений можно получать готовую газовую смесь. Ранее установлено, что при сорбции газового экстракта эвкалипта прутовидного, содержащего средне и малолетучие терпеноиды, на сорбционные микротрубки и дальнейшей десорбции аналитов, воспроизводится качественное и количественное соотношение компонентов [6]. В настоящей работе в качестве модельной смеси использовали газовый экстракт ромашки аптечной, который содержит помимо терпеноидов и ароматических соединений, также альдегиды, кетоны, сложные эфиры [9].

Целью настоящей работы является оценка возможности использования сорбционных трубок в качестве образцов состава сложных смесей, позволяющих провести как качественную, так и количественную оценку исследуемых объектов, на примере ЛОС ромашки аптечной.

Эксперимент

В качестве смеси сложного состава использовали газовый экстракт цветков ромашки аптечной. Образец цветков ромашки массой 1 г (влажность 5 %) помещали в пенициллиновый флакон, который герметично закрывали резиновой пробкой с фторопластовой прокладкой. Флакон с образцом устанавливали в контейнер для парофазного анализа (ПФА). Затем контейнер с образцом термостатировали при температуре 100°C в течение 30 мин. После термостатирования проводили отбор пробы для ПФА либо проводили ТФМЭ на сорбционную микротрубку газовой фазы над образцом со скоростью 2 см³/мин.

Способ изготовления сорбционных микротрубок. Микротрубки изготавливались из одноразовых инъекционных игл размером 0.8 × 38 мм [10]. Вначале обрезали заточенную часть металлической трубки иглы. Для фиксации сорбента со стороны обрезанной части трубки вставляли гранулу сорбента MN-202 подходящего размера по принципу шариковой ручки. Затем сорбент набивали в трубку как в обычную насадочную колонку. В металлической трубке со стороны полимерной головки иглы сорбент фиксировали также гранулой MN-202, а затем помещали в головку иглы небольшой кусочек силанизированного стекловолокна таким образом, чтобы головку иглы можно было без затруднений надеть на шприц.

В таблице 1 приведены характеристики используемых в эксперименте сорбентов. Выбор сорбентов обусловлен их универсальностью и шириной применения [1, 2].

Таблица 1. Характеристики сорбентов, используемых в эксперименте

Сорбент	Максимальная рабочая температура, °C [1,2]	Удельная поверхность, м ² /г	Масса сорбента в трубке, мг	Размер сорбента, мкм
Тенах™ ТА (Поли-дифенилоксид)	350	35	3	177/149
Carborack В (графитированный уголь) «Витохром М»	>400	100	3	177/149
Porapak Q (Этилвинилбензол/ дивинилбензол) «ALLTECH GmbH» CAS № 9043-77-0	250	550	3	177/149
Науе Sep N (Дивинил-бензол/ этиленгликольдиметакрилат)	165	405	3	177/149
MN-202 (Сверхсшитый полистирол)	200	800-1000 бипористый	1.7	400/250

Анализ проводили на газовом хроматографе Agilent 7890 GC, совмещенном с масс-селективным детектором с ионизацией электронным ударом 5975C производства Agilent Technologies. Разделение осуществляли на кварцевой капиллярной колонке с неподвижной фазой на основе сополимера 5%-дифенила 95% диметилсилоксана HP-5ms 30мх0.25ммх0.25мкм фирмы Agilent. Температура термостата колонок: изотерма 40°C в течение 5 мин, нагрев до 80°C со скоростью 2°C/мин, нагрев до 150°C со скоростью 7°C/мин, изотерма 5 мин, нагрев до 280°C со скоростью 10°C/мин, изотерма 5 мин. Температура испарителя 270°C. Температура источника

ионов 150°C. Температура квадруполя 230°C. Температура интерфейса 280°C. Поток газа-носителя 1 см³/мин; сброс 1:20. Диапазон сканирования: 45-350 а.е.м. Объем вводимой жидкой пробы 1 см³. Ввод пробы через сорбционную микротрубку осуществляли следующим образом: микротрубку насаживали на шприц объемом 2 см³, в который уже набран 1 см³ воздуха, затем микротрубка помещалась в испаритель хроматографа через уплотнительную мембрану и осуществляли ввод воздуха через микротрубку в испаритель с задержкой в 5 с.

