



УДК 543.544

Применение методов ТСХ и ГХ/МС для технологического контроля синтеза изопропиловых и гексиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла

Гринева А.А., Воронюк И.В., Фалалеев А.В., Шихалиев Х.С.

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 23.01.2014 г.

Аннотация

Представлены способы хроматографического контроля синтеза при производстве сложных эфиров жирных кислот подсолнечного масла. Предложены оптимальные условия для определения времени полной конверсии масла с использованием тонкослойной хроматографии. Контроль качества получаемых эфиров осуществляли методом хромато-масс-спектрометрии.

Ключевые слова: тонкослойная хроматография, хромато-масс-спектрометрия, гексиловые эфиры, изопропиловые эфиры

The chromatographic procedures for synthesis control in the production of fatty acids' esters from sunflower oil are elaborated. The optimal conditions for the determination of total time of oil conversion using thin-layer chromatography are proposed. Quality control of the produced esters is performed by gas chromatography-mass spectrometry technique.

Keywords: thin-layer chromatography, chromatography-mass spectrometry, hexyl ether, isopropyl ether

Введение

Сложные эфиры жирных кислот (ЖК) получили широкое распространение в косметической и медицинской промышленности вследствие возможности их применения в качестве эмоленов – веществ, проявляющих смягчающий эффект на верхние слои кожи. Основными промышленными способами получения таких соединений являются процессы, основанные на этерификации свободных кислот или переэтерификации других сложных эфиров спиртами. В настоящее время одним из актуальных направлений получения сложных эфиров ЖК является их синтез из растительных масел, содержащих смесь жирных кислот, отличающихся длиной углеводородного радикала [1]. Такой способ является экономически более выгодным, чем использование в синтезе индивидуальных ЖК. Однако при получении эфиров из масел становится актуальной задача технологического контроля синтеза и установление состава полученного продукта. Метод тонкослойной хроматографии (ТСХ) может решить задачу экспрессного анализа реакционной среды, позволить проследить за ходом синтеза [2-6]. Для идентификации компонентов в получаемом продукте и установления степени

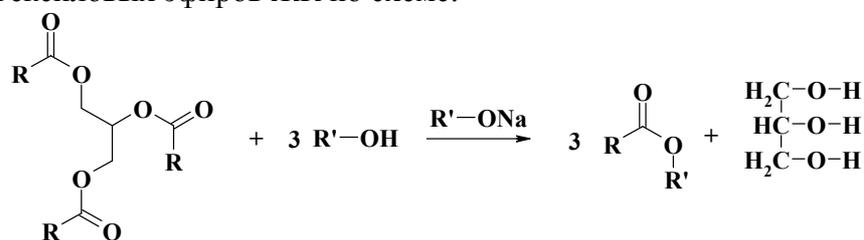
конверсии исходных веществ может использоваться метод газовой хроматографии [7-10].

Целью настоящей работы являлся выбор оптимальных условий хроматографирования продуктов синтеза эфиров ЖК подсолнечного масла с применением методов тонкослойной хроматографии и газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектором.

Эксперимент

В качестве объектов исследования использовались подсолнечное масло, отвечающее требованиям ГОСТ 30623-98 [11], и реакционная смесь, получаемая в ходе синтеза изопропиловых и гексиловых эфиров ЖК растительного масла.

Синтез эфиров осуществлялся при температуре 85°C для изопропиловых и 170°C для гексиловых эфиров ЖК по схеме:



где R – остатки жирных кислот подсолнечного масла, R' = -C₃H₇ (при синтезе изопропиловых эфиров), -C₆H₁₃ (при синтезе гексиловых эфиров).

Для проведения анализа методом ТСХ использовалась подвижная фаза (ПФ) в составе петролейный эфир (70/100)-уксусная кислота-диэтиловый эфир. Компоненты ПФ смешивались непосредственно перед анализом, время насыщения камеры составляло 10 минут. Пробоподготовка заключалась в растворении 100 мкл анализируемого образца в 2 мл хлороформа. Хроматографирование проводилось на пластинах для ТСХ TLC Silica gel 60 F₂₅₄ (Merck) длиной 10 см. Объем пробы – 0.5 мкл. Время анализа 20 минут. Для проявления хроматографических зон пластину обрабатывали парами йода. Все используемые реактивы имели степень чистоты не менее «хч».