Обсуждение результатов

В качестве сложной смеси органических соединений использовали газовый экстракт цветков ромашки аптечной, содержащий вещества различных классов: альдегиды, сложные эфиры, терпеновые соединения. Хроматограмма газового экстракта цветков ромашки аптечной с идентифицированными компонентами приведена на рисунке 1. Данные компоненты рассматривались в качестве реперов при оценке концентрирования на сорбентах.

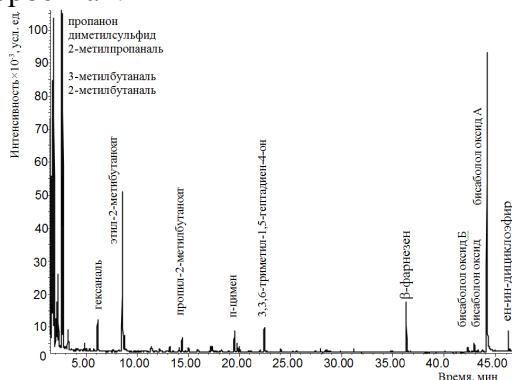


Рис. 1. Хроматограмма, полученная при прямом ПФА, цветков ромашки аптечной.

Основная задача исследования заключалась в подборе подходящего сорбента для проточной ТФМЭ ЛОС различных классов. Для оценки сорбционных свойств указанных выше сорбентов (табл. 1) определяли объем до проскока по соединениям, элюирующимся первыми на хроматограмме газового экстракта, а также имеющим наиболее интенсивные пики: по 2-метилбутанолу, этил-2-метилбутаноату. На хроматограмме газового экстракта цветков ромашки (рис. 1) 2-метилбутаналь, этил-2-метилбутаноат не являются первыми соединениями, но 2-метилбутаналь при определении объема до проскока выходит одновременно с первыми компонентами, такими как 2-пентанон, диметилсульфид, 2-метилпропаналь, 3-метилбутаналь, кроме этого пик 2-метилбутанала имеет большую интенсивность и хорошо разделяется с соседними компонентами газового экстракта, что позволяет в отсутствие ГСО оценить содержание компонента по площади.

Для ЛОС ромашки, исходя из данных таблицы 2 и рисунка 2, наиболее эффективными являются сорбенты Porapak Q, Carborack B и MN-202, а Tenax TA, Naue Sep N плохо удерживает легкие компоненты газового экстракта ромашки. При этом Tenax TA считается оптимальным сорбентом для концентрирования легколетучих органических соединений [1, 11]. Вероятно, в данном случае имеет значение количество сорбента в трубке, т.к. Tenax TA является макропористым сорбентом [2]. При использовании Carborack B и MN-202 было обнаружено, что после концентрирования газового экстракта ромашки в объеме 11 и 13 см³, соответственного для указанных сорбентов, резко ухудшается пропускная способность сорбционной микротрубки. Этим объясняется постепенное уменьшение отношения S/Scp (рис. 2). После

пропускания порядка 37 см^3 газового экстракта сорбционные микротрубки становятся практически непроходимыми для газового экстракта ромашки, о чем также свидетельствуют выходные кривые для описываемых сорбентов. Вероятно, на поверхности сорбентов происходит полимеризация компонентов газового экстракта, т.к. он содержит большое количество непредельных углеводородов. Возможными претендентами на полимеризацию могут быть винилэтанат, 3,3,6-триметил-1,5-гептадиен-4-он, 3,3,6-триметил-1,5-гептадиен-4-ол.

Таблица 2. Объем до проскока

Сорбент	Объем до проскока, $\bar{V} \pm \Delta$ ($n=5, P=0.95$), см^3	
	2-метилбутаналь	этил-2-метилбутаноат
Tenax TA	1.5 ± 0.5	2.3 ± 0.5
Carbopack B	10 ± 1.5	27.3 ± 1.2
Porapak Q	5.4 ± 0.3	39.2 ± 1.2
Haye Sep N	2.4 ± 0.5	3.2 ± 0.5
MN-202	8.3 ± 0.8	$>17.5 \pm 2.2$