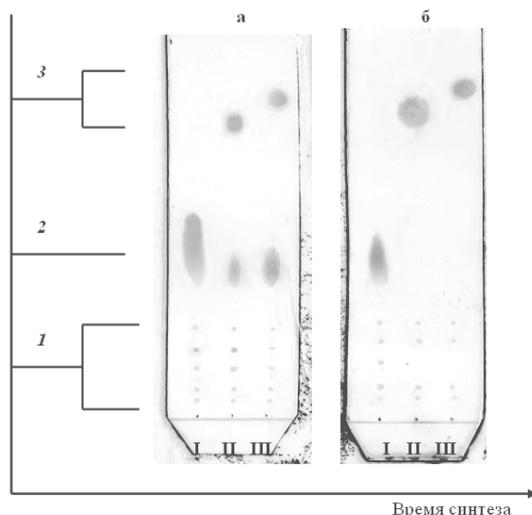
Газохроматографический анализ проводили на хромато-масс-спектрометрическом комплексе Agilent Technologies 7890B GC System с масс-селективным детектором Agilent Technologies 5977A MSD. Температура узла ввода пробы – 250 °С, аналитического интерфейса — 150/230 °С. Разделение проводили на капиллярной колонке HP-5ms UI с неподвижной фазой (5% фенил)-метилполисилоксан (30м x 0.250мм x 0.25 μм). Скорость потока газа-носителя – 1.2 мл/мин, при постоянном потоке. Объем вводимой пробы – 1 мкл, деление потока 20:1, давление — 0.98 бар; температурный режим: 140°C – изотерма 5 мин., нагрев 8°C/мин. до 280, изотерма 20 мин. Регистрацию сигнала проводили по полному ионному току (TIC) в диапазоне сканирования 35-550 m/z.

Обсуждение результатов

Ранее в исследованиях [12-14] рассматривалась возможность качественного анализа метиловых эфиров растительных масел с использованием ТСХ. Данный метод позволяет визуализировать изменение состава реакционной массы в течение

времени, вследствие различных скоростей перемещения моно-, ди-, триглицеридов ЖК и самих эфиров по пластине с тонким слоем сорбента.

В настоящей работе использовалась элюирующая система, предложенная в работе [13], которая состояла из смеси петролейный эфир – уксусная кислота – диэтиловый эфир (85:1:14). Применение таких условий хроматографирования позволяет разделить эфиры и глицериды ЖК на хроматографической пластине и проследить за течением синтеза. В ходе эксперимента проводился контроль за составом реакционной смеси через каждые 20 минут. Установлено, что полная конверсия триглицеридов в эфиры ЖК происходит через 140 минут. Пример хроматограмм, получаемых в ходе ТСХ-анализа, приведен на рис. 1.



1 – моно- и диглицериды, свободные ЖК, 2 – триглицериды, 3 – эфиры ЖК.

Рис. 1. Хроматографические профили исходного растительного масла (I), реакционных смесей при синтезе изопропиловых эфиров ЖК (II) и гексиловых эфиров ЖК (III) через 40 (а) и 140 (б) минут реакции

Использование ТСХ-контроля хода реакции этерификации подсолнечного масла позволяет провести экспрессный качественный анализ смеси и не допустить выпуска продукта с большим содержанием непрореагировавшего масла. Конверсию исходных веществ целесообразно проверять по отсутствию пятна 2 (рис. 1), которое характеризует наличие в масле триглицеридов ЖК. При использовании элюирующей системы петролейный эфир – уксусная кислота – диэтиловый эфир (85:1:14) значение R_f для изопропилового эфира составляет 0.76 ± 0.02 , для гексилового – 0.81 ± 0.01 и триглицеридов ЖК исследуемого масла – 0.38 ± 0.03 . Варьирование полярности элюирующей системы при различном соотношении выбранных растворителей изменяет относительную скорость перемещения компонентов, но практически не влияет на эффективность их разделения (табл. 1).

Селективность разделения и разрешение соседних хроматографических зон рассчитывали по формулам 1-2 [15, 16]:

$$R_s = \frac{2\Delta X}{w_1 + w_2} \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{\left(\frac{1}{R_{f1}} - 1 \right)}{\left(\frac{1}{R_{f2}} - 1 \right)} \quad (2)$$

где α – селективность разделения; R_s – разрешение соседних хроматографических зон; ΔX – расстояние между хроматографическими зонами триглицеридов ЖК и эфиров, мм; индексы 1, 2 – номера компонентов, w – ширина зоны в направлении движения элюента, мм.

Таблица 1. Параметры разделения эфиров и триглицеридов ЖК подсолнечного масла

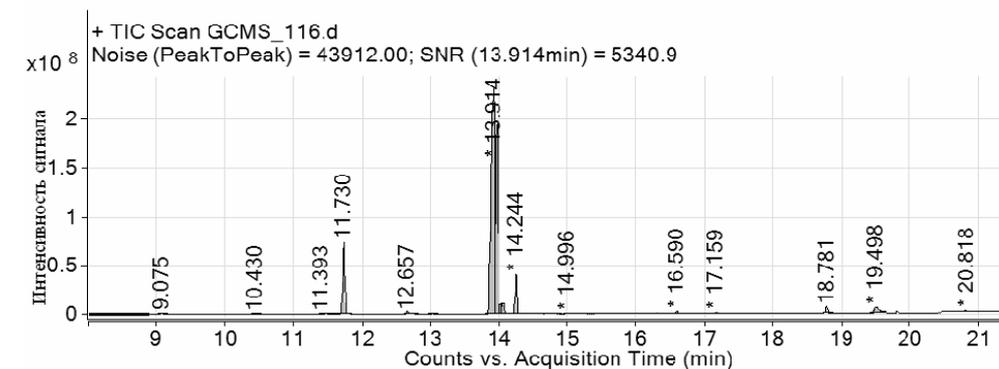
Элюирующая система петролейный эфир - диэтиловый эфир - уксусная кислота	Изопропиловый эфир – триглицериды ЖК подсолнечного масла		Гексиловый эфир – триглицериды ЖК подсолнечного масла	
	R_s	α	R_s	α
85 : 14 : 1	4.1	4.9	5.2	7.1
90 : 9 : 1	2.9	3.1	3.9	4.0
75 : 20 : 5	3.5	4.7	4.5	6.5

Высокие значения R_s и α свидетельствуют о целесообразности применения систем петролейный эфир – диэтиловый эфир – уксусная кислота не только для идентификации метиловых эфиров ЖК [6], но и для гексиловых и изопропиловых эфиров ЖК.

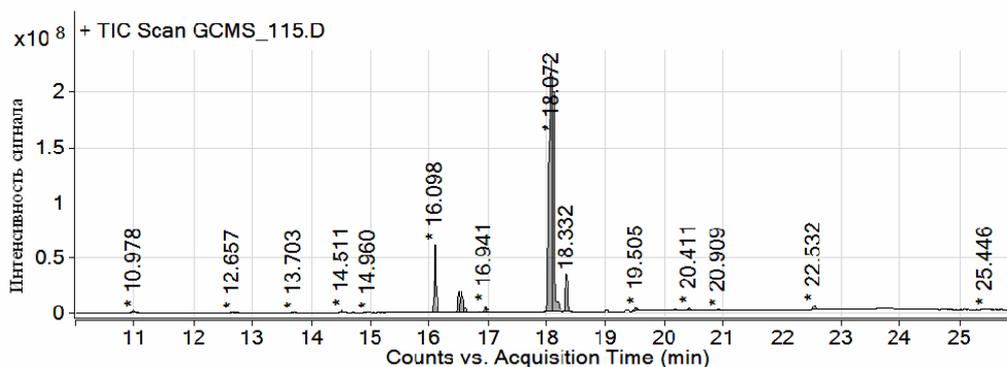
Существенным недостатком рассматриваемого варианта проведения анализа реакционной среды методом тонкослойной хроматографии является невозможность проведения количественного анализа, вследствие размытия и несимметричности хроматографических зон (рис. 1). Данный факт важен при контроле качества эфиров ЖК на заключительном этапе их производства, когда появляется необходимость в определении содержания примесей в получаемом продукте. Для этих целей наиболее целесообразно использовать метод ГХ-МС, позволяющий определить содержание целевого продукта (эфиров ЖК), количество свободных кислот, моно-, диглицеридов и спиртов как примесей. Кроме того, газохроматографический анализ с масс-спектрометрическим детектором может установить соотношение эфиров каждой из кислот, входящих в состав исходного масла.