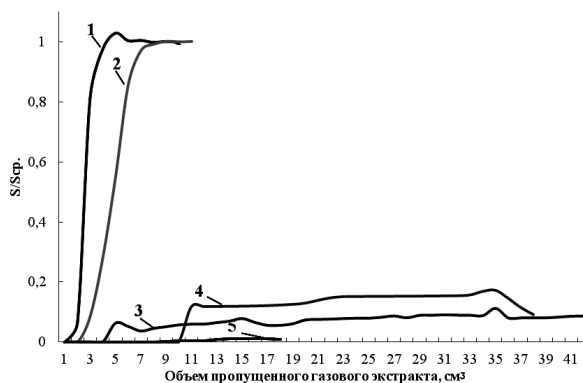


Рис. 2. Выходные кривые при концентрировании ЛОС цветков ромашки аптечной: 1 – Tenax TA, 2 – Haye Sep N, 3 – Porapak Q, 4 – Carbopack B, 5 – MN-202.

S/S_{cp} – отношение площади пика 2-метилбутанала на хроматограмме газового экстракта, пропущенного через сорбент, к площади пика 2-метилбутанала на хроматограмме ПФА газового экстракта цветков ромашки аптечной.

Таким образом, для ЛОС ромашки объем газового экстракта для концентрирования на сорбционные микротрубки, заполненные Tenax TA должен находиться в пределах до 1 см^3 , Carbopack B – до 10 см^3 , Porapak Q – до 5 см^3 , MN-202 – до 8 см^3 , Haye Sep N – до 2 см^3 . Полученные результаты показывают высокую производительность концентрирования, следовательно, предложенные системы могут использоваться для динамического концентрирования [12].

Далее изучали результаты термодесорбции компонентов с изучаемых матриц после концентрирования (табл. 3). Как показало визуальное сравнение хроматограмм и оценки площадей пиков – увеличение объема сконцентрированного газового экстракта приводит к увеличению площадей пиков малолетучих компонентов. Обнаружено, что концентрирование компонентов газовой смеси происходит не одинаково – после концентрирования и термодесорбции мы не получили хроматографический профиль, идентичный хроматографическому профилю газового экстракта ромашки (рис. 1, табл. 3). При термодесорбции с концентрационных микротрубок соотношение интенсивностей пиков поменялось: тогда как при ПФА максимальные пики соответствовали 2-пропанону, диметилсульфиду, 2-метилпропаналу, 3,3,6-триметил-1,5-гептадиен-4-ону, после ТФМЭ – 3-метилбутаналь, 2-метилбутаналь, этил-2-метилбутаноат, пропил-2-метилбутаноат, *n*-цимен, 3,3,6-триметил-1,5-гептадиен-4-

он, β -фарнезен, α -бисаболол оксид Б, бисаболон оксид, бисаболол оксид А. Наиболее универсальную сорбционную способность как по отношению к легколетучим, так и к малолетучим соединениям ромашки проявил MN-202, даже с учетом того, что масса данного сорбента в микротрубке почти в 2 раза меньше, чем у остальных сорбентов из-за размера гранул и геометрических особенностей микротрубки. Все остальные сорбенты хорошо удерживают лишь средне- и малолетучие компоненты. Такие компоненты как фарнезен и бисаболол оксид А, встречающиеся в паровой фазе в следовых количествах, при ТФМЭ при любых объемах прокачивания являются одними из доминирующих (табл. 3).

Таблица 3. Хроматограммы, полученные при 3 и 5 см³ ТФМЭ ЛОС ромашки аптечной.

	Объем газового экстракта при ТФМЭ	
	3 см ³	5 см ³
Carborack B		
Haye SepN		
MN-202		
Porapak Q		
Tenax TA		

Одним из главных параметров оценки образцов состава ЛОС на основе сорбционных микротрубок является срок хранения сорбционных микротрубок со сконцентрированными на них ЛОС ромашки. Параметры хранения сорбционных микротрубок с аналитами важны также при длительных перемещении образцов в случае пространственного разделении объектов анализа и аналитических лабораторий [12]. В литературе описаны исследования, демонстрирующие удовлетворительные результаты при сроках хранения аналитов на сорбционных трубках до 25 месяцев [1]. Для установления срока хранения сорбционных микротрубок с ЛОС ромашки был проведен контроль содержания β -фарнезена и бисаболол оксида А с периодичностью 3 месяца в течение 1 года (табл. 4).