В настоящей работе проведено исследование конечных продуктов синтеза гексиловых и изопропиловых эфиров ЖК подсолнечного масла на хромато-масс-спектрометрическом комплексе Agilent Technologies 7890B GC System с масс-селективным детектором Agilent Technologies 5977A MSD. Хроматограммы эфиров ЖК приведены на рис. 2.

Установлено, что в ходе хроматографического анализа в выбранных условиях происходит удовлетворительное разделение эфиров жирных кислот, вступивших в реакцию этерификации. Для идентификации состава полученного продукта проводилась расшифровка масс-спектров каждого из компонентов. Примеры таких спектров приведены на рис. 3-4.

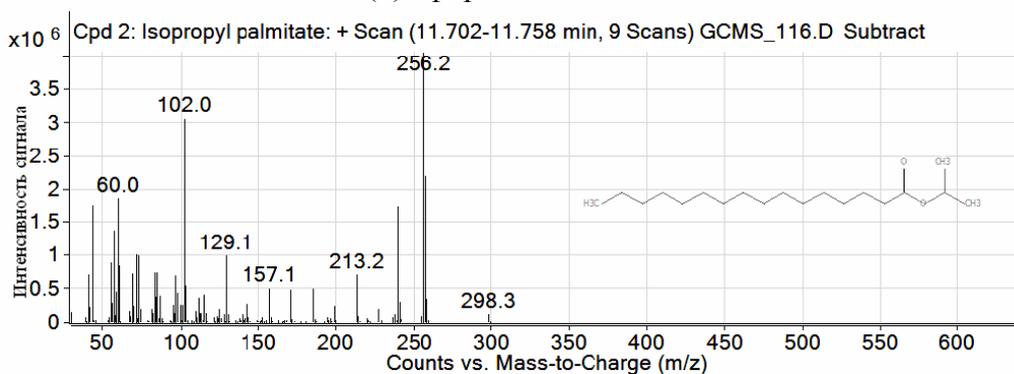


а)



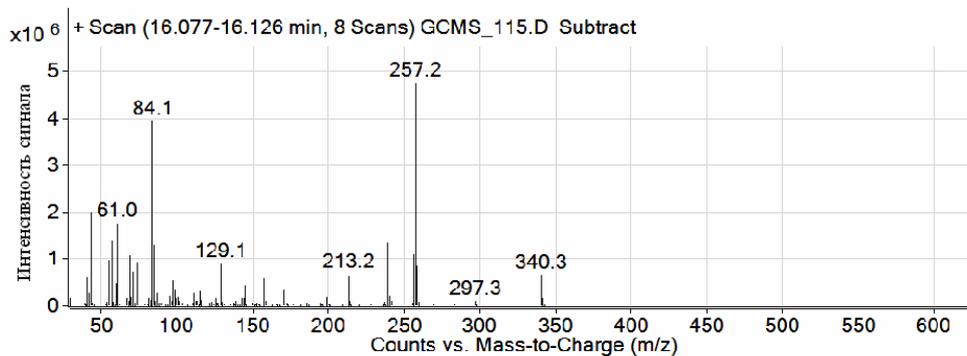
б)

Рис. 2. Интегрированные сканированные хроматограммы изопропилового (а) и гексилового (б) эфиров ЖК подсолнечного масла



$t_R = 11.730$ мин, молекулярный ион M^+ $m/z = 298.3$.

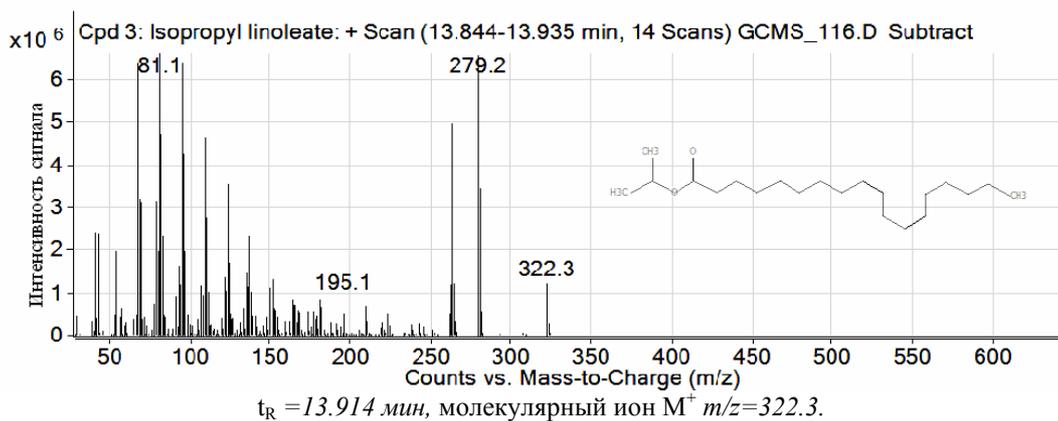
а)



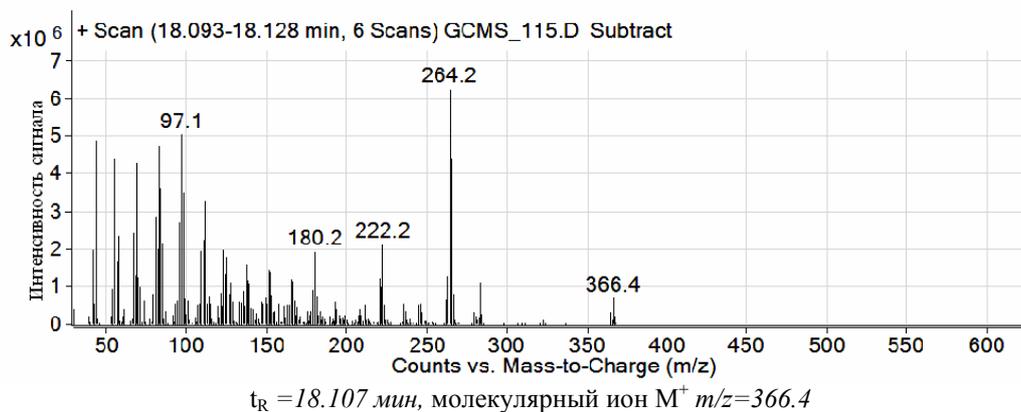
$t_R = 16.098$ мин, молекулярный ион M^+ $m/z = 340.3$

б)

Рис. 3. Масс-спектры изопропилового (а) и гексилового (б) эфиров гексадекановой (пальмитиновой) кислоты подсолнечного масла



а)



б)

Рис. 4. Масс-спектры изопропилового (а) и гексилового (б) эфиров 9-октадеценовой (олеиновой) кислоты подсолнечного масла

Расшифровка масс-спектров каждого компонента и соотнесение площадей их пиков на хроматограмме позволяет провести качественный и количественный анализ конечного продукта синтеза и составить протокол исследования. Анализ одной из партий синтеза изопропилового и гексилового эфиров ЖК растительного масла позволил получить информацию по их составу, приведенной в табл. 2-3.

Таблица 2. Состав изопропилового эфира ЖК подсолнечного масла предоставленного на GC/MS исследование

№, п/п	Наименование компонента	Брутто-формула	Характеристика			Массовая доля в образце (от общей суммы), %
			MW	<i>m/z</i>	<i>t_R</i>	
1	Изопропиловый эфир тетрадекановой (миристиновой) кислоты / C _{14:0}	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270.5	270.3	9.075	0.07
2	Изопропиловый (пальмитиновой) кислоты гексиловый эфир / C _{16:0}	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298.5	298.3	11.730	9.19