Таблица 4. Оценка срока хранения сорбционных микротрубок с аналитами.

Вещество	Сроки десорбции	Концентрация компонентов в пробе после термодесорбции $\bar{x} \pm \Delta$, n=5, P=0.95, мкг/см ³				
		MN-202	HayeSepN	Porapak Q	Tenax TA	Carborack B
β -фарнезен	Сразу после ТФМЭ	0.71±0.04	1.54±0.03	0.48±0.07	0.21±0.02	3.87±0.08
	Через 6 месяцев	0.72±0.03	1.53±0.05	0.49±0.03	0.21±0.02	3.86±0.08
	Через 12 месяцев	0.69±0.03	1.45±0.03	0.51±0.04	0.22±0.02	3.85±0.07
Бисаболол оксид А	Сразу после ТФМЭ	0.06±0.01	0.14±0.02	0.21±0.02	0.17±0.02	0.41±0.03
	Через 6 месяцев	0.07±0.01	0.14±0.02	0.22±0.02	0.18±0.02	0.41±0.03
	Через 12 месяцев	0.07±0.01	0.15±0.02	0.20±0.03	0.18±0.03	0.40±0.06

Изменение концентрации β -фарнезена и бисаболол оксида А находится в пределах 5-10%, что укладывается в величину относительного среднеквадратичного отклонения определения концентрации данных компонентов при ТФМЭ. Оценка изменения площадей пиков легколетучих компонентов, таких как 3-метилбутаналь, 2-метилбутаналь, этил-2-метилбутаноат, пропил-2-метилбутаноат, при хранении показала уменьшение данной характеристики в пределах 15% .

Заключение

Сорбционные микротрубки на основе инъекционных игл, заполненные сорбентами Tenax TA, Carborack B, PorapakQ, HayeSepN, могут использоваться в качестве образцов состава средне и малолетучих органических соединений. Легколетучие органические соединения плохо удерживаются данными сорбентами. Наиболее универсальным сорбентом для изготовления образцов состава летучих соединений различных классов является MN-202. Ориентировочный срок хранения полученных образцов состава 1 год.

*Работа выполнена при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-43-630873).*

Список литературы

1. ГОСТ Р ИСО 16017-1-2007 Воздух атмосферный, рабочей зоны и замкнутых помещений. Отбор проб летучих органических соединений при помощи сорбционной трубки с последующей термодесорбцией и газохроматографическим анализом на капиллярных колонках. М. Стандартинформ. 2008. 32 с.
2. Другов Ю.С. Родин А.А. Пробоподготовка в экологическом анализе: практическое руководство. М. БИНОМ. Лаборатория знаний. 2009. 855 с.
3. ТУ 4215-001-20810646-2010 Источники газовых смесей парофазные ПИГС.
4. ГОСТ Р ИСО 6142-2008 Анализ газов. Приготовление градуировочных газовых смесей. Гравиметрический метод. М. Стандартинформ. 2009. 35 с.
5. Насибулина А.И., Оспанова Ж.Б., Тусупбекова А.И. // «О поверочных газовых смесях», материалы III Научно-практической конференции «Информационно-измерительная техника и технологии». 3-5 мая 2012 г. Томск. Изд-во Томского политехнического университета. 2012. С. 109-113.
6. Павлова Л.В., Платонов И.А., Никитченко Н.В., Колесниченко И.Н. // *Химия растительного сырья*. 2016. № 3. С. 135-146. DOI: 10.14258/jcprm.2016031299.
7. Ермакова Н.В., Арутюнов Ю.И., Онучак Л.А., Афанасьева П.В. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2016. Т. 16. № 1. С. 17-28.
8. Виттенберг А.Г., Иоффе Б.В. Газовая экстракция в хроматографическом анализе. Ленинград. Химия. 1982. 279 с.
9. Павлова Л.В., Платонов И.А., Архипов В.Г., Куркин В.А. и др. // *Аналитика и контроль*. 2013. Т. 17. № 1. С. 66-75.
10. Макаров Е.Д. Автореф. дис. канд. хим. наук. Санкт-Петербург. 2004. 22 с.
11. Лещев С.М., Черновец А.Н., Каплин А.В., Винарский В.А. и др. // *Вестник БГУ. Сер. 2*. 2012. № 2. С. 21-26.
12. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Моросанова Е.И., Дмитриенко С.Г. // *Успехи химии*. 2005. Т. 74(1). С. 41-66.

References

1. GOST R ISO 16017-1-2007 *Vozdukh atmosferynyy, rabochey zony i zamknutykh pomeshcheniy*. Otbor prob letuchikh organicheskikh soyedineniy pri pomoshchi sorbtionnoy trubki s posleduyushchey termodesorbtsiyey i gazokhromatograficheskim analizom na kapillyarnykh kolonkakh. Moscow, Standartinform Publ., 2008. 32 p. (in Russian).
2. Drugov Yu.S., Rodin A.A. *Probopodgotovka v ekologicheskom analize: prakticheskoye rukovodstvo*. Moscow, Binom Laboratoriya znaniy Publ., 2009. 855p.
3. TU 4215-001-20810646-2010 *Istochniki gazovykh smesey parofaznyye*.
4. GOST R ISO 6142-2008 *Analiz gazov. Prigotovleniye graduirovочnykh gazovykh smesey. Gravimetricheskij metod*. Moscow, Standartinform Publ., 2009. 35 p. (in Russian).
5. Nasibulina A.I., Ospanova Zh.B., Tusupbekova A.I., "On verification gas mixtures", materials of the III Scientific and Practical Conference "Information-measuring equipment and technologies", May 3-5, 2012, Tomsk, Tomsk Polytechnic University, 2012, pp. 109-113.
6. Pavlova L.V., Platonov I.A., Nikitchenko N.V., Kolesnichenko I.N., *J. Khimija Rastitel'nogo Syr'ja*, 2016. No 3. pp. 135-146. DOI: 10.14258/jcprm.2016031299.
7. Ermakova N.V., Arutyunov Yu.I., Onuchak L.A., Afanasyeva P.V. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2016, Vol. 16, No 1, pp. 17-28.
8. Vittenberg A.G., Ioffe B.V. *Gazovaya ekstraktsiya v khromatograficheskom analize*. Leningrad, Khimiya Publ., 1982, 279 p.
9. Pavlova L.V., Platonov I.A., Arkhipov V.G., Kurkin V.A. et al., *J. Analytics and control*, 2013, Vol.17, No 1, pp. 66 - 75.
10. Makarov E.D. *Avtoref. diss. cand. chem. nauk*. St. Petersburg, 2004, 22 p.
11. Leshchev S.M., Chernovets A.N., Kaplin A.V., Vinarskiy V.A. et al., *Bulletin of BSU, Ser. 2*, 2012, No 2, pp. 21-26.
12. Zolotov Yu.A., Tsizin G.I., Morosanova E.I., Dmitrienko S.G., *J.The success of chemistry*, 2005, Vol. 74 (1), pp. 41-66.

Павлова Лариса Викторовна – к.х.н., заведующий учебной лабораторией кафедры химии Самарского национального исследовательского университета имени академика С.П. Королева, Самара

Платонов Игорь Артемьевич – д.т.н., профессор, заведующий кафедрой химии Самарского национального исследовательского университета имени академика С.П. Королева, Самара

Колесниченко Ирина Николаевна – к.х.н., доцент кафедры химии Самарского национального исследовательского университета имени академика С.П. Королева, кандидат химических наук. Самара

Новикова Екатерина Анатольевна – доцент кафедры химии Самарского государственного национального исследовательского университета имени академика С.П. Королева, кандидат химических наук. Самара

Pavlova Larissa V. - Ph.D. (chemistry), head of the training laboratory, department of chemistry, Samara National Research University, Samara, e-mail: lora-pavlova@mail.ru

Platonov Igor A. - prof., grand Ph.D (technical sciences), Head of the department of chemistry, Samara National Research University, Samara, e-mail: pia@ssau.ru

Kolesnichenko Irina N. – Ph.D (chemistry), associate prof., Department of chemistry, Samara National Research University, Samara, e-mail: irniks@mail.ru

Novikova Ekaterina A. – Ph.D (chemistry), associate prof., Department of chemistry, Samara National Research University, Samara, e-mail: ekanno85@mail.ru