1	2	3	4	5	6	7
3	9,12-Октадекадиеновой (линолевой) кислоты (Z,Z)-, изопропиловый эфир / C _{18:2n6c}	C ₂₁ H ₃₈ O ₂	322.5	322.3	13.914	52.87
4	9-Октадеценовой (олеиновой) кислоты (Z)-, изопропиловый эфир / C _{18:1n9c}	C ₂₁ H ₄₀ O ₂	324.5	324.3	13.963	27.16
5	11-Октадеценовой (ваценовой) кислоты (Z)-, изопропиловый эфир / C _{18:1n9c}	C ₂₁ H ₄₀ O ₂	324.5	324.3	14.019	1.14
6	Октадекановой (стеариновой) кислоты, изопропиловый эфир C _{18:0}	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	326.6	326.3	14.244	5.23
7	Транс-изомеры кислот группы C _{18:2}	C ₂₁ H ₃₈ O ₂	322.5	322.3	14.687	0.13
8	Линолелаидиновой кислоты, изопропиловый эфир (транс-)	C ₂₁ H ₃₈ O ₂	322.5	322.3	14.996	0.07
9	Изопропиловый эфир эйкозеновой (гондоиновой) кислоты / C _{20:1}	C ₂₃ H ₄₄ O ₂	352.6	352.3	16.309	0.16
10	Эйкозановой (арахиновой) кислоты, изопропиловый эфир / C _{20:0}	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	354.6	354.3	16.590	0.30
11	Изопропиловый эфир докозановой (бегеновой) кислоты / C _{22:0}	C ₂₅ H ₅₀ O ₂	382.7	382.4	18.781	0.90
12	Тетракозановой (лигноцериновой) кислоты изопропиловый эфир / C _{24:0}	C ₂₇ H ₅₄ O ₂	410.7	410.4	20.818	0.24
13	Прочие примеси, сумма	Σ				2.54

Таблица 3. Состав гексилового эфира ЖК подсолнечного масла методом ГХ/МС

№, п/п	Наименование компонента	Брутто-формула	Характеристика			Массовая доля в образце (от общей суммы), %
			MW	m/z	t _R	
1	2	3	4	5	6	7
1	Гексиловый эфир тетрадекановой (миристиновой) кислоты / C _{14:0}	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312.5	312.2	13.703	0.05
2	Гексадекановой (пальмитиновой) кислоты гексиловый эфир / C _{16:0}	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	340.6	340.3	16.098	8.30

1	2	3	4	5	6	7
3	9,12-Октадекадиеновой (линолевой) кислоты (Z,Z)-, гексиловый эфир / C _{18:2n6c}	C ₂₄ H ₄₄ O ₂	364.6	364.3	18.072	53.63
4	9-Октадеценовой (олеиновой) кислоты (Z)-, гексиловый эфир / C _{18:1n9c}	C ₂₄ H ₄₆ O ₂	366.6	366.4	18.107	20.47
5	11-Октадеценовой (ваценовой) кислоты (Z)-, гексиловый эфир / C _{18:1n9c}	C ₂₄ H ₄₆ O ₂	366.6	366.3	18.156	2.43
6	Октадекановой (стеариновой) кислоты, гексиловый эфир C _{18:0}	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	368.6	368.4	18.332	4.70
7	Линолелаидиновой кислоты, гексиловый эфир (транс-)	C ₂₄ H ₄₄ O ₂	364.6	364,4	19.505	1.09
8	Гексиловый эфир эйкозеновой (гондоиновой) кислоты / C _{20:1}	C ₂₆ H ₅₀ O ₂	394.7	394.6	20.179	0.16
9	Эйкозановой (арахиновой) кислоты, гексиловый эфир / C _{20:0}	C ₂₆ H ₅₂ O ₂	396.7	--	20.411	0.30
10	Гексиловый эфир докозановой (бегеновой) кислоты / C _{22:0}	C ₂₈ H ₅₆ O ₂	424.7	424.4	22.532	0.85
11	Тетракозановой (лигноцериновой) кислоты гексиловый эфир / C _{24:0}	C ₃₀ H ₆₀ O ₂	452.8	452.5	25.446	0.25
12	Прочие примеси, сумма	∑	--	--	--	7.77

При содержании в продукте примесей более 1% необходима его дополнительная очистка, заключающаяся в перегонке эфиров под вакуумом, где при температуре 120-125°C возможно выделение фракции глицерина из реакционной смеси.

Заключение

Методы ТСХ и ГХ/МС могут использоваться для технологического контроля разных этапов синтеза эфиров ЖК растительных масел. Проведение анализа реакционной массы в ходе основного процесса позволяет оптимизировать время производства продукта в промышленных масштабах. Конверсия масла в эфир может считаться полной при исчезновении на хроматограмме пятна, характерного для триглицеридов ЖК. Используемые в работе условия анализа позволяют провести простой и экспрессный контроль хода синтеза.

В тоже время оценку качества конечного продукта целесообразно осуществлять в тандеме с методом ГХ/МС, позволяющим установить количественный состав смеси, и при повышенном содержании примесей (непрореагировавших спиртов, свободных кислот и др.) направить эфиры на дополнительную очистку.

Проведенные исследования свидетельствуют о возможности применения используемых условий хроматографирования для контроля производства эфиров

ЖК растительных масел различной природы как на этапе непосредственного синтеза, так и на этапе анализа конечной продукции.

Результаты получены в рамках выполнения работ по Постановлению Правительства РФ № 218 договор N 02.G25.31.0007 при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации

Список литературы

1. Freedman B., Butterfield R.O., Pryde E.H. Transesterification kinetics of soybean oils // J. Am. Oil. Chem. Soc. 1986. Vol. 63. N 10. P. 1375-1380.
2. Гейсс Ф. Основы тонкослойной хроматографии (планарная хроматография) Т. 1. / Пер. с англ. под ред. Березкина В.Г. Москва. 1999. 406 с.
3. Чечета О.В., Сафонова Е.Ф., Сливкин А.И. Идентификация растительных масел и масляных экстрактов методом ТСХ // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. С. 646-653.
4. Кибардин С.А., Макаров К.А. Тонкослойная хроматография в органической химии. М.: Химия. 1978. 128 с.
5. Беланова Н.А., Карпов С.И., Селеменев В.Ф. и др. Определение параметров удерживания флавоноидов методом тонкослойной хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. Вып. 4. С. 577-580.
6. European Pharmacopoeia, 2th. ed. Strastbourg: Council of Europe, 1997, P. 49.
7. Marriott Ph.J., Shellie R., Cornwell Ch. Gas chromatographic technologies for the analysis of essential oils // Journal of Chromatography A. 2001. Vol. 936. P. 1-22.
8. Reiter B., Lorbeer E. Analysis of the Wax Ester Fraction of Olive Oil and Sunflower Oil by Gas Chromatography and Gas Chromatography–Mass Spectrometry // JAOCS. 2001. Vol. 78, N. 9 P. 881-888.
9. Wawrzyniak R., Wasiak W., Ackowiak M. Fr. Determination of Methyl Esters in Diesel Oils by Gas Chromatography – Validation of the Method // Chem. Pap. 2005. Vol. 59. N 6b. P. 449-452.
10. Yunusa R., Lyeb O.T., Fakhru'l-Razia A. Et al. A Simple Capillary Column GC Method for Analysis of Palm Oil-Based Polyol Esters // JAOCS. 2002. Vol. 79. N 11. P. 1075-1080.
11. ГОСТ 30623-98 Масла растительные и маргариновая продукция. Метод обнаружения фальсификации.
12. Leung D.Y.C., Guo Y. Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production // Fuel Processing Technology. 2006. Vol. 87. P. 883–890.
13. Enweremadu C.C., Mbarawa M.M. Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil—A review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2009. Vol. 13. p. 2205–2224.
14. Glass R.L. Alcoholysis, Saponification and the Preparation of Fatty Acid Methyl Esters // Lipids, 1971. Vol. 6. № 12. P. 919-925.
15. Cazes J., Scott R.P.W. Chromatography theory. New York : Marcel Dekker. 2002. 475 p.
16. Сумина Е.Г., Штыкова С.Н., Тюрина Н.В. Тонкослойная хроматография. Теоретические основы и практическое применение. Саратов: Изд-во Саратовского гос.ун-та, 2006.-112 с.

Гринева Алина Алексеевна - студентка кафедры органической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Воронюк Ираида Владимировна – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Фалалеев Александр Владимирович – к.х.н., старший научный сотрудник Воронежского государственного университета, Воронеж

Шихалиев Хидмет Сафарович – д.х.н., проф., заведующий кафедрой органической химии ВГУ; Воронеж, тел. +7(473)220-84-33

Grineva Alina A. – student, Department of Organic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

Voronyuk Iraida V. – Associate professor, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

Falaleev Alexander V. - Ph. D., Senior Researcher, Voronezh State University, Voronezh

Shikhaliev Khidmet S. – professor, head of Department of Organic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh