

ΓΕΩΡΓΙΟΥ Θ. ΠΑΠΑΘΑΝΑΣΙΟΥ  
ΠΤΥΧΙΟΥΧΟΥ ΑΝΩΤΑΤΗΣ ΓΕΩΠΟΝΙΚΗΣ ΣΧΟΛΗΣ ΑΘΗΝΩΝ  
M. S., PURDUE UNIVERSITY (Η.Π.Α.)

---

ΑΝΑΛΥΣΙΣ ΤΩΝ ΑΙΘΕΡΙΩΝ ΕΛΑΙΩΝ  
ΔΙΑ ΤΗΣ  
ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ ΑΕΡΙΩΔΟΥΣ ΦΑΣΕΩΣ

ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΠΙ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΑ,  
ΥΠΟΒΑΘΕΙΣΑ ΕΙΣ ΤΗΝ ΑΝΩΤΑΤΗΝ ΓΕΩΠΟΝΙΚΗΝ ΣΧΟΛΗΝ ΑΘΗΝΩΝ



ΑΘΗΝΑΙ  
1960

Α  
ΤΙΤΛΟ

ΓΕΩΡΓΙΟΥ Θ. ΠΑΠΑΘΑΝΑΣΙΟΥ  
ΠΤΥΧΙΟΥΧΟΥ ΑΝΩΤΑΤΗΣ ΓΕΩΠΟΝΙΚΗΣ ΣΧΟΛΗΣ ΑΘΗΝΩΝ  
M. S., PURDUE UNIVERSITY (H.Π.Α.)

ΑΝΩΤΑΤΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΗ  
ΣΧΟΛΗ ΑΘΗΝΩΝ  
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

ΑΝΑΛΥΣΙΣ ΤΩΝ ΑΙΘΕΡΙΩΝ ΕΛΑΙΩΝ  
ΔΙΑ ΤΗΣ  
ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ ΑΕΡΙΩΔΟΥΣ ΦΑΣΕΩΣ

ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΠΙ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΑ,  
ΥΠΟΒΛΗΘΕΙΣΑ ΕΙΣ ΤΗΝ ΑΝΩΤΑΤΗΝ ΓΕΩΠΟΝΙΚΗΝ ΣΧΟΛΗΝ ΑΘΗΝΩΝ



ΑΝΩΤΑΤΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΗ  
ΣΧΟΛΗ ΑΘΗΝΩΝ  
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ  
Αρ. εισ. 1177

ΑΘΗΝΑΙ  
1960

*\*Η έγκρισις τῆς παρούσης διδακτορικῆς διατριβῆς ὑπὸ τῆς Ἀνωτάτης Γεωπονικῆς Σχολῆς Ἀθηνῶν δὲν ὑποδηλοῖ ἀποδοχὴν τῶν γνωμῶν τοῦ συγγραφέως.*

Νομοθεσία Ἀνωτάτης Γεωπονικῆς Σχολῆς  
Ἀθηνῶν 1952, ἄρθρον 37, σελ. 112.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΑΙ

Θεωροῦμεν καθήκον ἡμῶν νὰ ἐκφράσωμεν τὰς θερμότερας εὐχαριστίας πρὸς τοὺς κ.κ. N. K. Ellis καὶ R. E. Henze, καθηγητὰς τοῦ Πανεπιστημίου Purdue τῶν Ἑνωμένων Πολιτειῶν, χάρις εἰς τὴν ἀμέριστον βοήθειαν καὶ τὰς πολυτίμους ὑποδείξεις τῶν ὁποίων κατέστη δυνατὴ ἡ ἐκτέλεσις τῆς παρούσης πειραματικῆς ἐργασίας.

ᾠσαύτως αἰσθανόμεθα τὴν ὑποχρέωσιν νὰ εὐχαριστήσωμεν τοὺς Σεβαστούς μας καθηγητὰς τῆς Ἀνωτάτης Γεωπονικῆς Σχολῆς Ἀθηνῶν κ.κ. N. Πολυμενᾶκον, N. Ρουσσόπουλον καὶ K. Νιαβῆν, διὰ τὰς πολυτίμους συμβουλὰς τὰς ὁποίας παρέσχον ἡμῖν κατὰ τὴν διαμόρφωσιν τῆς ἀνὰ χεῖρας διατριβῆς.

Τέλος εὐχαριστοῦμεν θερμῶς τὸν Διευθυντὴν τοῦ Σταθμοῦ Ἐρεῦνης Γεωργικῆς Τεχνολογίας, κ. K. Ἐξαρχον, διὰ τὰς πολλαπλᾶς διευκολύνσεις καὶ τὴν ἠθικὴν ὑποστήριξιν ἣν παρέσχεν ἡμῖν, ὡς καὶ ἅπαντας τοὺς ἐν τῷ Σταθμῷ συναδέλφους ἡμῶν, εἰς τὰς γονίμους συζητήσεις μετὰ τῶν ὁποίων πολλὰ ὀφείλομεν.

---

ΚΑΛΛΙΤΕΧΝΙΚΑΙ ΤΥΠΟΓΡΑΦΙΚΑΙ ΕΚΔΟΣΕΙΣ - ΤΑΣΣΟΣ ΝΙΚΟΛΑΪΔΗΣ  
ΘΕΜΙΣΤΟΚΛΕΟΥΣ & ΑΡΑΧΩΒΗΣ 56

---

## ΠΙΝΑΞ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

	Σελίς
ΕΙΣΑΓΩΓΗ . . . . .	7
Μ Ε Ρ Ο Σ Ι.	
ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ ΑΕΡΙΩΔΟΥΣ ΦΑΣΕΩΣ . . . . .	11
Μέθοδοι χρωματογραφίας . . . . .	11
Διάφοροι μορφαι χρωματογραφίας αεριώδους φάσεως . . . . .	13
Χρησιμοποιούμεναι τεχνικαι . . . . .	14
Συσκευαι . . . . .	16
Γενικαι άρχαι ποιοτικής αναλύσεως . . . . .	19
Ποσοτικη άνάλυσις. . . . .	21
Προσδιορισμός τής διαχωριστικής ικανότητος μιās στήλης . . . . .	22
Έφαρμογαι τής χρωματογραφίας αεριώδους φάσεως . . . . .	23
Μ Ε Ρ Ο Σ ΙΙ.	
ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΣΥΣΚΕΥΑΙ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΕΙΣΑΙ ΔΙΑ ΤΗΝ ΕΚΤΕΛΕΣΙΝ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥ- ΣΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ . . . . .	25
Προέλευσις τής πρώτης ύλης διά τήν διεξαγωγήν τών πειραμάτων . . . . .	25
Χρησιμοποιηθεΐσα μέθοδος χρωματογραφίας αεριώδους φάσεως . . . . .	25
Χρησιμοποιηθεΐσα συσκευή και λειτουργία ταύτης. . . . .	26
Έκλογή τής καταλλήλου ύγρās φάσεως διά τόν διαχωρισμόν τών συστατικών των αιθερίων ελαίων . . . . .	31
Μεταβληται έπηρεάζουσαι τόν ικανοποιητικόν διαχωρισμόν τών αιθερίων ελαίων . . . . .	34
Πίεσις και ταχύτης ροής τοϋ φορέως αερίου . . . . .	35
Θερμοκρασία τής στήλης . . . . .	38
Εύαισθησία συστήματος ανίχνεύσεως . . . . .	41
Μέγεθος δείγματος . . . . .	42
Διαστάσεις τής στήλης . . . . .	43
Είσαγωγή τοϋ δείγματος . . . . .	43
Ποσότης ύγρās φάσεως . . . . .	44
Μ Ε Ρ Ο Σ ΙΙΙ	
ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΙΣ ΑΙΘΕΡΙΩΝ ΕΛΑΙΩΝ . . . . .	46
Προσδιορισμός των συστατικών των αιθερίων ελαίων . . . . .	47
Ποιοτικη σύγκρισις αιθερίων ελαίων μίνθης διαφόρου προελεύσεως . . . . .	54
Ανίχνευσις νοθείας εις τὸ αιθέριον έλαιον μίνθης. . . . .	55
Μελέτη επί των μεταβολών εις τὸ αιθέριον έλαιον μίνθης κατά τήν άποθήκευσίν του υπό άκαταλλήλους συνθήκας . . . . .	55

Μ Ε Ρ Ο Σ Ι V.

ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΙΣ ΑΙΘΕΡΙΩΝ ΕΛΑΙΩΝ . . . . .	58
Προτεινομένη τεχνική διά τόν ποσοτικών προσδιορισμόν τών συστατικῶν τῶν αιθερίων ελαίων . . . . .	60
Ἐκλογή «σταθερᾶς συγκρίσεως» διά τὸ αἰθέριον ἔλαιον μίνθης. . . . .	61
Ποσοτική ἀνάλυσις συνθετικοῦ μίγματος μινθόλης, μινθόνης καὶ δξικοῦ μινθυλε- στέρος . . . . .	63
Ποσοτική ἀνάλυσις αἰθερίου ελαίου μίνθης. . . . .	65
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ . . . . .	69
SUMMARY. . . . .	71
BIBLIOΓΡΑΦΙΑ . . . . .	73

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ἡ συστηματικὴ ἀνάλυσις καὶ μελέτη τῶν αἰθερίων ἐλαίων δύναται νὰ λεχθῆ ὅτι ἤρχισεν ἀπὸ τὰ τέλη τοῦ 18ου αἰῶνος ὅτε αἱ ἐργασίαι τοῦ Lavoisier προεκάλεσαν ἀληθῆ ἐπανάστασιν εἰς τὴν ἐπιστήμην τῆς χημείας. Ἐκτοτε, ἡ τεραστία πρόοδος τῆς χημείας καὶ αἱ ἐκτεταμέναι καὶ ἐπίπονοι ἔρευναι πλείστων ἐπιστημόνων<sup>1</sup>, εἰς τοὺς ὁποίους συγκαταλέγονται τὰ ὀνόματα μερικῶν ἐκ τῶν πλέον ἐξεχόντων χημικῶν τοῦ παρελθόντος αἰῶνος, κατέστησαν δυνατὴν τὴν μελέτην τῆς φύσεως καὶ τῆς συνθέσεως τῶν πλείστων αἰθερίων ἐλαίων, ἰδίως ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὰ κύρια συστατικὰ τούτων. Ἐν τούτοις εὐρυτάτη ἐργασία ὑπολείπεται ἔτι νὰ ἐκτελεσθῆ εἰς τὸν τομέα τοῦτον, καὶ ἰδίως διὰ τὸν προσδιορισμὸν καὶ τῶν εἰς ἐλαχίστας ποσότητας εὐρισκομένων συστατικῶν τῶν αἰθερίων ἐλαίων ὡς καὶ τὴν ἀξιολόγησιν τῆς συνεισφορᾶς ἐκάστου τῶν συστατικῶν εἰς τὸ καθόλου ἄρωμα καὶ ὁσμὴν τοῦ ἐλαίου. Τὸ γεγονός ὅτι κατὰ τὴν ἐμπορίαν τῶν αἰθερίων ἐλαίων ἡ ἀξιολόγησις τῆς ποιότητος τούτων βασίζεται κυρίως ἐπὶ τῆς ὀργανοληπτικῆς των δοκιμῆς, ἥτις ὡς εἶναι φανερὸν ἐπηρεάζεται ἐξ ὑποκειμενικῶν παραγόντων, ἐμφανίζει μίαν ἀδυναμίαν τῆς χημείας νὰ μεταφράσῃ τὴν ὁσμὴν καὶ τὸ ἄρωμα ἐνὸς ἐλαίου εἰς ὀντότητας δυναμένας νὰ μετρηθοῦν εὐχερῶς διὰ χημικῶν μέσων.

Αἱ σήμερον καθιερωμένοι μέθοδοι ἀναλύσεως διὰ τὴν ποιοτικὴν ἀξιολόγησιν τῶν αἰθερίων ἐλαίων ἀφοροῦν εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῶν φυσικῶν των σταθερῶν, ὡς καὶ τὸν προσδιορισμὸν τῶν κυριωτέρων των συστατικῶν διὰ χημικῶν μεθόδων. Αἱ μέθοδοι αὗται εἶναι οὐχὶ μόνον βραδεῖαι καὶ ἐπίπονοι, ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον, ἀλλὰ, ἔτι χειρότερον, τείνουν πολλάκις νὰ ἀποδώσουν ψευδῆ εἰκόνα τῆς συνθέσεως ἐνὸς ἐλαίου καὶ ἐπομένως τῆς ποιότητος τούτου. Οὕτω, ἐπὶ παραδείγματι, ἡ ἐπίσημος μέθοδος διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς μινθόλης εἰς τὸ αἰθέριον ἔλαιον τῆς μίνθης (<sup>1</sup>), ἐπὶ τῆς ὁποίας κατὰ κύριον λόγον βασίζεται ἡ ποιοτικὴ ἀξιολόγησις τοῦ ἐλαίου τούτου, δὲν εἶναι τί ἄλλο ἢ ἡ μέτρησις τοῦ συνόλου τῶν ἀλκοολῶν τῶν ὑφισταμένων εἰς τὸ ἔλαιον καὶ ἡ ἔκφρασις των ὡς μινθόλη, δεδομένου ὅτι αὕτη εἶναι ἡ κυριαρχοῦσα ἀλκοόλη εἰς τὸ ἔλαιον. Τὸ αὐτὸ ἰσχύει καὶ διὰ τὸ σύνολον τῶν κετονῶν εἰς τὸ ἔλαιον ἐκφραζομένων ὡς μινθόνη, καὶ τὸ σύνολον τῶν ἐστέρων ἐκφραζομένων ὡς ὀξικὸς μινθυλεστήρ. Τοιαῦτα ὅμως ἀποτελέσματα δύναται νὰ ὀδηγήσουν εἰς ἰδιαιτέρως ἐπικινδύνους παρερμηνείας ὡς πρὸς τὴν ποιότητα τοῦ ἐλαίου, διότι εἶναι ἀπίθανον ὄλαι αἱ ἀλκοόλαι ἢ ὄλαι αἱ

1) J. B. Dumas, M. Berthelot, O. Wallash, F. W. Semmler, O. Aschan, E. Gildemeister, H. Walbaum, S. Bertram, A. Hesse, C. Kleber, E. Kremers, P. Barbier, L. Bouveault, E. Charabot, κ.ά.



κετόναι καὶ ἐστέρες νὰ συμβάλλουν καθ' ὅμοιον τρόπον εἰς τὴν δημιουργίαν τοῦ ἀρώματος τοῦ ἐλαίου. Ὁρισμέναι ἐκ τούτων, ὡς ἡ μινθόλη προκειμένου περὶ τῶν ἀλκοολῶν, δυνατὸν νὰ προσδίδουν εὐάρεστον ὄσμην καὶ ἀρωμα εἰς τὸ ἔλαιον, ἐνῶ ἄλλαι, ἔστω καὶ εἰς ἐλαχίστας ποσότητας, δυνατὸν νὰ ἔχουν δυσάρεστον ἐπίδρασιν ἐπὶ τῆς ποιότητος τούτου. Τὸ αὐτὸ ἰσχύει καὶ διὰ τὰ λοιπὰ συστατικὰ τοῦ ἐλαίου, τερπένια, ἀλδεϋδάς, δξέα, κ.τ.λ. Ἐπιπροσθέτως, τὸ χαρακτηριστικὸν ἀρωμα ἐνὸς ἐλαίου δυνατὸν νὰ ὀφείλεται εἰς ὠρισμένας οὐσίας εὐρισκομένας εἰς ἀπειροελαχίστας ποσότητας ἐντὸς τοῦ ἐλαίου, μὴ δυναμένας νὰ ἀνιχνευθοῦν εὐχερῶς διὰ τῶν ἐν χρήσει μεθόδων χημικῆς ἀναλύσεως. Ἐπιτακτικῆ λοιπὸν καθίσταται, καθ' ἡμᾶς, ἡ ἀνάγκη ἀντικαταστάσεως τῶν ἐν ἰσχύι μεθόδων διὰ τὴν ποιοτικὴν ἀξιολόγησιν τῶν αἰθερίων ἐλαίων, δι' ἑτέρας μεθόδου παρεχούσης πλέον ἀκριβῆ καὶ ἐξειδικευμένα στοιχεῖα.

Ἐκ τῶν διαφόρων μεθόδων αἵτινες ἐνεφανίσθησαν κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη διὰ τὸν διαχωρισμὸν καὶ προσδιορισμὸν τῶν συστατικῶν μιγμάτων (νεώτεροι τεχνικαὶ κλασματικῆς ἀποστάξεως, χρωματογραφία, ὑπερύθρος ἢ ὑπεριώδης φασματοσκοπία, κ.τ.λ.), ἡ χρωματογραφία ἀεριώδους φάσεως ἐμφανίζεται ὡς ἡ μᾶλλον πρόσφορος διὰ τὴν καθολικὴν ἐπίλυσιν τῶν προβλημάτων ἅτινα παρουσιάζει ἡ ἀνάλυσις τῶν αἰθερίων ἐλαίων. Ἡ ἐξαιρετικὴ διαχωριστικὴ ἰκανότης τῆς μεθόδου ταύτης καθιστᾷ δυνατὸν τὸν διαχωρισμὸν πολυπλόκου μίγματος, ὡς τὰ πλεῖστα τῶν αἰθερίων ἐλαίων, εἰς τὰ ἐπὶ μέρους συστατικὰ του, μὲ σύγχρονον ποσοτικὸν προσδιορισμὸν ἐνὸς ἐκάστου ἐκ τούτων, κεχωρισμένως. Ὁ ὑψηλός, ἄλλωστε, βαθμὸς εὐαισθησίας τῆς μεθόδου καθιστᾷ εὐκόλον τὴν ἀνίχνευσιν καὶ τὸν προσδιορισμὸν ἀκόμη καὶ οὐσιῶν εὐρισκομένων εἰς ἴχνη. Ἐτετρα σοβαρὰ πλεονεκτήματα τῆς μεθόδου εἶναι ἡ ἀπλότης καὶ ἡ ταχύτης τῶν διὰ ταύτης ἐπιτυγχανομένων ἀναλύσεων, ἡ δυνατότης ἀναλύσεως δειγμάτων μεγέθους 0,1 κυβ. ἐκ. ἢ καὶ μικροτέρων, ἡ ἀποφυγὴ ἀντιδράσεων δυναμένων νὰ ἀλλοιώσουν τὰς χημικὰς καὶ φυσικὰς ιδιότητας τῶν συστατικῶν καὶ ἡ δυνατότης παραλαβῆς τῶν αὐτουσίων εἰς τὴν ἔξοδον τῆς στήλης οὕτως ὥστε νὰ καθίσταται εὐχερῆς ἡ περαιτέρω μελέτη των.

Διάφοροι ἐρευνῆται διείδον τὴν χρησιμότητα τῆς χρωματογραφίας ἀεριώδους φάσεως καὶ ὑπέδειξαν τὴν χρῆσιν ταύτης διὰ τὴν ἀνάλυσιν τῶν αἰθερίων ἐλαίων (<sup>2</sup>, <sup>89</sup>, <sup>93</sup>), πλὴν ὅμως ὀλιγάριθμοι σχετικῶς ἐρευνητικαὶ ἐργασίαι ἀναφέρονται μέχρι σήμερον εἰς τὴν διεθνή βιβλιογραφίαν, παρέχουσαι ἐργαστηριακὰ δεδομένα ἐπιτυχοῦς ἐφαρμογῆς τῆς χρωματογραφίας ἀεριώδους φάσεως διὰ τὴν ποιοτικὴν καὶ ποσοτικὴν ἀνάλυσιν τῶν αἰθερίων ἐλαίων. Οὕτω, ὁ Bernhard (<sup>14</sup>) ἐπέτυχεν, τὸν διαχωρισμὸν καὶ τὴν ἀναγνώρισιν συνθετικῶν μιγμάτων ἐκ τερπενίων ἅτινα ἀπαντῶνται εἰς τὸ αἰθέριον ἔλαιον τοῦ λεμονίου. Ὁ ἴδιος (<sup>12</sup>) ἀνέλυσεν δείγματα φυσικοῦ αἰθερίου ἐλαίου λεμονίου καὶ ἐπέτυχεν τὸν διαχωρισμὸν 5 συστατικῶν, ἀναγνώρισας εἶτα ὠρισμένα ἐκ τούτων διὰ τῆς ὑπερύθρου φασματοσκοπίας. Περαιτέρω, διὰ τῆς συγκρίσεως τοῦ ὕψους τῆς καμπύλης ἐκάστου τῶν 5 συστατικῶν εἰς τὰ διάφορα δειγμάτων ἐξάγει συγκριτικὰ δεδομένα τῆς ποσοτικῆς σχέσεως τῶν συστατικῶν εἰς τὰ διάφορα δειγμάτων, χωρὶς ὅμως νὰ δύναται νὰ πα-

ράσχη ἀριθμητικά δεδομένα ποσοτικής ἀναλύσεως. Ὁ Teitelbaum<sup>(13)</sup> ἐχρησιμοποίησεν τὴν χρωματογραφίαν ἀεριώδους φάσεως διὰ κατανομῆς διὰ τὴν ἀνάλυσιν ἐμπορικῶν συσκευασμάτων ροδινόλης καὶ κιτρονελλόλης, ὡς καὶ διὰ τὴν ποιοτικὴν σύγκρισιν μεταξὺ διαφόρου προ-λεύσεως αἰθερίων ἐλαίων γερανίου καὶ λεβάντας. Ὁ ἐπιτευχθεὶς ὑπὸ τούτου διαχωρισμὸς τῶν συστατικῶν τῶν αἰθερίων ἐλαίων γερανίου καὶ λεβάντας οὐδόλως δύναται νὰ χαρακτηρισθῆ ὡς ἱκανοποιητικός. Δὲν ἐπεχειρήθη ἄλλωστὲ ἡ ἀναγνώρισις τῶν διαφορῶν συστατικῶν οὔτε καὶ ὁ ποσοτικὸς προσδιορισμὸς τῶν.

Ὁ Wiseman<sup>(102)</sup> ἐξήτασε συνθετικὰ μίγματα ἐκ συστατικῶν ἅτινα ἀπαντῶνται εἰς τὰ αἰθέρια ἔλαια, ὡς καὶ δείγματα ἐμπορικοῦ συσκευάσματος ὀξεικοῦ λιναλυλίου, ροδελαίου, καὶ αἰθερίων ἐλαίων λεβάντας. Ὁ Müller<sup>(65)</sup> παραθέτει ἐνδεικτικῶς χρωματογραφήματα λιμονίνης καὶ αἰθερίου ἐλαίου λεβάντας καὶ μίνθης, χωρὶς νὰ ἀναφέρῃ πλήρη πειραματικὰ στοιχεῖα ὡς πρὸς τὰς συνθήκας ὑπὸ τὰς ὁποίας· τὰ χρωματογραφήματα ταῦτα ἐλήφθησαν. Ὁ Brenner<sup>(15)</sup> παραθέτει ἐνδεικτικῶς χρωματογράφημα αἰθερίου ἐλαίου λεμονίου, μὴ ἐπιχειρήσας οὐδεμίαν περαιτέρω μελέτην τούτου. Τέλος ὁ Tuey<sup>(96a)</sup>, εἰς γενικὸν ἄρθρον του ἐπὶ τῆς χρωματογραφίας ἀεριώδους φάσεως καὶ τῶν δυνατοτήτων χρήσεως ταύτης διὰ τὴν ἀνάλυσιν ἀρωματικῶν οὐσιῶν, παραθέτει χρωματογραφήματα αἰθερίων ἐλαίων μίνθης, χωρὶς ὅμως νὰ ἐπιτύγῃ τὸν διαχωρισμὸν τῶν κυρίων συστατικῶν τῶν οὔτε νὰ ἐπιχειρήσῃ τὴν ἀναγνώρισιν τῶν περισσοτέρων συστατικῶν.

Ἴνα ὅμως καταστῆ δυνατὴ ἡ ἀντικατάστασις τῶν καθιερωμένων μεθόδων ἀναλύσεως τῶν φυσικῶν αἰθερίων ἐλαίων διὰ τῆς μεθόδου τῆς χρωματογραφίας ἀεριώδους φάσεως καθίσταται ἀπαραίτητος ἀφ' ἑνὸς μὲν ἡ συστηματικώτερα μελέτη τῶν διαφορῶν παραμέτρων τῆς μεθόδου ταύτης, καὶ τοῦ βαθμοῦ καθ' ὃν ἐκάστη τῶν παραμέτρων ἐπηρεάζει τὸν διαχωρισμὸν τῶν συστατικῶν τῶν αἰθερίων ἐλαίων, ἀφ' ἑτέρου δὲ ἡ ἐπίτευξις τοῦ ποσοτικοῦ προσδιορισμοῦ τῶν συστατικῶν τῶν αἰθερίων ἐλαίων μὲ ἀκρίβειαν μεγαλυτέραν ἀπὸ τὴν ἐπιτυγχανομένην διὰ τῶν χημικῶν μεθόδων. Τοῦτο ἀπετέλεσε τὸν σκοπὸν τῆς ἀναληφθείσης ὑφ' ἡμῶν πειραματικῆς ἐργασίας.

Διὰ τῆς συγκριτικῆς μελέτης τῶν διαφορῶν μεταβλητῶν τῆς μεθόδου ἐπεδιώξαμεν τὴν εὐρεσιν τῆς εὐνοϊκωτέρας τιμῆς ἐκάστης, ὡς καὶ τὸν ἰδανικώτερον συνδυασμὸν τῶν, διὰ τὸν ἱκανοποιητικώτερον διαχωρισμὸν τῶν συστατικῶν τῶν αἰθερίων ἐλαίων, ἵνα καταστῆ δυνατὸς τόσον ὁ ποιοτικὸς ἔλεγχος τῶν ἐλαίων ὅσον καὶ ὁ ἀκριβὴς ποσοτικὸς προσδιορισμὸς τῶν.

Ὁ ποσοτικὸς προσδιορισμὸς τῶν αἰθερίων ἐλαίων διὰ τῆς χρωματογραφίας ἀεριώδους φάσεως παρουσιάζει περαιτέρω οὐσιώδη προβλήματα. Τὴν πορείαν ἣν ἠκολουθήσαμεν διὰ τὴν ἐπίλυσιν τῶν προβλημάτων τούτων, οὕτως ὥστε νὰ καταστῆ δυνατὴ ἡ καθιέρωσις μιᾶς ἀπλῆς καὶ ἱκανοποιητικῆς ἀκριβείας τεχνικῆς διὰ τὴν ποσοτικὴν ἀνάλυσιν τῶν αἰθερίων ἐλαίων, ἐκθέτομεν εἰς τὸ οἰκεῖον κεφάλαιον.

Κατὰ τὴν ἀνάπτυξιν τῆς παρούσης διατριβῆς διηρέσαμεν ταύτην εἰς τέσσαρα μέρη. Εἰς τὸ 1ον μέρος, ὅπερ προτάσσεται τοῦ καθαρῶς πειραματικοῦ τμήματος

τῆς ἡμετέρας ἐργασίας, παραθέτομεν μίαν γενικὴν ἀνασκόπησιν τῶν διαφόρων μεθόδων καὶ τεχνικῶν τῆς χρωματογραφίας ἀεριώδους φάσεως, τῶν βασικῶν ὀργάνων τῆς, τῶν χρησιμοποιουμένων συσκευῶν, τῶν θεωρητικῶν ὑπολογισμῶν διὰ τὴν ποιοτικὴν καὶ ποσοτικὴν ἀνάλυσιν μιγμάτων, ὡς καὶ τῶν ἐφαρμογῶν τῆς. Εἰς τὸ 2ον μέρος παραθέτομεν στοιχεῖα ἐπὶ τῆς προελεύσεως τῆς πρώτης ὕλης ὡς καὶ τὴν ἐπιλεγείσαν μέθοδον διὰ τὴν διεξαγωγὴν τῶν ἡμετέρων πειραμάτων, περιγραφὴν τῆς ὑφ' ἡμῶν χρησιμοποιηθείσης συσκευῆς καὶ τῆς λειτουργίας ταύτης, ὡς καὶ τὴν ἐκτελεσθεῖσαν ἐργασίαν διὰ τὴν εὕρεσιν τῶν εὐνοϊκωτέρων συνθηκῶν πρὸς διαχωρισμὸν τῶν συστατικῶν τῶν αἰθερίων ἐλαίων. Εἰς τὸ 3ον μέρος ἀναπτύσσομεν τὴν ἐφαρμογὴν τῆς χρωματογραφίας ἀεριώδους φάσεως διὰ τὴν ποιοτικὴν ἀνάλυσιν τῶν αἰθερίων ἐλαίων. Εἰς τὸ μέρος τοῦτο περιελάβομεν τὴν διὰ πρώτην φορὰν ὑφ' ἡμῶν γενομένην ποιοτικὴν ἀνάλυσιν, διὰ τῆς χρωματογραφίας ἀεριώδους φάσεως, διαφόρων αἰθερίων ἐλαίων ἑλληνικῆς προελεύσεως, τὴν ποιοτικὴν σύγκρισιν αἰθερίων ἐλαίων μίνθης διαφόρου προελεύσεως, τὴν ἀνίχνευσιν νοθείας εἰς τὸ ἔλαιον μίνθης, ὡς καὶ τὴν μελέτην ποιοτικῶν μεταβολῶν τοῦ ἐλαίου κατὰ τὴν ἀποθήκευσίν του ὑπὸ ἀκαταλλήλους συνθήκας. Τέλος εἰς τὸ 4ον μέρος ἐκθέτομεν τὴν ὑφ' ἡμῶν προτεινομένην τεχνικὴν διὰ τὴν ποσοτικὴν ἀνάλυσιν τῶν αἰθερίων ἐλαίων, ὡς καὶ τὴν ἐφαρμογὴν τῆς διὰ τὸν ποσοτικὸν προσδιορισμὸν τόσον συνθετικοῦ μίγματος ἐκ συστατικῶν ἄτινα ἀπαντῶνται εἰς τὸ αἰθέριον ἔλαιον μίνθης ὅσον καὶ φυσικοῦ αἰθερίου ἐλαίου μίνθης.

---

## ΜΕΡΟΣ Ι

### ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ ΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΦΑΣΕΩΣ

Ἡ καθιέρωσις τῆς μεθόδου τῆς χρωματογραφίας ἀεριώδους φάσεως ὑπὸ τῶν James καὶ Martin (1952) δύναται ἀσφαλῶς νὰ θεωρηθῇ ὡς μία ἀπὸ τὰς σημαντικωτέρας ἐπιτεύξεις τῶν τελευταίων ἐτῶν εἰς τὸν τομέα τῆς ἀναλυτικῆς χημείας. Τὰ οὐσιαστικά πλεονεκτήματα τῆς μεθόδου ταύτης, ὡς καὶ ἡ μεγάλη εὐρύτητος τῶν δυνατοτήτων ἐφαρμογῆς της, τὴν κατέστησαν ἀνεκτίμητον τόσον ὡς ἀποτελεῖ ἀναλυτικὴν μέθοδον, ὅσον καὶ ὡς τὸ λογικὸν συμπλήρωμα τῶν ὑφισταμένων ἤδη ἀναλυτικῶν μεθόδων (ἀποστάξεως, φασματοσκοπίας μαζῶν, κ.τ.λ.).

Ἡ βιολογικὴ ἀρχὴ τῆς μεθόδου συνίσταται εἰς τὸ ὅτι ἡ πρὸς ἀνάλυσιν οὐσία, ἐξαερωμένη, εἰσάγεται ἐντὸς χρωματογραφικῆς στήλης, ἔνθα χάρις εἰς τὴν διάφορον προσρόφησιν ἢ διαλυτότητα ἐκάστου τῶν συστατικῶν της εἰς τὸ ὑλικὸν τῆς στήλης, διαχωρίζεται αὕτη ταχέως εἰς τὰ ἐπὶ μέρους συστατικά της, ἅτινα τελικῶς προσδιορίζονται εὐκόλως, τόσον ποιοτικῶς, ὅσον καὶ ποσοτικῶς.

Θεωρητικῶς ἡ μέθοδος αὕτη δύναται νὰ ἐφαρμοσθῇ διὰ τὴν ἀνάλυσιν πάσης οὐσίας, δεδομένου ὅτι, συμφώνως πρὸς τοὺς νόμους τῆς φυσικῆς, οἰαδήποτε οὐσία (ἀκόμη καὶ στερεὰ εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ περιβάλλοντος) δύναται νὰ ἐξαερωθῇ, ἐφ' ὅσον θερμομανθῇ εἰς θερμοκρασίαν ἀνωτέραν τοῦ σημείου ζέσεώς της. Πρακτικῶς μέχρι σήμερον ἔχει ἐπιτευχθῆ ἡ ἀνάλυσις οἰσιῶν μὲ σημεῖον ζέσεως μέχρι 300° C, ἢ συνεχῆς ὁμῶς βελτίωσις τῶν χρησιμοποιουμένων συσκευῶν καὶ μεθόδων εὐρύνει διαρκῶς τὰ ὅρια ταῦτα.

### ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ

Ὁ ὅρος «χρωματογραφία» ἐχρησιμοποιήθη ἀρχικῶς διὰ νὰ χαρακτηρίσῃ τὴν μέθοδον τὴν ἐπενοηθεῖσαν ὑπὸ τοῦ Ρώσου βοτανικοῦ Μ. Tswett<sup>(94, 95, 96)</sup>, ἐν ἔτει 1906, πρὸς διαχωρισμὸν τῶν χρωστικῶν ὑλῶν τῶν εὐρισκομένων εἰς τὰ φύλλα τῶν φυτῶν. Εἰς τὰ ἀρχικά του πειράματα ὁ Tswett ἐχρησιμοποίησεν ἕνα ὑάλινον κύλινδρον, πληρωθέντα δι' ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου. Τὸ μίγμα τῶν φυτικῶν χρωστικῶν ἐτίθετο εἰς τὴν κορυφὴν τοῦ κυλίνδρου καὶ ἐξελούετο διὰ μέσου τῆς στήλης τοῦ ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου διὰ καταλλήλου διαλύτου. Ἐκάστη τῶν χρωστικῶν ἐκινεῖτο μέσῳ τῆς στήλης μὲ διάφορον ταχύτητα, ἀναλόγως τῆς προσροφήσεώς της ὑπὸ τοῦ ἀνθρακικοῦ ἀσβεστίου, μὲ ἀποτέλεσμα τὴν δημιουργίαν διακρινομένων ἀπ' ἀλλήλων ἐγχρώμων ζωνῶν εἰς τὴν στήλην. Ἐκάστη ζώνη πε-

ρειχε και διάφορον χρωστικήν και τὸ ὕψος ἐκάστης ζώνης ἦτο ἀνάλογον πρὸς τὴν ποσότητα τῆς χρωστικῆς εἰς τὸ ἀρχικὸν μίγμα. Ἡ μετέπειτα ἐφαρμογὴ ὑπὸ διαφόρων ἄλλων ἐρευνητῶν τῆς αὐτῆς βασικῆς ἀρχῆς, τῆς ἐκλεκτικῆς προσροφητικότητος (selective adsorption), διὰ τὸν διαχωρισμὸν και μὴ ἐγγρώμων ὑλῶν διηύρυνεν τὰς δυνατότητας τῆς μεθόδου. Οὕτω, ἡ χρωματογραφία ἀνεπτύχθη εἰς μίαν μέθοδον ἀναλύσεως δυναμένην νὰ ἐφαρμοσθῆ πρακτικῶς ἐπὶ πάντων τῶν ὑγρῶν και ἀερίων. Ὁ ὅρος «χρωματογραφία» διετηρήθη μετὰ τὴν πάροδον τοῦ χρόνου, παρ' ὅλον ὅτι δὲν ἀπέδιδε πλέον οὔτε τοὺς σκοποὺς οὔτε και τὴν εὐρύτητα τῶν ἐφαρμογῶν τῆς μεθόδου<sup>1</sup>.

Σήμερον ὁ ὅρος «χρωματογραφία», ὑπὸ τὴν εὐρύτεραν του ἔννοιαν, ἀποδίδεται γενικῶς εἰς τὴν μέθοδον καθ' ἣν ὁ διαχωρισμὸς τῶν συστατικῶν ἐνός μίγματος ἐπιτυγχάνεται διὰ τῆς διόδου τούτων μέσῳ μιᾶς στήλης (ἢ τοῦ φυσικοῦ ἀντιστοιχοῦ μιᾶς στήλης<sup>2</sup>) και τῆς διαδοχικῆς κατανομῆς των ἐπὶ δύο φάσεων, τῆς μιᾶς κινουμένης (mobile phase) ἐν σχέσει πρὸς τὴν ἑτέραν ἣτις εἶναι σταθερὰ (fixed ἢ stationary phase).

Τὰ διάφορα εἶδη κινουμένων και σταθερῶν φάσεων τὰ ὁποῖα ἐχρησιμοποιήθησαν κατὰ καιροὺς ἐδημιούργησαν και τὰς διαφόρους μορφὰς χρωματογραφίας. Οὕτω, αἱ σήμερον ἐν χρήσει μέθοδοι χρωματογραφίας περιλαμβάνουν :

1. *Τὴν χρωματογραφίαν ὑγρᾶς φάσεως* (Liquid chromatography), ἀναφερομένην ἐνίοτε και ὡς χρωματογραφία ἐπὶ στήλης, ἔνθα ἡ μὲν κινουμένη φάσις εἶναι ὑγρὸν, ἡ δὲ σταθερὰ εἶναι εἴτε στερεὸν εἴτε ὑγρὸν (διανεμημένον ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας ἀδρανοῦς στερεοῦ). Ἐνταῦθα ἐπίσης δέον νὰ συμπεριληφθῆ ἡ χρωματογραφία δι' ἀνταλλαξίμων ἰόντων (Ion exchange chromatography), ἔνθα τὸ στερεὸν ὑλικὸν ὅπερ συνιστᾷ τὴν σταθερὰν φάσιν ἀποτελεῖται ἀπὸ ρητίνων ἀνταλλαξίμων ἰόντων (ion exchange resins).

2. *Τὴν χρωματογραφίαν ἐπὶ χάρτου* (Paper chromatography), ἔνθα ἡ μὲν κινουμένη φάσις εἶναι και πάλιν ὑγρὸν, ἡ δὲ σταθερὰ συνίσταται ἐξ εἰδικοῦ διηθητικοῦ χάρτου (ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὸ κοινιοποιημένον στερεὸν ὑλικὸν τὸ χρησιμοποιούμενον εἰς τὴν χρωματογραφίαν ὑγρᾶς φάσεως).

3. *Τὴν χρωματογραφίαν ἀεριώδους φάσεως* (Gas chromatography)<sup>3</sup>,

---

1) Ὑπὸ πολλῶν ὑποστηρίζεται ὅτι εἰς τὴν καθιέρωσιν τοῦ ὅρου «χρωματογραφία» συνέβαλεν ὄχι μόνον τὸ γεγονός ὅτι ἡ μέθοδος αὕτη ἐχρησιμοποιήθη ἀρχικῶς διὰ τὸν διαχωρισμὸν ἐγγρώμων ὑλῶν, ἀλλὰ και αὐτὸ τοῦτο τὸ ὄνομα τοῦ Tswett, τὸ ὁποῖον ρωσιστὶ σημαίνει χρῶμα.

2) Εἰς τὴν χρωματογραφίαν ἐπὶ χάρτου τὸ ἀντίστοιχον τῆς στήλης εἶναι λωρὶς διηθητικοῦ χάρτου.

3) Ὁ ὅρος Gas chromatography προσκρίθη ἀντὶ τοῦ Vapor phase chromatography ὑπὸ τῆς ἐπιτροπῆς ὁρολογίας τοῦ διεθνοῦς συνεδρίου χρωματογραφίας ἀεριώδους φάσεως, λαβόντος χώραν ἐν ἔτει 1956 εἰς τὸ Λονδίνον<sup>(26)</sup>, παρ' ὅλον ὅτι τὸ πλεῖστον τῶν συστατικῶν τὰ ὁποῖα διαχωρίζονται διὰ τῆς μεθόδου ταύτης εἶναι οὐχὶ ἀέρια, ἀλλὰ ὑγρά ἢ ἀκόμη και στερεὰ εἰς τὴν θερμοκρασίαν περιβάλλοντος.

ένθα ή μὲν κινουμένη φάσις εἶναι ἀέριον, ή δὲ σταθερὰ εἶναι εἴτε στερεὸν εἴτε μὴ πτητικὸν ὑγρὸν (διανεμημένον ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας ἀδρανοῦς στερεοῦ).

Ἡ τελευταία αὕτη μέθοδος ἀποτελεῖ ἐφαρμογὴν τῶν βασικῶν ἀρχῶν τῆς χρωματογραφίας διὰ τὴν ἐπίτευξιν τοῦ διαχωρισμοῦ πτητικῶν οὐσιῶν, συνιστᾷ δὲ τὴν νεωτέραν ἐξέλιξιν εἰς τὰς μεθόδους χρωματογραφίας. Ἡ πατρότης τῆς μεθόδου ταύτης ἀνήκει εἰς τοὺς A. J. P. Martin<sup>1</sup> καὶ R. L. M. Synge<sup>(6)</sup>, οἵτινες, ἤδη ἀπὸ τοῦ 1941 εἰς τὴν πρώτην τῶν ἀνακοίνωσιν ἐπὶ τῆς χρωματογραφίας ὑγρᾶς φάσεως διὰ κατανομῆς, ἀνέφερον διὰ πρώτην φορὰν τὴν δυνατότητα διαχωρισμοῦ πτητικῶν οὐσιῶν διὰ τῆς χρησιμοποιήσεως στήλης χρωματογραφίας εἰς ἣν ή κινουμένη φάσις θὰ ἦτο ἀέριον. Βάσιν ὅμως εἰς τὴν καταληκτικὴν ἐξέλιξιν τῆς μεθόδου ταύτης τῆς χρωματογραφίας κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη ἀπετέλεσεν ή εἰσαγωγή ὑπὸ τῶν James καὶ Martin<sup>(4)</sup>, ἐν ἔτει 1952, τῆς χρωματογραφίας ἀεριοῦ φάσεως διὰ κατανομῆς (Gas liquid partition chromatography). Ἐκτοτε, ή μέθοδος αὕτη ἀνεπτύχθη τόσον ραγδαίως καὶ ή εὐρύτης τῶν ἐφαρμογῶν της ὑπερῆξε τοιαύτη ὥστε δικαίως νὰ θεωρεῖται ὡς μία ἐπανάστασις εἰς τὰς μεθόδους τῶν ἀναλύσεων.

### ΔΙΑΦΟΡΟΙ ΜΟΡΦΑΙ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ ΑΕΡΙΩΔΟΥΣ ΦΑΣΕΩΣ

Δύο εἶναι οἱ γενικοὶ μηχανισμοὶ οἱ δυνάμενοι νὰ χρησιμοποιηθοῦν διὰ τὸν διαχωρισμὸν τῶν συστατικῶν ἑνὸς μίγματος διὰ τῆς χρωματογραφίας ἀεριοῦ φάσεως, ἤτοι ή διαφορικὴ προσρόφησις (differential adsorption) καὶ ή διαφορικὴ διαλυτότης ή κατατανομὴ (differential solution ή partition). Οὗτοι δίδουν γένεσιν ἀντιστοίχως εἰς τὰς δύο ὑφισταμένους σήμερον βασικὰς μεθόδους χρωματογραφίας ἀεριοῦ φάσεως, τὴν χρωματογραφίαν ἀεριοῦ φάσεως διὰ προσροφήσεως (Gas adsorption ή Gas-solid chromatography) καὶ τὴν χρωματογραφίαν ἀεριοῦ φάσεως διὰ κατανομῆς (Gas-liquid partition chromatography).

Αἱ τεχνικαὶ καὶ αἱ χρησιμοποιούμεναι συσκευαὶ εἰς ἀμφοτέρας τὰς μεθόδους εἶναι βασικῶς ὅμοιαι, διαφέρουσαι μόνον κατὰ τὴν ἐκλογὴν τοῦ ὑλικοῦ τοῦ χρησιμοποιουμένου πρὸς πλήρωσιν τῆς στήλης χρωματογραφίας, ἤτοι κατὰ τὴν σταθερὰν φάσιν τοῦ συστήματος. Οὕτω εἰς μὲν τὰς στήλας προσροφήσεως χρησιμοποιεῖται ἐν στερεὸν παρουσιάζον προσροφητικὴν ἰκανότητα, εἰς δὲ τὰς στήλας κατανομῆς χρησιμοποιεῖται ἐν ἀδρανὲς στερεὸν ἐμπεποτισμένον δι' ἑνὸς ὑγροῦ (διαλύτης).

1. **Χρωματογραφία ἀεριοῦ φάσεως διὰ προσροφήσεως.** Κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην ή στήλη χρωματογραφίας πληροῦται δι' ἑνὸς στερεοῦ προσροφητικοῦ ὑλικοῦ, ὡς ὁ ξυλάνθραξ (charcoal), ή ἀλουμίνα (alumina) ή τὸ κολλοειδὲς πυρίτιον (silica gel). Οἱ λεπτοὶ πόροι καὶ ή εἰδικὴ διάταξις τῆς ἐπιφανείας τῶν ὑλῶν τούτων παρουσιάζουν διάφορον προσροφητικὴν ἰκανότητα δι' ἕκαστον τῶν

1) Ὁ Martin ἐτιμήθη ἐν ἔτει 1952 μὲ τὸ βραβεῖον Νόμπελ Χημείας, εἰς ἀναγνώρισιν τῆς συμβολῆς του εἰς τὴν ἀνάπτυξιν τῆς χρωματογραφίας.

συστατικῶν τοῦ πρὸς ἀνάλυσιν μίγματος, τὰ ὁποῖα προωθοῦνται διὰ μέσου τῆς κινουμένης φάσεως. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον παρέχεται ἡ βᾶσις διὰ τὸν διαχωρισμὸν τῶν συστατικῶν τοῦ μίγματος.

**2. Χρωματογραφία ἀερίωδους φάσεως διὰ κατανομῆς.** Ἐνταῦθα, ἢ σταθερὰ φάσις ἀντιπροσωπεύεται ἐξ ἑνὸς ὑγροῦ διανεμημένου ὑπὸ τὴν μορφήν λεπτοῦ στρώματος ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας ἑνὸς στερεοῦ. Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην τὸ στερεὸν ἐνεργεῖ ἀπλῶς καὶ μόνον ὡς ὑπόβαθρον διὰ τὸν ὑγρὸν διαλύτην καὶ ἐπομένως κατὰ προτίμησιν δέον ὅπως εἶναι ἀδρανὲς ὑλικόν, μὴ παρουσιάζον προσροφητικὰς ἰκανότητας, ἐμφανίζον δὲ κατὰ τὸ δυνατόν μεγαλύτεραν ἐπιφάνειαν. Ὡς τοιαῦτα στερεὰ χρησιμοποιοῦνται ἡ γῆ διατόμων (Kieselguhr - Celite 545), κονιοποιημένος πυρίμαχος ὀπτόπλινθος (firebrick), κ.ά. Τὸ πρὸς ἀνάλυσιν μίγμα προωθεῖται διὰ μέσου τῆς στήλης ὑπὸ ἑνὸς ἀδρανοῦς ἀερίου, τὰ δὲ συστατικά του κατανέμονται ἀφ' ἑνὸς μὲν εἰς τὴν ἀέριον φάσιν ἀφ' ἑτέρου δὲ εἰς τὴν ὑγρὰν φάσιν τοῦ ὑποστρώματος. Αἱ ὑφιστάμεναι διαφοραὶ εἰς τοὺς συντελεστὰς κατανομῆς (partition coefficient) τῶν συστατικῶν τοῦ μίγματος παρέχουν τὴν βᾶσιν τοῦ διαχωρισμοῦ των.

Ἡ ἐκλογὴ μεταξὺ τῶν μεθόδων προσροφήσεως καὶ κατανομῆς διὰ τὴν ἀνάλυσιν ἑνὸς μίγματος θὰ ἐξαρτηθῇ γενικῶς ἀπὸ τὴν φύσιν τῶν πρὸς διαχωρισμὸν συστατικῶν. Ἐν τούτοις ἡ μέθοδος προσροφήσεως παρουσιάζει περισσότερα μειονεκτήματα παρὰ πλεονεκτήματα. Τὰ κυριώτερα τῶν μειονεκτημάτων τῆς μεθόδου ὀφείλονται εἰς τὸ γεγονός ὅτι τὰ πλεῖστα τῶν συστατικῶν προσροφῶνται μὲν ταχέως εἰς τὴν στήλην, δὲν δύνανται ὁμως νὰ ἀπομακρυνθοῦν ἐξ ἴσου ταχέως ἐκ ταύτης. Τοῦτο εἶναι ἰδιαιτέρως αἰσθητὸν ὅσον μικροτέρα εἶναι ἡ πίεσις τῶν ἀτμῶν των. Ἐνίοτε μάλιστα, προκειμένου περὶ συστατικῶν μετὰ λίαν ὑψηλὸν σημεῖον ζέσεως, εἶναι ἀδύνατος ἡ ἀπομείκρυνσις των ἐκ τῆς στήλης εἰς σχετικῶς ἀνεκτὸν χρονικὸν διάστημα. Ἡ χρῆσις προσροφητικῶν οὐσιῶν μετὰ μικρὰν μόνον δύναμιν προσροφήσεως, ὡς π.χ. πυριτικὸν ὀξύ, δύναται, εἰς ὀρισμένας περιπτώσεις, νὰ μειώσῃ τὰ ἀνωτέρω μειονεκτήματα. Πάντως ἡ μέθοδος αὕτη χρησιμοποιεῖται κυρίως διὰ τὴν ἀνάλυσιν ἀερίων μετὰ χαμηλὸν σημεῖον ζέσεως, ὡς καὶ ὑδρογονανθράκων μετὰ μῆκος ἀλύσεως  $C_2$  καὶ  $C_3$ .

Ἀντιθέτως, ἡ μέθοδος κατανομῆς οὐχὶ μόνον εἶναι ταχύτερα, ἀλλὰ καὶ ὁ διὰ ταύτης διαχωρισμὸς τῶν συστατικῶν ἑνὸς μίγματος εἶναι ἰκανοποιητικώτερος ἀπὸ ὅτι διὰ τῆς μεθόδου τῆς προσροφητικότητος. Διὰ τῆς ἐκλογῆς τοῦ καταλλήλου ὑλικοῦ πληρώσεως τῆς στήλης εἶναι δυνατόν, ἐπωφελοῦμενοι τῶν δυνάμεων τῆς διαλυτότητος καὶ διαφόρων χημικῶν ἀντιδράσεων, νὰ ἐπιτύχωμεν τὸν διαχωρισμὸν ἀκόμη καὶ συστατικῶν μετὰ λίαν συγγενικὰς ἰδιότητας, μὴ διαχωριζομένων διὰ τῆς μεθόδου τῆς προσροφητικότητος.

#### ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΜΕΝΑΙ ΤΕΧΝΙΚΑΙ

Διάφοροι τεχνικαὶ ἔχουν ἐπινοηθῆ διὰ τὴν προώθησιν τοῦ πρὸς ἀνάλυσιν μίγματος ἑντὸς τῆς στήλης καὶ τὴν παραλαβὴν τῶν διαχωριζομένων συστατικῶν τοῦ μίγματος ἐκ τῆς στήλης χρωματογραφίας. Ἐκ τούτων αἱ κυρίως χρησιμο-

ποιούμεναι είναι: ή τεχνική τής έκτοπίσεως (displacement analysis), τής έκλουσεως (elution analysis) και τής μετωπικής προωθήσεως (frontal analysis).

**Ἡ τεχνική τής έκτοπίσεως** βασίζεται, ὡς ἄλλωστε τὸ ὄνομά της ὑποδηλοῖ, εἰς τὴν έκτόπισιν τοῦ μίγματος ἐκ τῆς στήλης ὑπὸ ἑνὸς ἀερίου προσροφουμένου ὑπὸ τῆς στήλης πλέον ἐντόνως ἔξ οἰουδήποτε τῶν συστατικῶν τοῦ μίγματος. Ὑφίσταται δηλαδὴ οὐσιαστικῶς ἀνταγωνισμὸς μεταξὺ τοῦ ἀερίου καὶ τῶν συστατικῶν τοῦ μίγματος διὰ τὴν προσρόφησίν των ἐπὶ τῆς σταθερᾶς φάσεως τῆς στήλης <sup>1</sup>.

**Ἡ τεχνική τής μετωπικής προωθήσεως** βασίζεται ἐπὶ τῆς αὐτῆς ἀκριβῶς ἀρχῆς μὲ τὴν τεχνικὴν τῆς έκτοπίσεως, πλὴν τοῦ ὅτι ἀντὶ νὰ χρησιμοποιεῖται ἀέριον έκτοπίσεως, αὐτὸ τοῦτο τὸ μίγμα χρησιμεύει διὰ τὴν ἰδίαν αὐτοῦ έκτόπισιν (διὰ τῆς εἰσαγωγῆς ποσότητος πλέον τῆς ἀπαιτουμένης διὰ τὸν κορεσμὸν τῆς στήλης).

**Εἰς τὴν τεχνικὴν τῆς έκλούσεως**, ἀντιθέτως, τὸ πρὸς ἀνάλυσιν μίγμα εἰσάγεται εἰς τὴν στήλην ἐντὸς ἑνὸς συνεχοῦς ρεύματος ἀδρανικοῦ ἀερίου, τοῦ «φορέως ἀερίου» (carrier gas) <sup>2</sup>. Ἐκαστον τῶν συστατικῶν τοῦ μίγματος προωθείται διὰ μέσον τῆς στήλης μὲ ταχύτητα ἀνάλογον τοῦ συντελεστοῦ κατανομῆς του (διαλυτότητος εἰς τὴν ὑγρὰν φάσιν τοῦ συστήματος) ἢ τῆς δεσμεύσεώς του ὑπὸ τοῦ ὑλικοῦ προσροφήσεως τῆς στήλης Ἐπομένως, εἰς τὴν ἔξοδον τῆς στήλης ἐκλύεται ἕκαστον τῶν συστατικῶν μεμονωμένως καὶ εἰς διάφορον χρόνον. Ὁ χρόνος οὗτος, ὅστις εἶναι χαρακτηριστικὸς δι' ἕκαστον συστατικὸν (διὰ τὴν ὀρισμένην στήλην καὶ τὰς δεδομένας συνθήκας λειτουργίας της), χρησιμεύει ὡς ἓν ἐκ τῶν μέσων πρὸς ποιοτικὸν προσδιορισμὸν των καὶ καλεῖται «χρόνος συγκρατήσεως» (retention time), ἐπειδὴ ἔξαρκᾶται ἀπὸ τὴν ἔντασιν μὲ τὴν ὁποίαν ἕκαστον τῶν συστατικῶν συγκρατεῖται ὑπὸ τῆς στήλης. Ἡ ἀνίχνευσις τῶν συστατικῶν ἐπιτυγχάνεται διὰ συνεχοῦς μετρήσεως μιᾶς φυσικῆς ἰδιότητος τῶν ἐκλύσεων τῆς στήλης (column effluent), ὡς: θερμοκτικῆς ἀγωγιμότητος, πυκνότητος ἀερίων, κ.τ.λ. Ἐφ' ὅσον ἡ ἔξοδος τῆς στήλης συνδεθῆ μὲ τὴν κατάλληλον συσκευὴν ἀνιχνεύσεως (detector) καὶ αὐτογράφον (recorder), τὰ ἀποτελέσματα τῆς ἀναλύσεως δίδονται ὑπὸ μορφῆν γραφικῆς παραστάσεως, ἣτις καλεῖται χρωματογράφημα (chromatogram). Τὸ κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην λαμβανόμενον χρωματογράφημα ἐμφανίζει μίαν σειρὰν καμπυλῶν (μεγίστων μιᾶς συνεχοῦς καμπύλης=peaks), ἑκάστη τῶν ὁποίων

1) Ἡ τεχνική τῆς έκτοπίσεως ἐπενοήθη ἐν ἔτει 1946 ὑπὸ τοῦ Claesson <sup>(38)</sup> καὶ ἐβελτιώθη ἀργότερον ὑπὸ τοῦ Phillips καὶ ἄλλων <sup>(29, 43, 46, 47, 48, 49)</sup>.

2) Ἡ πρώτη οὐσιαστικὴ ἐφαρμογὴ τῆς τεχνικῆς τῆς έκλούσεως, ἐν συνδυασμῶ πρὸς τὴν μέθοδον προσροφήσεως, ἐγένετο ὑπὸ τοῦ Hesse καὶ τῶν συνεργατῶν του (1941), ἀνεπτύχθη δὲ περαιτέρω ὑπὸ τοῦ Cremer <sup>(21)</sup> εἰς τὴν Αὐστρίαν, τοῦ Janak <sup>(30)</sup> εἰς τὴν Τσεχοσλοβακίαν, τοῦ Turkeltaub εἰς τὴν Ρωσίαν, τοῦ Ray <sup>(38)</sup> εἰς τὴν Ἀγγλίαν καὶ τῶν Patton, Lewis καὶ Kay <sup>(49)</sup> εἰς τὰς Ἡνωμένας Πολιτείας. Ὁ συνδυασμὸς τῆς τεχνικῆς τῆς έκλούσεως μὲ τὴν μέθοδον τῆς κατανομῆς παρουσιάσθη κατὰ πρῶτον εἰς τὴν κλασσικὴν ἐργασίαν τῶν James καὶ Martin <sup>(41)</sup>, σήμερον δὲ ἀποτελεῖ τὴν συνηθέστερον χρησιμοποιουμένην μέθοδον χρωματογραφίας ἀερίωδους φάσεως.



ἀντιπροσωπεύει ἐν συστατικὸν τοῦ μίγματος. Ἡ θέσις ἐκάστης τῶν καμπυλῶν ἐπὶ τοῦ ἄξονος τοῦ χρόνου ἐξαορτᾶται ἀπὸ τὸν «χρόνον συγκρατήσεως» τοῦ ἀντιστοίχου συστατικοῦ καὶ ἐπομένως ἀποτελεῖ χαρακτηριστικὸν γνώρισμα τοῦ συστατικοῦ (ποιοτικὸς προσδιορισμὸς), τὸ δὲ μέγεθός της εἶναι ἀνάλογον τῆς συγκεντρώσεως τοῦ συστατικοῦ ἐντὸς τοῦ μίγματος (ποσοτικὸς προσδιορισμὸς).

Ἡ τεχνικὴ τῆς ἐκλούσεως παρουσιάζει ὠρισμένα βασικά πλεονεκτήματα ἐναντι ὅλων τῶν ἄλλων τεχνικῶν. Οὕτω, κατὰ τὸν διαχωρισμὸν τῶν συστατικῶν ἐνὸς μίγματος διὰ τῆς τεχνικῆς τῆς ἐκτοπίσεως, ἕκαστην τῶν συστατικῶν ἀκολουθεῖται ἀμέσως ἀπὸ τὸ ἐπόμενον καὶ ὑπάρχει μία ἐνδιάμεσος φάσις εἰς ἣν ἀπαντῶνται καὶ τὰ δύο ἀναμειγμένα, ἐπηραζομένης οὐτι, ὡς εἶναι φυσικόν, τῆς ἀκριβείας τῆς μεθόδου. Ἀντιθέτως, κατὰ τὴν ἀνάλυσιν δι' ἐκλούσεως, τὰ συστατικά δὲν ἀκολουθοῦν ἀμέσως τὸ ἐν τὸ ἄλλο καὶ ἐπομένως ὁ διαχωρισμὸς των εἶναι σαφέστερος, καὶ ὁ ποσοτικὸς προσδιορισμὸς των πλέον ἀκριβής. Πλὴν τῶν ἀνωτέρω ἡ τεχνικὴ τῆς ἐκλούσεως εἶναι ταχύτερα, ἢ δὲ στήλη χρωματογραφίας εἶναι ἐτοίμη πρὸς χρῆσιν εὐθὺς μετὰ τὸ πέρας μιᾶς ἀναλύσεως, δεδομένου ὅτι δὲν ὑφίσταται ἀνάγκη ἐκπλύσεώς της ἐκ τοῦ ἀερίου ἐκτοπίσεως.

Συνήθως ἡ τεχνικὴ τῆς ἐκτοπίσεως χρησιμοποιεῖται ἐν συνδυασμῷ μετὰ τὴν μέθοδον τῆς προσροφητικότητος, ἐνῶ ἡ τεχνικὴ τῆς ἐκλούσεως μετὰ τὴν μέθοδον τῆς κατανομῆς. Τὰ πολλαπλᾶ πλεονεκτήματα τοῦ συνδυασμοῦ τῆς τεχνικῆς τῆς ἐκλούσεως μετὰ τὴν μέθοδον τῆς κατανομῆς, καὶ αἱ εὐρύταται δυνατότητες ἐφαρμογῆς του, ἔχουν ὡς ἀποτέλεσμα νὰ ἀποτελῇ σήμερον τὴν συνηθεστέραν καὶ ὑπὸ τῶν περισσοτέρων ἐρευνητῶν χρησιμοποιουμένην μέθοδον χρωματογραφίας ἀερίωδους φάσεως.

## Σ Υ Σ Κ Ε Υ Α Ι

Μία τυπικὴ συσκευὴ ἀναλύσεων διὰ τῆς μεθόδου τῆς χρωματογραφίας ἀερίωδους φάσεως διὰ κατανομῆς ἀποτελεῖται βασικῶς ἀπὸ τὰ ἑξῆς μέρη: α) τὴν πηγὴν τοῦ φορέως ἀερίου, β) τὸν ρυθμιστὴν πίεσεως τοῦ ἀερίου, γ) τὸ σύστημα εἰσαγωγῆς τοῦ πρὸς ἀνάλυσιν δείγματος, δ) τὴν στήλην χρωματογραφίας καὶ ε) τὸ σύστημα ἀνιχνεύσεως.

1. **Ἄδρανὲς ἀέριον.** Τὸ ἄδρανὲς ἀέριον χρησιμεύει ὡς φορεὺς τῶν συστατικῶν τοῦ πρὸς ἀνάλυσιν μίγματος, διὰ τὴν προώθησίν των μέσῳ τῆς χρωματογραφικῆς στήλης. Ἴνα τὰ ἀποτελέσματα τῶν ἀναλύσεων εἶναι ἀναπαραγώγιμα, ἢ ταχύτης ροῆς τοῦ ἀερίου πρέπει νὰ εἶναι σταθερά. Πρὸς τοῦτο ἡ πηγὴ τοῦ ἀερίου συνδέεται ἀπαραιτήτως μετὰ ἐν σύστημα ρυθμίσεως τῆς πίεσεως τοῦ ἀερίου.

Τὰ μᾶλλον ἐν χρήσει ἄδρανῆ ἀέρια εἶναι τὸ ἄζωτον, τὸ ἥλιον καὶ τὸ ὕδρογόνον. Εἰς ἣν περίπτωσιν χρησιμοποιεῖται σύστημα ἀνιχνεύσεως διὰ θερμοκῆς ἀγωγιμότητος, ἢ ἀκρίβεια τῶν προσδιορισμῶν εἶναι μεγαλύτερα ὅσον μεγαλύτερα εἶναι ἡ διαφορὰ τῆς θερμοκῆς ἀγωγιμότητος τοῦ ἀδρανοῦς ἀερίου ἀπὸ ἐκείνην τῶν πρὸς ἀνάλυσιν οὐσιῶν. Δεδομένου δὲ ὅτι τὸ πλεῖστον τῶν ὁρ-

γανικῶν συστατικῶν παρουσιάζει μικρὰν θερμικὴν ἀγωγιμότητα<sup>1</sup> ἐπιζητεῖται ὅπως τὸ ἀδρανὲς ἀέριον παρουσιάζει ὅσον τὸ δυνατὸν μεγαλυτέραν τοιαύτην, καὶ κατ' ἀκολουθίαν τὸ ὑδρογόνον καὶ τὸ ἥλιον προτιμῶνται εἰς τὰς πλεῖστας τῶν περιπτώσεων.

2. **Σύστημα εἰσαγωγῆς τοῦ δείγματος.** Ὑφίστανται διάφορα συστήματα διὰ τὴν εἰσαγωγὴν τῶν πρὸς ἀνάλυσιν δειγμάτων εἰς τὴν συσκευὴν χρωματογραφίας. Ὁ πλέον ἀπλοῦς καὶ συνήθης τρόπος εἶναι ἡ χρῆσις ἱατρικῆς σύριγγος, διὰ τῆς ὁποίας ὑγρὰ καὶ ἀέρια δείγματα εἰσάγονται εἰς τὴν χρωματογραφικὴν στήλην διὰ διατρήσεως πύματος ἐξ ἐλαστικοῦ ὅπερ κλείει ἀεροστεγῶς τὴν εἴσοδον τῆς στήλης. Ἐφ' ὅσον εἶναι ἐπιθυμητὴ ἡ ἐπακριβὴς γνῶσις τῆς ποσότητος τοῦ εἰσαγομένου δείγματος, εἶναι ἀπαραίτητον ὅπως χρησιμοποιηθοῦν πλέον πολὺπλοκα, καὶ ἐπομένως πολυδάπανα, συστήματα εἰσαγωγῆς τοῦ δείγματος. Οὕτω, μικρὸς τριχοειδῆς σωληνίσκος (capillary tube), πληρούμενος διὰ τῆς αὐτῆς πάντοτε ποσότητος δείγματος, λόγῳ τῆς δράσεως τῶν τριχοειδῶν, εἰσάγεται εἰς τὴν συσκευὴν καὶ διὰ καταλλήλου μηχανισμοῦ θραύεται πρὸ τῆς εἰσόδου τῆς στήλης, ἐλευθερουμένου οὕτω τοῦ δείγματος. Ἐτερος τρόπος εἰσαγωγῆς ἐπακριβῶς ὑπολογισμένης ποσότητος δείγματος ἐντὸς τῆς συσκευῆς εἶναι διὰ τῆς χρήσεως μικρομετρικῆς πιπέτας ἀκριβείας. Ἀέρια δείγματα εἰσάγονται συνήθως εἰς τὴν συσκευὴν δι' ἐνὸς εἰδικοῦ παρακαμπτηρίου συστήματος (bypass system).

3. **Στήλη χρωματογραφίας.** Ἡ στήλη χρωματογραφίας συνίσταται ἐξ ἐνὸς σωλῆνος ἐκ χαλκοῦ, ἀνοξειδώτου χάλυβος ἢ ὑάλου, πληρούμενου διὰ τοῦ ὕλικου τοῦ συνιστῶντος τὴν σταθερὰν φάσιν τοῦ συστήματος. Ὁ σωλὴν οὗτος, ἐσωτερικῆς διαμέτρου 3 ἕως 8 χιλιοστῶν καὶ μήκους ποικίλοντος κατὰ πολὺ, συνήθως ὅμως περὶ τὰ 1 ἕως 2 μέτρα, δυνατὸν νὰ εἶναι εὐθύς, ἢ κακαμμένος εἰς σχῆμα U, ἢ εἰς σ.τεῖρας, πρὸς ἐξοικονόμησιν χώρου. Συνήθως ἡ στήλη χρωματογραφίας εἶναι ἐγκακλεισμένη ἐντὸς θερμοστατικοῦ θαλάμου, οὕτως ὥστε νὰ διατηρῆται εἰς σταθερὰν θερμοκρασίαν, ἣτις δύναται νὰ κυμαίνεται ἀπὸ τὴν θερμοκρασίαν δωματίου μέχρι 300° C (<sup>22</sup>), ἀναλόγως τῶν ἀπαιτήσεων τῆς ἀναλύσεως. Ὡς καταλληλοτέρα θερμοκρασία λειτουργίας τῆς στήλης θεωρεῖται συνήθως ἡ ἀντιστοιχοῦσα πρὸς τὸ σημεῖον ζέσεως τοῦ πλέον πτητικοῦ συστατικοῦ τοῦ μίγματος, ἐνίοτε ὅμως κατὰ πολὺ ἀνώτεροι θερμοκρασίαι εἶναι ἀπαραίτητοι διὰ τὸν ἱκανοποιητικὸν διαχωρισμὸν τῶν συστατικῶν ἐνὸς μίγματος.

Τὸ ὕλικόν διὰ τοῦ ὁποίου πληροῦται ἡ στήλη ἀποτελεῖται ἀπὸ ἓν ἀδρανὲς στερεὸν τὸ ὁποῖον ἐμποτίζεται μὲ ἓν μὴ πτητικόν (εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῆς στήλης) ὑγρὸν. Τὰ μᾶλλον ἐν χρήσει ἀδρανῆ στερεὰ εἶναι ἡ γῆ διατόμων (Kieselguhi - Celite 545 Johns Manville) ἢ πυρίμαχος ὀπτόπλινθος (firebrick - Sterchamol). Ταῦτα κονιοποιοῦνται καὶ κοσκινίζονται, χρησιμοποιουμένου μόνον τοῦ τιμήματος τοῦ διερχομένου ἐξ ὄρισμῆνης διαμέτρου ὁπῶν (συνήθως 30-

1) Ἡ θερμικὴ ἀγωγιμότης τῶν ἀτμῶν (200° F) τῶν κοινοτέρων ὀργανικῶν ἐνώσεων κυμαίνεται μεταξὺ 9—12, ἐνῶ τοῦ ἀζώτου, ἡλίου καὶ ὑδρογόνου εἶναι ἀντιστοίχως 18, 98 καὶ 125 περίπου, τῆς ἀγωγιμότητος μετρηθείσης εἰς (B.T.U./hour, °F, feet) X 10<sup>-3</sup>, (<sup>27</sup>).

100 mesh) Τὸ Celite ἐχρησιμοποιεῖτο εὐρύτατα εἰς τὰς πρώτας ἐργασίας ἐπὶ τῆς χρωματογραφίας ἀερίωδους φάσεως καὶ χρησιμοποιεῖται ἀκόμη ὑπὸ ὠρισμένων ἐρευνητῶν (17, 33, 39, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 61, 67, 70, 86, 91, 100). Εὐρέθη ὅμως ὅτι παρουσιάζει δυσκολίας κατὰ τὴν πλήρωσιν τῶν στηλῶν καὶ δημιουργεῖ μεγαλύτεραν πῶσιν τῆς πιέσεως κατὰ μῆκος τῆς στήλης ἀπὸ ὅτι τὸ firebrick (27, 59). Διὰ τοὺς ἀνωτέρω λόγους, καὶ ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι τὸ firebrick εὐρέθη ὅτι παρουσιάζει μεγαλύτεραν διαχωριστικὴν ἱκανότητα ἐν συγκρίσει πρὸς τὸ Celite ὅτι τὰς αὐτὰς συνθήκας λειτουργίας μιᾶς στήλης (27), ἡ χρῆσις τοῦ firebrick τείνει νὰ γενικευθῇ (11, 16, 27, 33, 60, 93).

Ὡς πρὸς τὸ ὑγρὸν ἐμποτίσεως, ἡ ἐκλογή του θὰ ἐξαρτηθῇ ἀπὸ τὴν φύσιν τοῦ πρὸς ἀνάλυσιν δείγματος, ἀπὸ δὲ τὴν ἐπιτυχῆ ἐκλογήν του ἐξαρτᾶται κατὰ μέγα μέρος ἡ ἐπιτυχία τῆς ἀναλύσεως (57).

Ἴνα ἐπιτευχθῇ κατὰ τὸ δυνατόν ἱκανοποιητικώτερος διαχωρισμὸς των συστατικῶν ἑνὸς δείγματος πρέπει τὸ ὑγρὸν ἐμποτίσεως νὰ παρουσιάζῃ ὁμοιότητα τινὰ πρὸς τὰ συστατικά, οὕτως ὥστε νὰ ὑφίσταται ἕλξιν μεταξὺ τῶν συστατικῶν καὶ τῆς σταθεροῦς φάσεως. Οὕτω, διὰ τὴν ἀνάλυσιν πολικῶν οὐσιῶν (ἄλκοολῶν, κετονῶν κ.τ.λ.) μᾶλλον κατάλληλοι εἶναι πολικοὶ διαλύτες, ἐνῶ ἀντιθέτως διὰ τὴν ἀνάλυσιν μὴ πολικῶν οὐσιῶν προτιμῶνται μὴ πολικοὶ διαλύτες, ὅπως διὰ τὴν ἀνάλυσιν ἀρωματικῶν οὐσιῶν ἐνδύκνεται ἡ χρῆσις ἀρωματικῶν διαλυτῶν, κ.ο.κ. Πάντως ἡ τελικὴ ἐκλογή τῆς μᾶλλον καταλλήλου ὑγροῦς σταθεροῦς φάσεως δι' ἐκάστην περίπτωσιν εἶναι κατὰ βᾶσιν θέμα πειραματισμοῦ. Εἰς τὰς χρησιμοποιηθείσας μέχρι σήμερον οὐσίας περιλαμβάνονται αἱ: σιλικόναι (11, 22, 29, 42, 43, 61), γλυκερίναι — glycerol (16, 17, 38, 43), diglycerol (60) —, ἑστέρες τοῦ φθαλικοῦ ὀξέος — dinonyl phthalate (8, 14, 29, 60, 89, 81, 86), di-n-octyl phthalate (11, 70, 100), di-isodecyl phthalate (27, 33) —, φωσφορικὸν τριχορσύλιον — tritoyl phosphate (48, 61) —, παραρίναι (8, 30, 42, 43, 46, 60), διμεθυλφορμαμίδη (60, 74), ἀκετονυλακετόνη (11), πολυαιθυλενογλυκόλαι — Carbowax (11, 29) —, Squalane (27), Apiezon greases (11, 93). Ἐκ τούτων οἱ ἑστέρες τοῦ φθαλικοῦ ὀξέος χρησιμοποιοῦνται κυρίως εἰς γενικῆς χρήσεως στήλας πρὸς διαχωρισμὸν τῶν πλέον ἑτερογενῶν ἐνώσεων, ὡς: ἄλκοολῶν, ἑστέρων, ὑδρογονανθράκων, κ.τ.λ. Αἱ σιλικόναι χρησιμοποιοῦνται δι' ἀναλύσεις εἰς ὑψηλὰ θερμοκρασίας. Τὸ carbowax ἢ διάφορα παράγωγα τῆς γλυκόλης χρησιμοποιοῦνται διὰ τὸν διαχωρισμὸν μιγμάτων περιεχόντων ὕδωρ, κ.ο.κ. Ὁ ἀριθμὸς τῶν οὐσιῶν τούτων ἀξάνει καθημερινῶς καθὼς ἀποκτῶνται περισσότεραι γνώσεις ἐπὶ τῆς χρωματογραφίας ἀερίωδους φάσεως καὶ ἐπιζητῶνται πλέον ἐξειδικευμένοι ἀναλύσεις.

Ἡ συνήθης ἀναλογία προσμίξεως τοῦ ὑγροῦ διαλύτου εἶναι 20—50 % τοῦ ἀδρανοῦς στερεοῦ ὑλικοῦ, κατὰ βᾶρος.

4. **Σύστημα ἀνίχνευσεως** (detector). Ὑπάρχουν διάφορα συστήματα δι' ὧν καθίσταται δυνατὴ τόσον ἡ ἀνίχνευσις τῶν συστατικῶν τοῦ δείγματος, τὰ ὅποια ἐξέρχονται τῆς στήλης ἐντὸς τοῦ ρεύματος τοῦ ἀδρανοῦς ἀερίου, ὅσον καὶ ὁ προσδιορισμὸς τῆς συγκεντρώσεως ἑνὸς ἐκάστου ἐκ τούτων. Ἐκ τούτων ἀναφέρομεν

τὰ βασιζόμενα εἰς μετρήσεις τῆς θερμοκῆς ἀγωγιμότητος, ἢ τῆς πυκνότητος ἀερίων (<sup>34</sup>, <sup>29</sup>, <sup>40</sup>, <sup>65</sup>), ἢ ἐπιφανειακῆς τάσεως (<sup>31</sup>, <sup>35</sup>), ἢ διηλεκτρικῶν σταθερῶν (<sup>34</sup>), ἢ φωτομετρικῶν προσδιορισμῶν (<sup>41</sup>), ἢ τῆς ἀπορροφήσεως θερμότητος (<sup>101</sup>). Ἐπίσης ἔχει ἀναφευθῆ ἢ ἀνίχνευσις ὀργανικῶν συστατικῶν διὰ τῆς καύσεως των πρὸς CO<sub>2</sub> (<sup>63</sup>), ἢ ἡ ραδιολογικῆ ἀνίχνευσις διὰ τοῦ ἰονισμοῦ με ἀκτίνας β (<sup>13</sup>, <sup>25</sup>), ἢ διὰ τῆς θερμότητος τῆς φλογὸς τοῦ ὑδρογόνου (<sup>67</sup>).

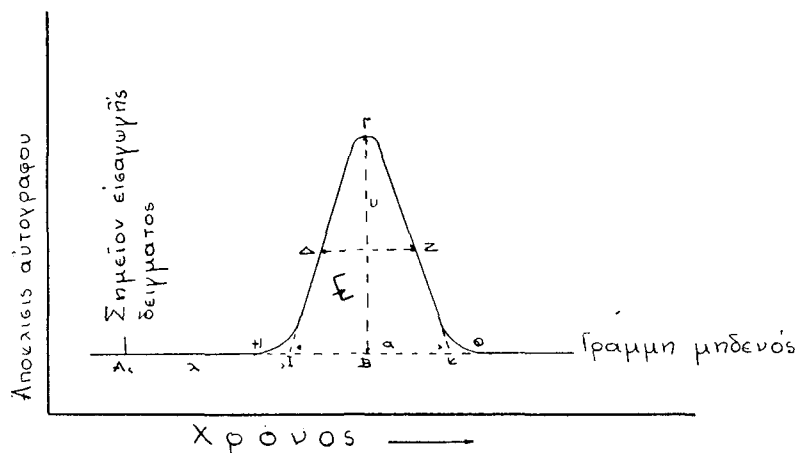
Ἐξ ὅλων τούτων, τὸ σύστημα ἀνιχνεύσεως τὸ ὁποῖον βασίζεται ἐπὶ μετρήσεων τῆς θερμοκῆς ἀγωγιμότητος εἶναι τὸ μᾶλλον ἐν χρήσει σήμερον διότι εἶναι τὸ ἀπλούστερον καὶ οἰκονομικώτερον σύστημα με ὑψηλὸν βαθμὸν ἀκριβείας (<sup>39</sup>). Τοῦτο συνίσταται ἐκ δύο κυττάρων ἐφωδιασμένων με θερμοαἰνόμενα νήματα (filaments) ἢ thermistors, καὶ βασίζεται ἐπὶ τῆς διαφορᾶς θερμοκῆς ἀγωγιμότητος μεταξὺ τοῦ ἀδρανοῦς ἀερίου μόνου του, διερχομένου διὰ τοῦ ἐνὸς τῶν κυττάρων (κύτταρον συγκρίσεως—reference cell) πρὸ τῆς εἰσόδου του εἰς τὴν στήλην, καὶ τοῦ ἀδρανοῦς ἀερίου σὺν τὰ ἐξερχόμενα τῆς στήλης συστατικᾶ τοῦ δείγματος, διερχομένων διὰ τοῦ ἐτέρου κυττάρου (κύτταρον ἀνιχνεύσεως—sensing cell), ὅπερ συνδέεται με τὴν ἔξοδον τῆς στήλης.

Ἐφ' ὅσον οὐδὲν συστατικὸν ἐξέρχεται τῆς στήλης, ἀμφότερα τὰ κύτταρα ἔχουν τὴν αὐτὴν θερμοκρασίαν καὶ ἐπομένως τὸ ἠλεκτρικὸν κύκλωμα μετὰ τοῦ ὁποίου συνδέονται (γέφυρα Wheatstone) εἶναι ἐν ἰσορροπίᾳ. Εὐθύς ὡς ἐν τῶν συστατικῶν ἐμφανισθῆ εἰς τὴν ἔξοδον τῆς στήλης ἐντὸς τοῦ ρεύματος τοῦ φορέως ἀερίου ἢ ἰσορροπία διαταράσσεται, καὶ ἡ διαφορὰ δυναμικοῦ, ἣτις εἶναι ἀνάλογος τῆς ποσότητος τοῦ συστατικοῦ, μετρεῖται με ἐν ποτενσιόμετρον ἀκριβείας, ἐνῶ συγχρόνως ὁ αὐτογράφος (recorder) παρέχει τὴν γραφικὴν παράστασιν τῆς ἀποκλίσεως τοῦ ποτενσιόμετρον ἐν συναρτήσει πρὸς τὸν χρόνον ὑπὸ μορφὴν καμπύλης (χρωματογράφημα). Τὸ χρωματογράφημα ἀναγινωσκόμενον καταλλήλως χρησιμεύει τόσον διὰ τὴν ποιοτικὴν ἀνάλυσιν τῶν συστατικῶν, ὅσον καὶ διὰ τὸν ποσοτικὸν προσδιορισμὸν τούτων.

#### ΓΕΝΙΚΑΙ ΑΡΧΑΙ ΠΟΙΟΤΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΕΩΣ

Ἐκαστον συστατικὸν εἰσαγόμενον εἰς τὴν συσκευὴν χρωματογραφίας (εἴτε ὑπὸ τὴν μορφὴν ἀερίου, εἴτε ὑγροῦ ἀκαριαίως ἐξατμιζομένου κατὰ τὴν εἴσοδον του) χρειάζεται ὄρισμένον χρόνον ἵνα διέλθῃ ἀπὸ τὸ σημεῖον εἰσαγωγῆς του μέχρι τοῦ σημείου ἀνιχνεύσεώς του. Ὁ χρόνος οὗτος, ὡς ἐλέχθη ἤδη, καλεῖται «χρόνος συγκρατήσεως» (retention time) (T<sub>R</sub>) καὶ εἶναι χαρακτηριστικὸς δι' ἕκαστον συστατικόν. Ἐπομένως, συγκρίνοντες τὸν χρόνον συγκρατήσεως τῶν πρὸς προσδιορισμὸν συστατικῶν με τὸν χρόνον συγκρατήσεως γνωστῶν τοιούτων, δυνάμεθα νὰ προβῶμεν εἰς τὴν ἀναγνώρισιν τούτων, ἐφ' ὅσον οἱ προσδιορισμοὶ ἐγίνοντο ἐπὶ τῆς αὐτῆς στήλης καὶ ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας. Ὁ χρόνος συγκρατήσεως ἐνὸς συστατικοῦ μετρεῖται ἐπὶ τοῦ χρωματογραφήματος διὰ τοῦ ὑπολογισμοῦ, ἐπὶ τοῦ ἄξουνος τοῦ χρόνου, τῆς ἀποστάσεως μεταξὺ τοῦ σημείου εἰσαγωγῆς καὶ τοῦ σημείου ὅπερ ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν μεγίστην συγκέντρωσιν τῶν ἐξερχομένων τῆς στήλης ἀτμῶν του, ἥτοι εἰς τὴν κορυφὴν τῆς διαγραφείσης καμπύλης (T<sub>R</sub> =

AB, Σχ 1). Το μέγεθος όμως τουῦτο ἔχει σχετικὴν μόνον ἀξίαν διὰ τὴν ἀναγνώρισιν τῶν συστατικῶν, διότι ἐξαρτᾶται οὐχὶ μόνον ἀπὸ τὴν φύσιν τῶν συστατικῶν ἀλλὰ καὶ ἀπὸ πλείστους ὅσους ἄλλους παράγοντας, ὡς: τὴν ταχύτητα ροῆς τοῦ ἀδρανοῦς ἀερίου (flowrate) ( $R_F$ ), τὸ εἶδος καὶ βάρους τῆς σταθερᾶς φάσεως τοῦ συστήματος, τὴν θερμοκρασίαν τῆς στήλης, τὴν πτώσιν τῆς πιέσεως κατὰ μῆκος τῆς στήλης καὶ τὸν νεκρὸν ὄγκον τοῦ ὄργανου<sup>1</sup> (<sup>61</sup>). Σύγκρισις ἐπομένως τῶν ἀποτελεσμάτων διαφόρων ἐρευνητῶν, ἐργαζομένων ὑπὸ διαφόρους συνθήκας, εἶναι ἢτο ἀδύνατον ἐὰν τὰ ἀποτελέσματά των δὲν ἐνεφανίζοντο ὑπὸ μορφήν ἀνεξάρτητων τῶν ἀνωτέρω μνημονευθέντων παραμέτρων (<sup>6</sup>).



Σχ 1. Τυπικὴ καμπύλη χρωματογραφήματος τῆς χρωματογραφίας ἀερίωδους φάσεως διὰ κατανομῆς

Οὕτω, συνηθεστερά εἶναι ἡ ἔκφρασις τῶν ἀποτελεσμάτων τῆς ποιοτικῆς ἀναλύσεως διὰ τοῦ «συγκρατομένου ὄγκου» (retention volume) ( $V_R$ ) τῶν διαφόρων συστατικῶν, ἢτοι τοῦ γινομένου τοῦ χρόνου συγκρατήσεως ἐνὸς ἐκάστου τῶν συστατικῶν ἐπὶ τὴν ταχύτητα ροῆς τοῦ φορέως ἀερίου εἰς τὴν ἐκάστοτε θερμοκρασίαν λειτουργίας τῆς στήλης ( $V_R = T_R \times R_F$ ) (<sup>6</sup>, <sup>32</sup>). Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον λαμβάνεται ὑπ' ὄψιν ἡ ἐκάστοτε ταχύτης ροῆς τοῦ φορέως ἀερίου, μετρούμενη εἰς τὴν ἔξοδον τῆς στήλης.

Ἡ ἀνωτέρω ἔκφρασις δύναται διὰ καταλλήλων διορθώσεων νὰ καταστή ἀνεξάρτητος καὶ τῶν πλείστων ὑπολοίπων παραμέτρων. Οὕτω, ὁ συγκρατούμενος ὄγκος ἐκάστου συστατικοῦ δύναται εὐκόλως νὰ διορθωθῇ ἵνα ἀποκλεισθῇ ἡ ἐπί-

1) Ὁς νεκρὸν ὄγκον (dead volume) τῆς συσκευῆς, ἐννοοῦμεν τὴν ἀπόστασιν μεταξὺ τοῦ σημείου εἰσαγωγῆς τοῦ δείγματος καὶ τῆς εἰσόδου τῆς στήλης, ὡς ἐπίσης μεταξὺ τῆς ἐξόδου τῆς στήλης καὶ τοῦ συστήματος ἀνιχνεύσεως. Οὗτος ἀντιστοιχεῖ πρὸς τὸν ὄγκον τῶν ἀτμῶν τῶν συστατικῶν τῶν μὴ εὐρισκομένων εἰς ἐπαφὴν μὲ τὴν σταθερὰν φάσιν τῆς στήλης.

δρασις τοῦ νεκροῦ ὄγκου τῆς συσκευῆς, διὰ τῆς εἰσαγωγῆς μικρᾶς ποσότητος ἀέ-  
ρος (τοῦ ὁμοίου ἢ συγκρατήσις ἀπὸ τὴν σταθερῶν φάσιν τῆς στήλης εἶναι ἀμε-  
λητέα) καὶ ἀφαιρέσεως τοῦ χρόνου συγκρατήσεως τοῦ ἀέρος ἀπὸ τοῦ χρόνου συγ-  
κρατήσεως τοῦ συστατικοῦ ( $T_R - T'_R$ ). Ἐπίσης δύναται νὰ καταστη ἀνεξάρτη-  
τος τῆς πτώσεως τῆς πίεσεως κατὰ μῆκος τῆς στήλης ἐὰν χρησιμοποιηθῇ ἡ στα-  
θερὰ διορθώσεως ἢ προτιμῶν ἴσα ὑπὸ τῶν Martin καὶ James (<sup>6</sup>, <sup>41</sup>):

$$K = \frac{3}{2} \frac{(P_i/P_0)^2 \cdot 1}{(P_i/P_0)^3 - 1}, \text{ ἔνθα } P_i = \text{ ἡ πίεσις εἰς τὴν εἴσοδον τῆς στήλης καὶ } P_0 =$$

ἡ πίεσις εἰς τὴν ἔξοδον τῆς στήλης. Τέλος δύναται νὰ ληφθῇ ὑπ' ὄψιν τὸ χρη-  
σιμοποιούμενον ἐκαστοτε βάρους τοῦ ὑγροῦ τῆς σταθερᾶς φάσεως ( $W$ ) ἐὰν διαι-  
ρεθῇ διὰ τούτου ὁ συγκρατούμενος ὄγκος. Οὕτω, ὁ κατὰ τὰ ἀνωτέρω «διορθω-  
θεις συγκρατούμενος ὄγκος» δίδεται ὑπὸ τοῦ τύπου:  $V'_R = \frac{(T_R - T'_R) X R_F X K}{W}$

(<sup>64</sup>). Ἡ χρῆσις τοῦ τύπου τούτου καθιστᾷ τὰ ἀποτελέσματα ἀνεξάρτητα ὄλων  
τῶν παραμέτρων λειτουργίας τοῦ ὄργάνου, πλὴν τῆς θερμοκρασίας τῆς στήλης.  
Δέον νὰ σημειωθῇ ὅτι ὁ συγκρατούμενος ὄγκος εἶναι λίαν εὐαίσθητος εἰς τὰς με-  
ταβολὰς τῆς θερμοκρασίας. Οὕτω, μεταβολὴ 10 C εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῆς στή-  
λης κατὰ τὴν ἀνάλυσιν (εἰς θερμοκρασίαν στήλης 1050 C) δύναται νὰ προκαλέσῃ  
σφάλμα εἰς τὴν ἐκτίμησιν τοῦ συγκρατουμένου ὄγκου κατὰ 4% (<sup>27</sup>).

### ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΙΣ

Ὁ ποσοτικὸς προσδιορισμὸς τῶν συστατικῶν ἑνὸς μίγματος δύναται νὰ γίνῃ  
ταυτοχρόνως μὲ τὴν ποιοτικὴν του ἀνάλυσιν, βάσει τοῦ αὐτοῦ χρωματογραφήμα-  
τος, ἀρκεῖ τὸ χρησιμοποιούμενον σύστημα ἀνιχνεύσεως νὰ πρῶν ἐνδείξεις εὐ-  
θέως ἀνταποκρινομένης πρὸς τὴν συγκέντρωσιν τῶν ἀτμῶν τῶν διαφόρων συ-  
στατικῶν κατὰ τὴν ἔξοδόν των ἐκ τῆς στήλης. Οὕτω, εἰς ἡν περίπτωσιν χρησι-  
μοποιῆται σύστημα ἀνιχνεύσεως διὰ θερμικῆς ἀγωγιμότητος, ἡ ποσότης τῶν διερ-  
χομένων ἀτμῶν ἐκάστου συστατικοῦ (συγκέντρωσις τῶν μορίων των) εἶναι εὐ-  
θέως ἀνάλογος πρὸς τὸ μέγεθος τῆς διαγραφομένης εἰς τὸ χρωματογράφημα  
καμπύλης (<sup>39</sup>), καὶ ἐπομένως ἡ συγκέντρωσις ἐκάστου συστατικοῦ εὐρίσκειται διὰ  
μετρήσεως τῆς ἐπιφανείας τῆς καμπύλης τῆς ἀντιστοιχούσης; εἰς ἕκαστον ἐκ  
τούτων.

Ἡ ὑπὸ ἐκάστην καμπύλην ἐπιφάνεια δύναται νὰ μετρηθῇ εἴτε δι' ἑνὸς ἐμ-  
βαδομέτρου (<sup>33</sup>), εἴτε διὰ τῆς ἀντιγραφῆς της ἐπὶ καταλλήλου χάρτου καὶ εἴτα  
κοπῆς καὶ ζυγίσεώς της (<sup>36</sup>), εἴτε διὰ πολλαπλασιασμοῦ τοῦ ὕψους της ἐπὶ τὸ  
πλάτος, ἐκ σημείου κειμένου εἰς τὸ ἥμισυ τοῦ ὕψους ( $E = \Gamma B X \Delta Z$ , Σχ.  
1) <sup>1</sup> (<sup>24</sup>).

1) Ἡ διαγραφομένη καμπύλη προσομοιάζει πρὸς τὴν καμπύλην τοῦ Gauss καὶ ἡ  
μέτρησις τῆς ἐπιφανείας της δύναται νὰ γίνῃ ἄνευ σημαντικοῦ λάθους θεωροῦντες ταύ-  
την ὡς τρίγωνον. Κατὰ τὸν ὑπολογισμὸν τοῦ ἐμβαδοῦ τοῦ τριγώνου προτιμᾶται ὅπως  
ἀντὶ τῆς βάσεως  $H\Theta$  (λόγῳ τῆς ἀποκλίσεως τὴν ὁποίαν παρουσιάζει) λαμβάνεται τὸ πλά-  
τος  $\Delta Z$  εἰς τὸ ἥμισυ τοῦ ὕψους τοῦ τριγώνου.

Ἐνίοτε, πρὸς προσδιορισμὸν τῆς ἑκατοστιαίας ἀναλογίας τῶν συστατικῶν ἑνὸς μίγματος χρησιμοποιεῖται ἡ μέτροσις τοῦ ὕψους ἑκάστης καμπύλης, ἀντὶ ὀλοκλήρου τῆς ἐπιφανείας. Ἀκόμη ἀκριβέστερος δύναται νὰ καταστή ὁ ποσοτικὸς προσδιορισμὸς διὰ τῆς χρησιμοποίησεως διαφόρων συγκριτικῶν διαγραμμάτων (calibration curves) <sup>(27, 49, 70)</sup>, ἢ οὐσιῶν προστιθεμένων εἰς γνωστὴν ἀναλογίαν ἑντὸς τοῦ μίγματος ἵνα χρησιμεύσουν ὡς σταθεραὶ συγκρίσεως (internal standards) <sup>(80, 86)</sup>.

#### ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΟΣ ΜΙΑΣ ΣΤΗΛΗΣ

Ὁ διαχωρισμὸς τῶν συστατικῶν ἑνὸς μίγματος λαμβάνει χώραν διὰ τῆς διαδοχικῆς κατανομῆς των, ἑντὸς τῆς στήλης, εἰς δύο φάσεις, τὴν κινουμένην (ἄεριον) καὶ τὴν σταθερὰν (ὑγρὸν). Ἐκάστη στήλη θεωρητικῶς ἀποτελεῖται ἀπὸ μίαν συνεχῆ σειρὰν ὁμοιομόρφων τμημάτων, εἰς ἕκαστον τῶν ὁποίων λαμβάνει χώραν στιγμιαία ἔξισορρόπησις μεταξὺ τῶν εἰς τὴν κινουμένην καὶ σταθερὰν φάσιν κατανεμημένων μορίων ἑκάστου τῶν συστατικῶν. Ἡ ἔξισορρόπησις αὕτη διαταράσσεται διότι τὰ μόρια ἑκάστου συστατικοῦ προωθοῦνται, διὰ τῆς κινουμένης φάσεως, εἰς τὸ ἐπόμενον τμήμα τῆς στήλης, ἔνθα θὰ λάβῃ χώραν νέα στιγμιαία ἔξισορρόπησις. Τὰ ὁμοιομορφα ταῦτα τμήματα τῆς στήλης ὀνομάζονται «θεωρητικαὶ ζῶναι» (theoretical plates). Ὅσον μεγαλύτερος εἶναι ὁ ἀριθμὸς τῶν θεωρητικῶν ζωνῶν μιᾶς στήλης, ἤτοι ὅσον περισσότερὰς φασεὶς ὑφίσταται δυνατότης ἔξισορροπήσεως μεταξὺ τῶν δύο φάσεων κατὰ μῆκος τῆς στήλης, τόσον ὁ διαχωρισμὸς τῶν συστατικῶν θὰ εἶναι ἱκανοποιητικώτερος καὶ ἐπομένως ἡ διαχωριστικὴ ἰκανότης τῆς στήλης μεγαλυτέρα.

Ὁ προσδιορισμὸς τοῦ ἀριθμοῦ τῶν θεωρητικῶν ζωνῶν ( $r$ ) μιᾶς στήλης γίνεται συνήθως εἴτε βάσει τοῦ τύπου:  $r = 2\pi (v\lambda/E)^2$  <sup>(61, 64)</sup>, ἔνθα  
 $v$  = τὸ ὕψος τῆς καμπύλης τῆς διαγραφομένης εἰς τὸ χρωματογράφημα (Σχ. 1)  
 $\lambda$  = τὸ μῆκος AB, τὸ ἀντιπροσωπεῖον τὸν χρόνον συγκρατήσεως ἢ τὸν συγκρατούμενον ὄγκον (ὑπὸ σταθερὰν ταχύτητα ροῆς τοῦ φορέως ἀερίου)

$E$  = ἡ ὑπὸ τὴν καμπύλην ἐπιφάνεια  
 εἴτε βάσει τοῦ τύπου:  $r = 16 (\lambda/a)^2$  <sup>(52, 57)</sup> ἔνθα  
 $a$  = τὸ μῆκος IK, τὸ ἀντιπροσωπεῖον τὸ πλάτος τῆς καμπύλης εἰς τὴν βίβιν της (σχηματιζόμενον ἐκ τῆς προεκτάσεως τῶν πλευρῶν τῆς καμπύλης μέχρι τῆς βάσεως).

Τὸ γεγονός δὲ ὅτι ὁ ἀριθμὸς τῶν θεωρητικῶν ζωνῶν μιᾶς στήλης εἶναι διάφορος δι' ἕκαστον τῶν διαχωριζομένων συστατικῶν ἑνὸς μίγματος <sup>(61)</sup>, μεταβάλλεται δὲ ἀναλόγως τῆς θερμοκρασίας τῆς στήλης καὶ τῆς ποσότητος τοῦ εἰσαγομένου δείγματος, μειώνει τὴν ἀξίαν του ὡς ἀπολύτου ἐκφράσεως τῆς διαχωριστικῆς ἰκανότητος μιᾶς στήλης <sup>(61, 100)</sup>. Ἐπιπροσθέτως, ἐὰν δύο συστατικὰ ἐμφανίζον τὸν αὐτὸν συγκρατούμενον ὄγκον ἐπὶ μιᾶς στήλης (λόγω τῆς αὐτῆς συναφείας των πρὸς τὴν ὑγρὰν φάσιν τῆς στήλης), ὁ διαχωρισμὸς των καθίστα-

ται αδύνατος και αι καμπύλαι των επί του χρωματογραφήματος θα συμπίπτουν, ακόμη και αν ο αριθμός των θεωρητικών ζωνών της στήλης είναι λίαν μεγάλος. Είναι προφανές λοιπόν ότι η έκφρασις της διαχωριστικής ικανότητος μιᾶς στήλης δια μόνου του αριθμοῦ των θεωρητικῶν της ζωνῶν δὲν ἐπαρκεί, ὁ δὲ ἱκανοποιητικὸς διαχωρισμὸς δύο συστατικῶν ἐπὶ μιᾶς στήλης ἐξαρτᾶται οὐχὶ μόνον ἀπὸ τὸν ἀριθμὸν των θεωρητικῶν ζωνῶν τῆς στήλης, ἀλλὰ καὶ ἀπὸ τὸν «συντελεστὴν διαχωρισμοῦ» των συστατικῶν.

Ὁ συντελεστὴς διαχωρισμοῦ δύο συστατικῶν (separation factor) (S) δίδεται ἀπὸ τὴν σχέσιν των συγκριτουμένων ὄγκων των (ἢ των ἀντιστοίχων χρόνων συγκρατήσεως):  $S = \frac{V_1 R}{V_2 R}$  (73), και συνεπῶς ἐκφράζει τὸν βαθμὸν ἀπομακρύνσεως των μεγίστων των καμπυλῶν των εἰς τὸ χρωματογράφημα. Οὗτος ἐξαρταῖται ἀπὸ τὴν διαφορὰν εἰς τοὺς συντελεστὰς κατανομῆς των δύο συστατικῶν.

Πάντως ὁ βαθμὸς ἀμφικαλύψεως των καμπυλῶν δύο συστατικῶν, μὲ δεδομένον συντελεστὴν διαχωρισμοῦ, ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸν ἀριθμὸν των θεωρητικῶν ζωνῶν τῆς στήλης (73). Ὅσον μεγαλύτερος εἶναι ὁ ἀριθμὸς των θεωρητικῶν ζωνῶν, τόσο λεπτότεροι και συμμετρικώτεροι θα εἶναι αι καμπύλαι και μικρότεροι αι πιθανότητες ἀμφικαλύψεως των κατὰ τὰ ἄκρα των.

Τελευταίως, πρὸς ἄρσιν τῆς συγχίσεως ἥτις δημιουργεῖται διὰ τῆς ἐκφράσεως τῆς διαχωριστικῆς ἱκανότητος μιᾶς στήλης διὰ τοῦ ἀριθμοῦ των θεωρητικῶν της ζωνῶν, προετάθησαν διάφοροι ἄλλαι ἐκφράσεις, ὡς ἡ «σχετικὴ εὐρύτης των καμπυλῶν» (relative peak sharpness) (Q), ἥτις δίδεται ἀπὸ τὴν σχέσιν τοῦ χρόνου συγκρατήσεως ἐνὸς συστατικοῦ πρὸς τὸ πλάτος τῆς καμπύλης του, κατὰ τὴν βᾶσιν της:  $Q = \frac{T_R}{\alpha}$  (84).

#### ΕΦΑΡΜΟΓΑΙ ΤΗΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ ΑΕΡΙΩΔΟΥΣ ΦΑΣΕΩΣ

Ἀπὸ τοῦ 1952, ὅτε τὸ πρῶτον οἱ James και Martin ἐφήρμοσαν τὴν μέθοδον τῆς χρωματογραφίας ἀεριώδους φάσεως διὰ τὴν ἀνάλυσιν μίγματος πτητικῶν λιπιδῶν ὀξέων (44), πολυπληθέστατοι ὑπῆρξαν αι ἐφαρμογαὶ τῆς μεθόδου ταύτης διὰ τὴν ἀνάλυσιν τόσο ὀργανικῶν ὅσον και ἀνοργάνων οὐσιῶν. Ἐνδεικτικῶς ἀναφέρομεν τὴν ἀνάλυσιν μίγματος ἀλκοολῶν (22, 60, 61, 76, 81), κετονῶν (58, 60, 80), ἀλδεϋδῶν (80), ἐστέρων (61, 80), αἰθέρων (80), ὑδρογονανθράκων (14, 31, 33, 34, 35, 37, 61, 67, 69, 70, 74, 80), λιπαρῶν ὀξέων (22, 23, 44, 47, 58, 75, 90, 97), ἀμινῶν (42, 43, 46), ἀμμωνίας (43), διαφόρων ἀερίων (88).

Ἡ χρησιμότης τῆς χρωματογραφίας ἀεριώδους φάσεως διὰ τὴν μελέτην των φυσικῶν ἀρωματικῶν οὐσιῶν των τροφίμων καταδεικνύεται ἀπὸ τὰς ἐργασίας των Dimick και Corse (28, 29) ἐπὶ των πτητικῶν ἀρωματικῶν συστατικῶν τῆς φράουλας, τοῦ Stahl (39) και Niegisch (66) ἐπὶ των πτητικῶν οὐσιῶν των κρομμύων, τοῦ Stahl (89) ἐπὶ των πτητικῶν τοῦ κρέατος, τοῦ Lockhart (62) και Rhoades (82) ἐπὶ τοῦ ἀρώματος τοῦ καφέ, τοῦ O'Brien (68) ἐπὶ των πτητικῶν συστατικῶν τοῦ βουτύρου, τοῦ Jennings (31) ἐπὶ των πτητικῶν οὐσιῶν ἀποστά-



γματος δξυγαλακτικῆς καλλιεργείας, χρησιμοποιουμένης διὰ τὴν παραγωγὴν γαλακτοκομικῶν προϊόντων, τοῦ Day καὶ ἄλλων<sup>(24)</sup> διὰ τὴν ἀναγνώρισιν ἀνεπιθυμητῶν ἀρωματικῶν οὐσιῶν ἐμφανιζομένων κατὰ τὴν ἐπίδρασιν ἀκτινοβολιῶν γάμμα ἐπὶ τοῦ γάλακτος, τῶν Wick καὶ Cairncross<sup>(25)</sup> ἐπὶ τῆς ἐλαιορητίνης τοῦ μαύρου πεππέρεως, τοῦ Bavisotto<sup>(26)</sup> ἐπὶ τοῦ ἀρώματος τοῦ ζύθου, καὶ τῶν Rigby καὶ Bethane<sup>(27)</sup> διὰ τὴν ἀνάλυσιν τοῦ ἐλαίου τοῦ λυκίσκου.

Ἄλλαι ἐφαρμογαὶ τῆς χρωματογραφίας ἀεριώδους φάσεως ἀναφέρονται εἰς τὴν ἀνάλυσιν ἀερολυμάτων (aerosols)<sup>(1, 3, 84, 85)</sup>, ἐντομοκτόνων<sup>(28)</sup>, βαφῶν<sup>(41)</sup>, διαλυτικῶν βαφῶν ὀνύχων<sup>(53)</sup>, μὴ πτητικῶν ὀξέων εἰς τὸν ἐκ τῶν σιγαρέτων ἐκλυόμενον καπνὸν<sup>(79)</sup>, εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῆς διαλυτότητος τῶν καυσίμων εἰς τὰ λιπαντικὰ ἔλαια<sup>(88)</sup>, εἰς τὴν μέτρησιν τῆς νωπότητος τῶν γαρίδων<sup>(4)</sup>, εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῆς μόλυνσεως τῆς ἀτμοσφαιρας<sup>(88)</sup>, κ.ἄ.

Πλὴν ὅμως τῆς ἀναλυτικῆς χημείας, ἡ χρωματογραφία ἀεριώδους φάσεως εὐρίσκει σοβαρωτάτην ἐφαρμογὴν εἰς τὴν φυσικοχημείαν πρὸς παροχὴν πληροφοριῶν θερμοδυναμικῆς φύσεως. Ἐπὶ παραδείγματι χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν μελέτην τῆς ἐντροπίας, ἢ ἐλευθέρως ἐνεργείας διαφόρων διαλύσεων, τὴν μελέτην ἐνδομοριακῶν ἀντιδράσεων, χημειοκινητικῶν φαινομένων<sup>(17)</sup>, κ.ο.κ.

Ἐπίσης ἡ μέθοδος αὕτη χρησιμοποιεῖται διὰ τὴν παρασκευὴν χημικῶς καθαρῶν οὐσιῶν<sup>(5, 77)</sup>, δεδομένου ὅτι πλεονεκτεῖ κατὰ πολὺ τῆς κλασματικῆς ἀποστάξεως, μὲ μόνον περιορισμὸν τὴν ἀδυναμίαν χειρισμοῦ μεγάλων ποσοτήτων δι' ἑκάστης στήλης.

## Μ Ε Ρ Ο Σ Ι Ι

### ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΣΥΣΚΕΥΑΙ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΕΙΣΑΙ ΔΙΑ ΤΗΝ ΕΚΤΕΛΕΣΙΝ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

#### ΠΡΟΕΛΕΥΣΙΣ ΤΗΣ ΠΡΩΤΗΣ ΥΛΗΣ ΔΙΑ ΤΗΝ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗΝ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

Τὸ μεγαλύτερον μέρος τῆς ἡμετέρας ἐργασίας ἐξετελέσθη ἐπὶ αἰθερίου ἐλαίου μίνθης, λόγῳ τῆς εὐκόλου προσκλήσεως τῆς πρώτης ὕλης εἰς μεγάλας ποσότητας ἐκ τῶν πειραματικῶν ἀγρῶν τοῦ Πανεπιστημίου Purdue. Ἡ ἀπόσταξις ἐγένετο παρ' ἡμῶν εἰς τὸν βιομηχανικὸν ἀποστακτήρα τοῦ Πανεπιστημίου καὶ ὑπὸ τὰς συνήθεις συνθήκας ἀποστάξεως αἰθερίου ἐλαίου μίνθης.

Διὰ τὴν ποιοτικὴν σύγκρισιν διαφόρων αἰθερίων ἐλαίων ἐλήφθησαν δείγματα αἰθερίων ἐλαίων προελεύσεως Ἑλλάδος, ἀποσταλλέντα ἡμῖν παρὰ τοῦ Σταθμοῦ Ἐρεῦνης Γεωργικῆς Τεχνολογίας τοῦ Ὑπουργείου Γεωργίας, καὶ τοῦ οἴκου «ΣΗΜΑΝΣ», ὡς καὶ τοιαῦτα προελεύσεως διαφόρων περιοχῶν τῶν Ἠνωμένων Πολιτειῶν, παραχωρηθέντα ἡμῖν παρὰ τῶν οἴκων W.M. Lemay, Inc., Bremen, Indiana καὶ A. M. Todd Co., Salem, Oregon.

Διὰ τὴν ποσοτικὴν ἀνάλυσιν τοῦ αἰθερίου ἐλαίου μίνθης καὶ τὴν σύγκρισιν τῶν ἀποτελεσμάτων τῆς ὑφ' ἡμῶν προτεινομένης μεθόδου ποσοτικοῦ προσδιορισμοῦ πρὸς τὰ διὰ τῶν καθιερωμένων μεθόδων χημικῆς ἀναλύσεως τοιαῦτα, ἐχρησιμοποιήθησαν δείγματα παραχωρηθέντα ἡμῖν παρὰ τοῦ οἴκου W.M. Lemay, Inc., Bremen, Indiana.

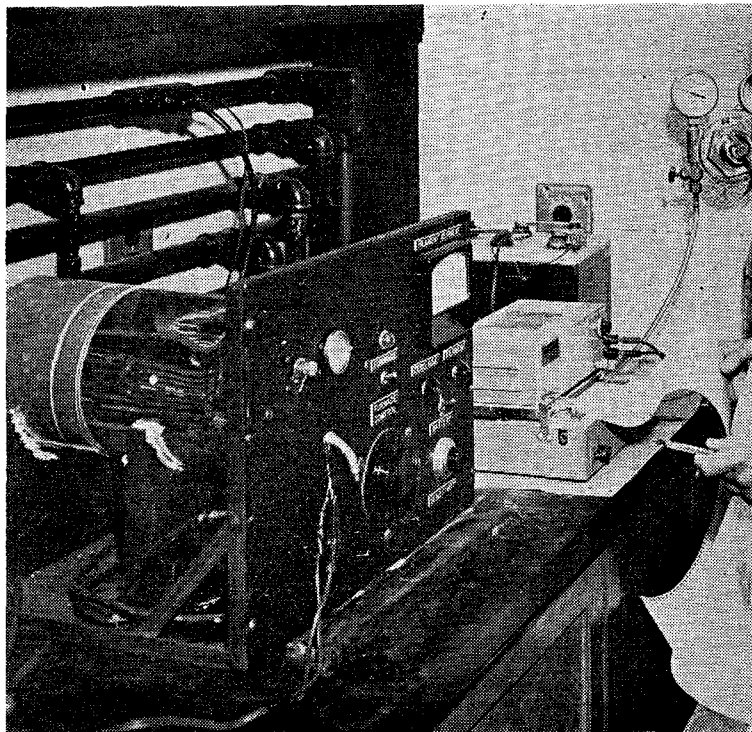
#### ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΕΙΣΑ ΜΕΘΟΔΟΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ ΑΕΡΙΩΔΟΥΣ ΦΑΣΕΩΣ

Τὸ γεγονός ὅτι τὰ πλεῖστα τῶν αἰθερίων ἐλαίων περιλαμβάνουν συστατικὰ μὲ λίαν ὑψηλὸν σημεῖον ζέσεως ἀποκλείει τὴν χρησιμοποίησιν τῆς μεθόδου τῆς προσροφήσεως διὰ τὴν ἀνάλυσιν των, διότι θὰ ἀπητήτο ἐξαιρετικῶς μέγα χρονικὸν διάστημα διὰ τὴν περαιοσιν τῆς ἀναλύσεως. Τοῦτο θὰ ἐξουδετέρωνεν ἐν τῶν σοβαρωτέρων πλεονεκτημάτων τῆς ἀναλύσεως τῶν αἰθερίων ἐλαίων διὰ τῆς χρωματογραφίας ἀεριώδους φάσεως, ἥτοι τὴν εἰς μικρὸν χρονικὸν διάστημα ἐπίτευξιν τῶν ἀναλύσεων. Ἄλλωστε κατὰ τὰς ἀναλύσεις διὰ τῆς μεθόδου τῆς προσροφήσεως ἐν συνδυασμῶ πρὸς τὴν τεχνικὴν τῆς ἐκλούσεως, δὲν ἐπιτυγχάνεται πάντοτε σαφῆς διαχωρισμὸς τῶν συστατικῶν, λόγῳ συχνῆς ἐμφανίσεως μὴ γραμμικῶν ἰσοθέρ-

μων διαχωρισμοῦ (<sup>39</sup>). Ἡ τεχνικὴ ὅμως τῆς ἐκλούσεως, ὡς ἀνεφέρθη εἰς τὸ γενικὸν μέρος τῆς παρούσης διατριβῆς, πλεονεκτεῖ ἔναντι ὅλων τῶν ἄλλων τεχνικῶν τῶν χρησιμοποιουμένων ἐν συνδυασμῶ πρὸς τὰς διαφόρους μεθόδους χρωματογραφίας ἀερίωδους φάσεως. Ὡς ἐκ τούτου, ὁ συνδυασμὸς τῆς μεθόδου τῆς κατανομῆς μετὰ τὴν τεχνικὴν τῆς ἐκλούσεως ἐπελέγη ὡς ἡ μᾶλλον κατάλληλος μέθοδος χρωματογραφίας ἀερίωδους φάσεως διὰ τὴν ἀνάλυσιν τῶν αἰθερίων ἐλαίων, καὶ ἐχρησιμοποιήθη διὰ τὴν ἐκτέλεσιν τῆς ἀνὰ χεῖρας πειραματικῆς ἐργασίας.

#### ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΕΙΣΑ ΣΥΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΑΥΤΗΣ

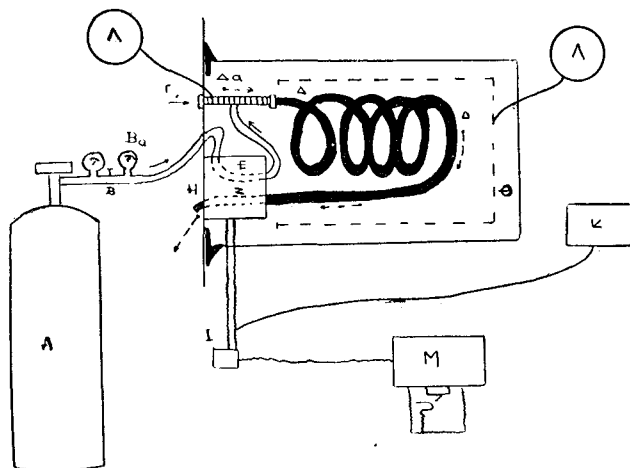
Ἡ συσκευὴ ἢ χρησιμοποιηθεῖσα διὰ τὴν ἐκτέλεσιν τῆς παρούσης ἐργασίας κατασκευάσθη ὑπὸ τῶν καθηγητῶν κ.κ. R. Henze καὶ E. Schall καὶ ἡμῶν, εἰς



Εἰκ. 1. Γενικὴ ἄποψις τῆς συσκευῆς χρωματογραφίας ἀερίωδους φάσεως τῆς χρησιμοποιηθείσης διὰ τὴν ἐκτέλεσιν τῆς ἡμετέρας πειραματικῆς ἐργασίας ἐπὶ τῶν αἰθερίων ἐλαίων.

τὸ βιοχημικὸν ἐργαστήριον τοῦ Πανεπιστημίου Purdue τῶν Η.Π.Α. Ἡ κατασκευὴ τῆς ἐβασίσθη ἐπὶ τῶν γενικῶν ἀρχῶν τῶν ἀναφερομένων ὑπὸ τοῦ Ray (<sup>40</sup>), Dimbat (<sup>27</sup>) καὶ ἄλλων, μετὰ ἐλαφρὰς τροποποιήσεις. Γενικὴν ἄποψιν τῆς συσκευῆς ταύτης ἐν λειτουργίᾳ δίδομεν εἰς τὴν εἰκόνα 1, σχηματικὸν δὲ διάγραμμα ταύτης παρέχομεν εἰς τὸ σχῆμα 2.

Συνεχές ρεῦμα ἀδρανῶς ἀερίου παρέχεται ὑπὸ τῆς ὀβίδος (A) καὶ ἡ ταχύτης ροῆς του ρυθμίζεται διὰ βαλβίδος ρυθμίσεως τῆς πιέσεως (B), συνδεδεμένης μετὰ μανόμετρον (Ba). Ἐκ τῆς ὀβίδος τὸ ἀέριον φέρεται, κατ' ἀρχὰς δι' ἐλαστικῶν σωλῆνος καὶ εἶτα διὰ χαλκίνου τοιούτου, ἐντὸς τοῦ θαλάμου σταθερᾶς θερμο-



Σχ. 2. Σχηματικὸν διάγραμμα τῆς χρησιμοποιηθείσης συσκευῆς χρωματογραφίας ἀερίωδους φάσεως.

A = Ὅβις ἀδρανῶς ἀερίου	Z = Κύτταρον θερμοκῆς ἀγωγιμότητος, πλευρὰ ἀνιχνεύσεως
B = Ρυθμιστὴς πιέσεως	H = Ἐξοδος τῆς στήλης
Ba = Μανόμετρον	Θ = Θάλαμος σταθερᾶς θερμοκρασίας
Γ = Πῶμα ἐξ ἐλαστικῶν	I = Ἠλεκτρικὸν κύκλωμα
Δα = Θάλαμος προθερμάνσεως	K = Ἠλεκτρικὸς συσσωρευτὴς
Δ = Χρωματογραφικὴ στήλη	Λ = Μετασχηματιστὰι
E = Κύτταρον θερμοκῆς ἀγωγιμότητος, πλευρὰ συγκρίσεως	M = Αὐτογράφος

κρασίας (Θ). Τὸ ἀέριον, κατὰ πρῶτον διέρχεται διὰ τῆς πλευρᾶς συγκρίσεως τοῦ κυττάρου θερμοκῆς ἀγωγιμότητος (E), ἀκολουθῶν εἰσέρχεται εἰς τὸν θάλαμον προθερμάνσεως (Δα) καὶ διὰ τούτου εἰς τὴν χρωματογραφικὴν στήλην (Δ) καὶ τέλος διέρχεται διὰ τῆς πλευρᾶς ἀνιχνεύσεως τοῦ κυττάρου θερμοκῆς ἀγωγιμότητος (Z) καὶ ἐξέρχεται διὰ τῆς ἐξόδου τῆς στήλης (H).

Τὸ ὑγρὸν δείγμα ἐνίεται εἰς τὴν συσκευὴν δι' ἰατρικῆς ὑποδερμικῆς σύριγγος, 1/4 κυβ. ἐκ., δι' ἧς διατροπᾶται πῶμα ἐξ ἐλαστικῶν (self-sealing serum bottle cap) (Γ) ὅπερ κλείει ἀεροστεγῶς μικρὸν θαλαμίσκον προθερμάνσεως (Δα) προηγούμενον τῆς στήλης καὶ συνδεδεμένον ἀρρήκτως μετὰ ταύτης διὰ καταλλήλου συνδεσμολογίας. Ὁ θαλαμίσκος προθερμάνσεως συνίσταται ἐκ χαλκίνου σωλῆνος περιβαλλομένου ὑπὸ ἠλεκτροθερμαντικῶν σύρματος, ὅπερ συνδέεται μετὰ μετασχηματιστοῦ Variable (Λ), οὕτως ὥστε νὰ καθίσταται δυνατὴ ἡ θέρ-

μανσίς του ανεξαρτήτως τῆς στήλης καὶ εἰς θερμοκρασίας κατὰ πολὺ ἀνωτέρας ταύτης. Ἐντὸς τοῦ θαλαμίσκου τούτου τὸ ὑγρὸν δείγμα ἐξατμίζεται ἀκαριαίως καὶ ἀπάγεται ὑπὸ τοῦ ὑπὸ πίεσιν ρέοντος φορέως ἀερίου καὶ προωθεῖται μέσῳ τῆς στήλης.

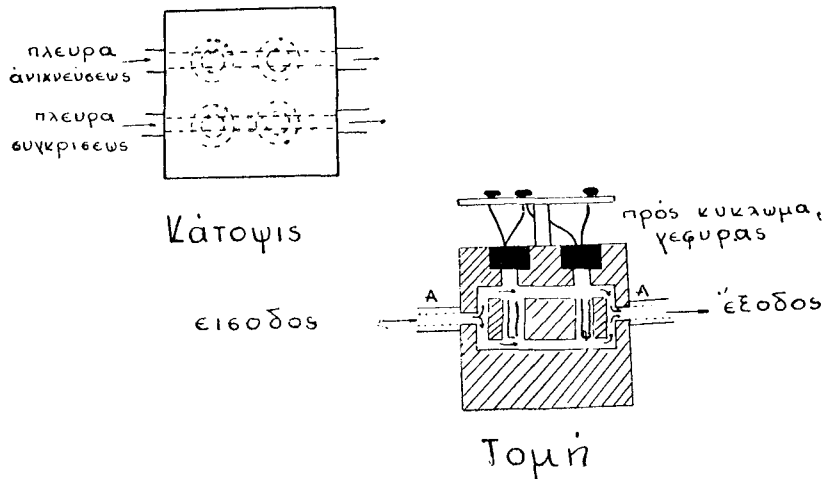
Ἡ στήλη χρωματογραφίας (Δ) συνίσταται ἐκ χαλκίνου σωλῆνος, μήκους 1,83 μ. καὶ ἐξωτερικῆς διαμέτρου 6,3 χιλιοστῶν. Μετὰ τὴν πλήρωσίν της διὰ τοῦ ὕλικου τῆς σταθερᾶς φάσεως, κάμπτεται εἰς σπείρας, ἵνα τοποθετηθῇ ἐντὸς τοῦ θαλάμου σταθερᾶς θερμοκρασίας, καὶ συνδέεται κατὰ τὰ δύο ἄκρα της σταθερῶς μετὰ τῆς συσκευῆς διὰ δύο σφιγκτήρων (compression fittings) οὕτως ὥστε νὰ καθίσταται εὐχερῆς ἢ ἀντικατάστασίς της. Τὸν θάλαμον σταθερᾶς θερμοκρασίας (Θ) κατεσκευάσαμεν ἐκ μιᾶς φιάλης Dewar τῶν 4 λιτρῶν, ἐντὸς τῆς ὁποίας ἐτοποθετήσαμεν κύλινδρον ἐκ χαλκίνου πλέγματος, κεκαλυμμένον δι' ὑφάσματος ἐξ ἀσβέστου καὶ περιβεβλημένον ὑπὸ ἠλεκτροθερμαντικοῦ σύρματος, ὅπερ συνεδέσαμεν μεθ' ἐνὸς μετασχηματιστοῦ Variable (Λ). Διὰ τοῦ συστήματος τούτου ἐπιτελεῖται τὴν θέρμανσιν τῆς στήλης εἰς τὴν ἐκάστοτε ἐπιθυμητὴν θερμοκρασίαν, ἀπὸ τὴν τοῦ περιβάλλοντος μέχρι 240° C, χωρὶς ὅμως νὰ εἶναι δυνατὸν νὰ ἀποφύγωμεν διακυμάνσεις  $\pm 1^\circ$  C κατὰ τὴν διάρκειαν παρατεταμένων ἀναλύσεων. Ὁ θάλαμος σταθερᾶς θερμοκρασίας κατεσκευάσθη ἀκριτὰ εὐρὺς οὕτως ὥστε νὰ στεγάζῃ πλὴν τῆς στήλης καὶ τὸ κύτταρον θερμοκῆς ἀγωγιμότητος.

Ἡ στήλη πληροῦται δι' ἐνὸς ἀδρανοῦς στερεοῦ ὕλικου, διαπεποτισμένου διὰ τοῦ ὑγροῦ τῆς σταθερᾶς φάσεως. Ὡς ἀδρανὲς στερεὸν ἐχρησιμοποιήσαμεν ἀρχικῶς τόσον τὸ Celite 545, ὅσον καὶ ὕλικὸν προερχόμενον ἐκ πυριμάχων ὀπτοπλίνθων (firebrick, Johns - Manville C - 22). Τὸ τελευταῖον τοῦτον ὕλικόν, ὑπὸ τὰς ἡμετέρας πειραματικὰς συνθήκας, εὐρέθῃ ἴσης τοῦλάχιστον διαχωριστικῆς ἱκανότητος πρὸς τὸ Celite. Λόγω δὲ τῆς εὐκολίας ἣν παρουσιάζει διὰ τὴν πλήρωσιν τῶν στηλῶν καὶ τῆς μικροτέρας πτώσεως τῆς πίεσεως κατὰ μῆκος τῆς στήλης ἣν προκαλεῖ, ἐκρίναμεν τοῦτο προτιμητέον καὶ τὸ ἐχρησιμοποιήσαμεν ἀποκλειστικῶς εἰς ὅλας τὰς μετέπειτα στήλας. Ὡς ὑγρὸν τῆς σταθερᾶς φάσεως ἐχρησιμοποιήσαμεν διαφόρους διαλύτας, πολικοὺς ἢ μὴ, ὡς: Silicone, Mineral oil, Di - decyl phthalate, Di - isodecyl phthalate, Carbowax 600 (polyethylene glycol), Stopcock grease, Epolene E. (emulsifiable polyethylene wax), Epolene N. (non - emulsifiable), Paraffin wax, Squalene καὶ Apiezon N. (high vacuum grease).

Πρὸς προετοιμασίαν τοῦ ὕλικου πλήρωσεως τῆς στήλης ἠκολουθήσαμεν τὴν ἐξῆς τεχνικὴν: Τὸ ἀδρανὲς στερεὸν κονιοποιεῖται καὶ κοσκινίζεται, χρησιμοποιούμενου μόνον τοῦ τμήματος ἀπὸ 35—60 mesh, ἵνα ὑφίσταται ὁμοιογένεια ὕλικου. Ἀκολούθως ἐκπλύνεται δι' ἀκετόνης, ἵνα ἀπομακρυνθοῦν τυχόν ἐπικαθήμενα μόρια κόνεως, καὶ ἀναμιγνύεται πλήρως μετὰ τοῦ ἐπιλεγέντος ὑγροῦ τῆς σταθερᾶς φάσεως καὶ εἰς ἀναλογίαν 20 ἕως 30 % τοῦ βάρους τ.υ. Ἐν συνεχείᾳ προστίθεται ἱκανὴ ποσότης ἐνὸς πηκτικοῦ διαλύτου, ὡς ἀκετόνη ἢ βενζόλιον, μέχρις οὔτου σχηματισθῇ εἰς πολτός. Ὁ πολτός οὗτος τίθεται εἰς ἀπαγωγὸν πρὸς

ἀπομάκρυνσιν τοῦ πτητικοῦ διαλύτου καὶ ἀκολούθως ξηραίνεται εἰς ἐστίαν, εἰς τοὺς 100° C. Διὰ τοῦ ὕλικου τούτου πληροῦται ἡ στήλη.

Ἡ τεχνικὴ τῆς πληρώσεως τῆς στήλης παρ' ὅτι ἀπλή, ἐνέχει ἐν τούτοις κριτικὴν σημασίαν ἐπὶ τῆς μελλοντικῆς διαχωριστικῆς ἱκανότητος τῆς στήλης. Οὕτω, διὰ μικροῦ τεμαχίου ὑαλοβάμβακος φράσσομεν χαλαρῶς τὸ ἐν ἄκρον τῆς στήλης, καὶ ἐκ τοῦ ἐτέρου ἄκρου τῆς εἰσάγομεν τὸ ὑλικὸν πληρώσεως ταύτης. Συγχρόνως διὰ συνεχῶν ἐλαφρῶν κραδασμῶν τῆς στήλης ἐξασφαλίζομεν τὴν ὁμοιόμορφον διανομὴν τοῦ ὕλικου ἐντὸς ταύτης. Ἡ παραμονὴ κενῶν χώρων ἐντὸς τῆς στήλης θὰ εἶχεν ὡς συνέπειαν τὴν διὰ μέσῳ τούτων διαφυγὴν τῶν ἀτμῶν, καὶ συνεπῶς τὴν ἀχρηστέυσιν τῆς στήλης. Ἐξ ἄλλου ὅμως θὰ πρέπει νὰ ἀποφύγωμεν τὴν ἰσχυρὰν συμπίεσιν τοῦ ὕλικου ἐντὸς τῆς στήλης, διότι τοῦτο θὰ προκαλέσῃ μεγά-

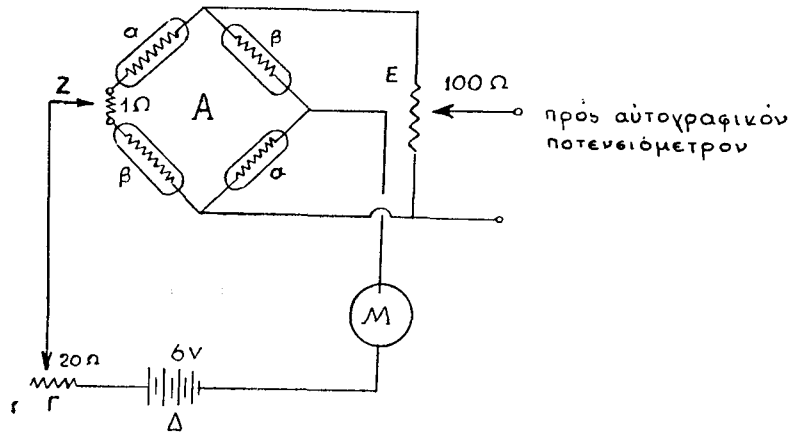


Σχ. 3. Κάτοψις καὶ τομή τοῦ χρησιμοποιηθέντος κυττάρου θερμοκῆς ἀγωγιμότητος

λην πτώσιν τῆς πίεσεως κατὰ μῆκος τῆς στήλης καὶ συνεπῶς μείωσιν τῆς διαχωριστικῆς ἱκανότητος ταύτης. Ἀκολούθως φράσσομεν χαλαρῶς καὶ τὸ ἕτερον ἄκρον τῆς στήλης διὰ μικροῦ τεμαχίου ὑαλοβάμβακος, πρὸς συγκράτησιν τοῦ ὕλικου πληρώσεως εἰς τὴν θέσιν του, καὶ ἡ στήλη εἶναι ἐτοίμη πρὸς χρῆσιν.

Διὰ τὴν ἀνίχνευσιν τῶν συστατικῶν τῶν ἐκλυομένων ἐκ τῆς στήλης προε-κρίναμεν τὸ σύστημα ἀνίχνευσεως διὰ θερμοκῆς ἀγωγιμότητος, ὅπερ βασιίζεται εἰς τὴν διαφορὰν θερμοκῆς ἀγωγιμότητος μεταξὺ τοῦ φορέως ἀερίου καὶ τῶν συστατικῶν τοῦ δείγματος. Τὸ χρησιμοποιηθὲν κύτταρον θερμοκῆς ἀγωγιμότητος εἶναι κατασκευῆς Gow - Mac Instrument Co. (model 9285). Εἰς τὸ κύτταρον τοῦτο ἐφαρμόζεται ἡ διάταξις Pretzel (Σχ. 3), καθ' ἣν τὸ ρεῦμα ἀτμῶν δὲν προσβάλλει κατ' εὐθείαν τὰ θερμοαἰνόμενα νήματα (filaments), ἀλλὰ διαχέεται, τόσον ἐκ τῶν ἄνω ὅσον καὶ ἐκ τῶν κάτω, ἐντὸς τῆς κοιλότητος ἔνθα εὐρίσκονται τὰ νήματα. Ἡ διάταξις αὕτη προεκρίθη, ἔναντι τῶν διαφόρου διατάξεως ἄλλων

κυττάρων θερμικής αγωγιμότητας, διότι παρουσιάζει τὸ πλεονέκτημα ὅτι τὸ κύτταρον δὲν ἐπηρεάζεται πολὺ ἐκ τῶν διακυμάνσεων τῆς ταχύτητος ροῆς τοῦ αἰρίου, ἐνῶ συγχρόνως ἐμφανίζει σχετικῶς ταχεῖαν ἀνταπόκρισιν εἰς τὰς μεταβολὰς τῆς θερμικῆς αγωγιμότητος. Αἱ δύο πλευραὶ τοῦ κυττάρου (πλευρὰ ἀνιχνεύσεως καὶ πλευρὰ συγκρίσεως) συνδέονται εἰς ἠλεκτρικὸν κύκλωμα (γέφυρα Wheatstone) ὡς ἐμφαίνεται εἰς τὸ σχῆμα 4. Εἰς ἣν περίπτωσιν ἕξ ἀμφοτέρων τῶν πλευρῶν τοῦ κυττάρου διέρχεται μόνον τὸ ἀδρανὲς αἶριον, τὰ νήματα θερμαίνονται ὁμοιοτρόπως καὶ ἡ γέφυρα εὐρίσκεται ἐν ἰσορροπίᾳ. Εὐθὺς ὡς εἰς τὴν πλευρὰν ἀνι-



Σχ. 4. Διάταξις ἠλεκτρικοῦ κυκλώματος κυττάρου θερμικῆς αγωγιμότητος. Γέφυρα Wheatstone.

A=Κύτταρον θερμικῆς αγωγιμότητος, α=Πλευρὰ ἀνιχνεύσεως τοῦ κυττάρου, β=Πλευρὰ συγκρίσεως τοῦ κυττάρου, Z=Σταθεροποιητὴς μηδενός, Γ=Ρυθμιστὴς ρεύματος νημάτων, Δ=Ἡλεκτρικὸς συσσωρευτὴς (6 v.), E=Ρυθμιστὴς εὐαισθησίας τοῦ ὄργανου, M=Μιλλιᾶμετρον (0—300 ma.).

χνεύσεως τοῦ κυττάρου εἰσέλθουν οἱ ἄτμοι ἑνὸς τῶν συστατικῶν τοῦ δείγματος, ἢ μικροτέρα θερμικὴ τῶν αγωγιμότης θὰ προκαλέσῃ μείωσιν τῆς ἀπαγομένης θερμότητος καὶ ἐπομένως μεγαλυτέραν θέρμανσιν τῶν νημάτων, ἀνάλογον τῆς συγκεντρώσεως τῶν ἄτμῶν τοῦ συστατικοῦ. Ὡς ἐκ τούτου θὰ ἐπέλθῃ μεταβολὴ εἰς τὴν ἀντίστασιν τῶν νημάτων καὶ διαταραχὴ τῆς ἰσορροπίας τῆς γεφύρας. Ἡ οὕτω προκύπτουσα διαφορὰ δυναμικοῦ καταγράφεται ἀπὸ ἐν αὐτογραφικὸν ποτενσιόμετρον ἀκριβείας, κατασκευῆς Varian - Associates, μὲ δύο ταχύτητας χάρτου (16 καὶ 40 Ἴντσῶν καθ' ὄραν) καὶ πλήρη κλίμακα ἀνταποκρίσεως ἀντιστοιχοῦσαν πρὸς 10 millivolts, καὶ παρέχεται ὑπὸ τὴν μορφήν γραφικῆς παραστάσεως ἐν συναρτήσῃ πρὸς τὸν χρόνον.

Ὡς ἀδρανὲς αἶριον «φορέα» ἐχρησιμοποιήσαμεν τὸ ἥλιον λόγῳ τῆς μικρᾶς πυκνότητός του καὶ τῆς ὑψηλῆς του θερμικῆς αγωγιμότητος, ἥτις εἶναι οὐσιωδῶς μεγαλυτέρα τῶν κοινῶν ὀργανικῶν οὐσιῶν<sup>(39)</sup>. Τὴν χρῆσιν τοῦ ὑδρογόνου, παρ' ὅλον ὅτι τοῦτο παρουσιάζει ἔτι μεγαλυτέραν θερμικὴν αγωγιμότητα, δὲν ἐκρίναμεν πρόσφορον λόγῳ τῶν ὑφισταμένων κινδύνων ἐκρήξεως.

Ἡ μέτρησις τῆς ταχύτητος ροῆς τοῦ ἀερίου μέσῳ τῆς στήλης ἐγένετο διὰ συνιδέσεως τῆς ἐξόδου τῆς στήλης μετὰ ὀγκομετρικοῦ κυλίνδρου, πλήρους ὕδατος, ἀνεστραμμένου ὑπὲρ ἄνω ὕδατινῆς ἐπιφανείας, καὶ ὑπολογισμοῦ τοῦ ὄγκου τοῦ ὕδατος τοῦ ἐκτοπιζομένου ὑπὸ τοῦ ἀερίου εἰς τὴν μονάδα τοῦ χρόνου. Αἱ ἐνδείξεις παρέχονται εἰς κυβικὰ ἑκατοστὰ κατὰ λεπτόν.

#### ΕΚΛΟΓΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΥ ΥΓΡᾶΣ ΦΑΣΕΩΣ ΔΙΑ ΤΟΝ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΝ ΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΤΩΝ ΑΙΘΕΡΙΩΝ ΕΛΑΙΩΝ

Ἡ σημασία τῆς ἐκλογῆς τῆς καταλλήλου ὑγρᾶς φάσεως διὰ τὸν τύπον τοῦ μίγματος τοῦ ὁποίου ἐπιδιώκεται ἡ ἀνάλυσις, τονίζεται εἰς ὅλας τὰς σχετικὰς μετὰ τὴν χρωματογραφίαν ἀερίωδους φάσεως ἐργασίας. Παρ' ὅλον δὲ ὅτι ὑφίστανται ὠρισμένα θεωρητικὰ προσεγγίσεις διευκολύνουσαι μίαν τοιαύτην ἔρευναν<sup>(6)</sup>, ἐν τούτοις ἡ ἀνεύρεσις τῆς πλέον καταλλήλου δι' ἑκάστην περίπτωσιν ὑγρᾶς φάσεως θὰ στηριχθῆ, κατὰ βάσιν, ἐπὶ τῆς ἐμπειρικῆς χρησιμοποίησεως ἱκανοῦ ἀριθμοῦ ἐκ τούτων. Τοῦτο ἰσχύει ἰδιαιτέρως προκειμένου περὶ τῆς ἀναλύσεως αἰθερίων ἐλαίων, διότι, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὸν διαχωρισμὸν τῶν συστατικῶν μίγματος ἐνώσεων ἀνηκόντων εἰς μίαν ὁμόλογον σειρὰν, ὁ πλήρης καὶ ἰδανικὸς διαχωρισμὸς τῶν συστατικῶν τῶν αἰθερίων ἐλαίων παρουσιάζει σοβαρὰς δυσκολίας. Τοῦτο δὲ διότι τὰ αἰθέρια ἔλαια ἀποτελοῦν, ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον, πολύπλοκα μίγματα χημικῶν ἐνώσεων ποικίλης μορφῆς, ὡς : ὑδρογονανθράκων, ὀξέων, ἀλκοολῶν, κετονῶν, ἐστέρων. Περιλαμβάνουν δὲ τόσον συστατικὰ μὲ χαμηλὸν σημεῖον ζέσεως, ὅσον καὶ τοιαῦτα μὲ λίαν ὑψηλὸν σημεῖον ζέσεως.

Διάφοροι οὐσίαι ἐδοκιμάσθησαν παρ' ἡμῶν ὡς πρὸς τὴν καταλληλότητά των ὡς ὑγρῶν φάσεων διὰ τὴν ἀνάλυσιν τῶν αἰθερίων ἐλαίων. Ἡ ἐπιλογή μεταξὺ τούτων ἐβασίσθη ἐπὶ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν καμπυλῶν τῶν διαγραφομένων εἰς τὸ χρωματογράφημα, τοῦ ἀριθμοῦ τῶν θεωρητικῶν ζωνῶν τῆς στήλης, καὶ τοῦ συντελεστοῦ διαχωρισμοῦ μεταξὺ τῶν κυρίων συστατικῶν τοῦ ὑπὸ μελέτην αἰθερίου ἐλαίου. Δεδομένου ὅτι τὸ πλεῖστον τῆς παρουσίας ἐργασίας ἐξετελέσθη ἐπὶ αἰθερίου ἐλαίου μίνθης, ἰδιαιτέρως ἐπεδιώχθη ὁ πλήρης διαχωρισμὸς τῶν κυρίων αὐτῆς συστατικῶν, ἧτοι μινθόλης, μινθόνης καὶ ὀξικοῦ μινθυλεστέρος. Ἐκ τῶν δεδομένων τοῦ πίνακος 1 ἐμφαίνεται ὅτι μόνον τρεῖς ἐκ τῶν ἑνδεκα δοκιμασθέντων παρ' ἡμῶν οὐσιῶν, ἧτοι αἱ : φθαλικὸν δι-ἰσοδεκύλιον (Di-isodecyl phthalate), ὀρυκτὸν ἔλαιον (Mineral oil) καὶ σκαλένιον (Squalene), παρουσίαζον τὴν δυνατότητα διαχωρισμοῦ τῆς μινθόλης ἀπὸ τὴν μινθόνην. Ἄπασαι αἱ στήλαι ἐδοκιμάσθησαν ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας, αἵτινες ἀναφέρονται λεπτομερῶς εἰς τὴν εἰκόνα 2, ἔνθα παρουσιάζονται τὰ χρωματογραφήματα τὰ ληφθέντα ἐκ τῶν κυριωτέρων ἐκ τούτων.

Τὸ ὀρυκτὸν ἔλαιον ἐμφανίζεται ἐλαφρῶς μειονεκτικώτερον ἔναντι τοῦ φθαλικοῦ δι-ἰσοδεκυλίου καὶ τοῦ σκαλενίου. Αἱ δύο τελευταῖαι αὗται οὐσίαι παρουσιάζουν τὴν ἰδίαν περίπου διαχωριστικὴν ἰκανότητα ὡς πρὸς τὸ αἰθέριον ἔλαιον τῆς μίνθης. Ἡ ἐμφάνισις μικροτέρου ἀριθμοῦ θεωρητικῶν ζωνῶν καὶ ὑψηλότε-



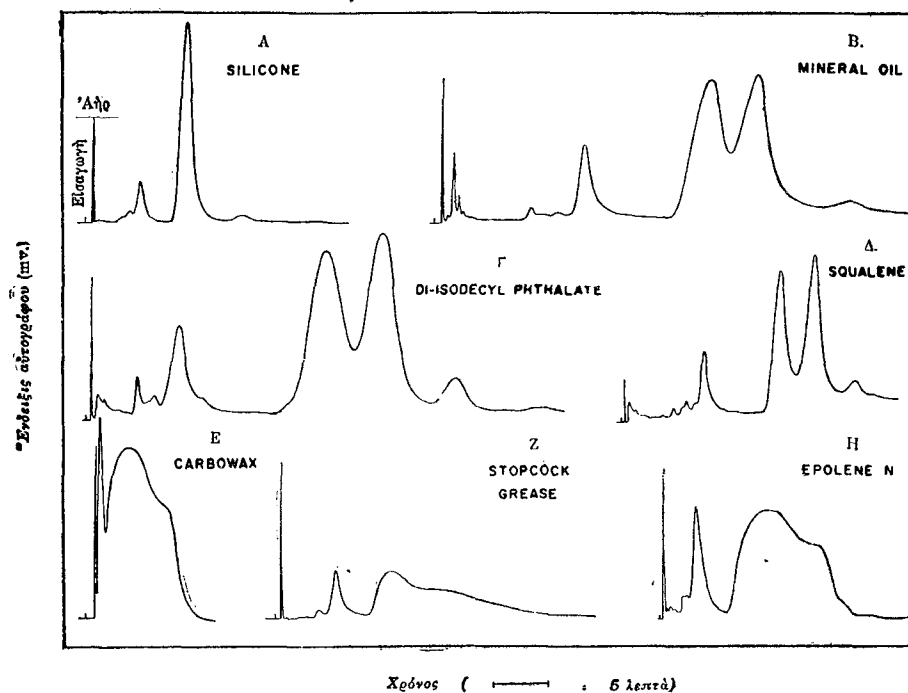
ζας τιμής τοῦ συντελεστοῦ διαχωρισμοῦ μινθόλης πρὸς μινθόνην εἰς τὸ φθαλικὸν δι-ἰσοδεκύλιον (Πίναξ 1) ὀφείλεται κυρίως εἰς τὴν εἰσαγωγὴν μεγαλύτερας ποσότητος δείγματος, ὡς θὰ ἐξηγηθῇ εἰς ἄλλο κεφάλαιον τῆς παρουσίας διατριβῆς. Τὸ σκαλένιον, παρ' ὅλον ὅτι δίδει ἐξαιρετικὰ ἀποτελέσματα, δὲν συνιστᾶται ὡς ὑγρὰ φάσις στηλῶν αἵτινες θὰ χρησιμοποιηθοῦν διὰ τὸν ποσοτικὸν προσδιορισμὸν ἢ μελέτην ἐπὶ τῆς συνθέσεως ἐνὸς ἐλαίου, λόγῳ τῶν πιθανῶν ἀντιδράσεων τοῦ μετὰ τῶν συστατικῶν τοῦ ἐλαίου καὶ τῶν κινδύνων αὐτοοξειδώσεως οὓς παρουσιάζει. Δύναται ὅμως νὰ χρησιμοποιηθῇ διὰ τὴν ποιοτικὴν ἀξιολόγησιν

**Πίναξ 1.—Σύγκρισις διαφόρων οὐσιῶν ὡς πρὸς τὴν καταλληλότητά των ὡς ὑγρῶν φάσεων διὰ τὴν ἀνάλυσιν τοῦ αἰθερίου ἐλαίου μίνθης.**

Οὐσίαι	Ἀριθμὸς θεωρητικῶν ζωνῶν	Συντελεστὴς διαχωρισμοῦ μινθόλης/μινθόνης	Ἀριθμὸς καμπυλῶν ἐπὶ τοῦ χρωματογραφήματος
1. Silicone (high vac. diffusion pump fluid)	—	1	6
2. Mineral oil (white, U.S.P. heavy)	502	1,16	13
3. Di-decyl phthalate	—	1	7
4. Di-isodecyl phthalate	720	1,22	13
5. Polyethylene glycol	—	1	3
6. Stopcock grease	—	1	5
7. Emulsifiable polyethylene wax	—	1	8
8. Non-emulsifiable polyethylene wax	—	1	10
9. Paraffin wax	—	1	6
10. Squalene	870	1,20	13
11. Apiezon N grease	—	1	6

1. Dow Corning 703 fluid, Dow Corning Corp.
3. Cabflex DDP, Godfrey L. Cabot, Inc.
4. Monsanto Chemical Co.
5. Carbowax 600, Carbide and Carbon Chemicals Co.
6. Lubriseal, high vacuum form, Arthur H. Thomas Co.
7. Epolene E, Eastman Chemical Products, Inc.
8. Epolene N, Eastman Chemical Products, Inc.
9. Standard Oil Co.
10. 90% practical, Eastman Organic Chemicals
11. Metropolitan - Vickers Electrical Co., Ltd.

ελαίων και την αποκάλυψιν νοθειών. Εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην ἀρκεῖ ἡ ἀπλή σύγκρισις τοῦ χρωματογραφήματος τοῦ ὑπὸ κρίσιν ἐλαίου πρὸς τὸ χρωματογράφημα ἐλαίου ἀνεγνωρισμένης ποιότητος καὶ καθαρότητος ἵνα καταδείξῃ τὴν ὑπαρ-



Εἰκ. 2. Σύγκρισις τῶν χρωματογραφημάτων αἰθερίου ἐλαίου μίνθης ἐπὶ διαφόρων ὑγρῶν φάσεων.

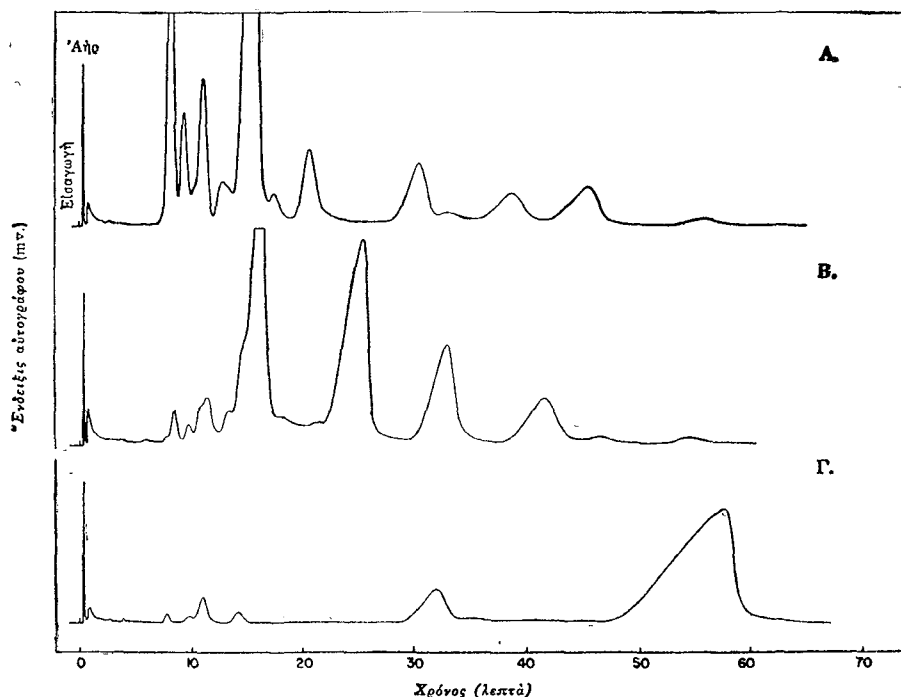
**Πειραματικαὶ συνθήκαι:** Διαστάσεις στήλης: 1,83 μ. μήκος, 6,3 χιλιοστά ἐξωτερικὴ διάμετρος. — Θερμοκρασία στήλης: 180° C. — Θερμοκρασία θαλαμίσκου προθερμάνσεως: 230° C. — Ἄδρανές ἀέριον: ἥλιον. — Ταχύτης ροῆς ἀερίου: 100 κυβ. ἐκ /λεπτόν. — Ἐνταση ρεύματος νημάτων: 200 ma. — Εὐαισθησία ὄργανου: πλήρης κλίμαξ (10 mv.). — Ταχύτης χάρτου αὐτογράφου: 16 inches/ῶραν. — Ποσότης δείγματος: 0,03 κυβ. ἐκ περίπτου.

ξιν νοθείας, ἢ ἀποκλίσεως ἀπὸ τὴν καθιερωμένην ποιότητα, ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι ἀμφοτέρω τὰ χρωματογραφήματα ἐλήφθησαν ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας, χωρὶς νὰ εἶναι ἀπαραίτητον ἀπασαι αἱ ἐπὶ τοῦ χρωματογραφήματος καμπύλαι νὰ ἀντιστοιχοῦν εἰς συστατικὰ ἀρχῆθεν ὑφιστάμενα ἐντὸς τοῦ ἐλαίου.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω ἐκτεθέντων συνάγομεν ὅτι διὰ τὴν ἀναλυτικὴν μελέτην τοῦ αἰθερίου ἐλαίου μίνθης μᾶλλον κατάλληλος εἶναι στήλη εἰς ἣν ὡς ὑγρὰ φάσις θὰ χρησιμοποιηθῇ τὸ φθαλικὸν δι-ἰσοδεκύλιον.

Ἐπεκτείνοντες τὴν ἔρευνάν μας ἐπὶ διαφόρων ἄλλων αἰθερίων ἐλαίων, ὡς: δενδρολιβάνου, λεβάντας, ἡδυόσμου τοῦ Γλήχωνος (κ. φλησκοῦνι), ἡδυόσμου, καὶ

κέδρου, εὔρωμεν ὅτι τόσον τὸ φθαλικὸν δι-ἰσοδεκυλίον ὅσον καὶ τὸ σκαλένιον παρέχουν ἱκανοποιητικὸν διαχωρισμὸν τῶν συστατικῶν των. Χρωματογραφήματα



Εἰκ. 3. Χρωματογραφήματα αἰθερίων ἐλαίων: Α. δενδρολιβάνου, Β. λεβάντας, καὶ Γ. ἠδυόσμου τοῦ Γλήχωνος (φλησκοῦνι), ἐπὶ στήλης σκαλενίου.

**Πειραματικαὶ συνθῆκαι :** Στήλη: 30 % σκαλένιον ἐπὶ firebrick.—Διαστάσεις στήλης: 1,83 μ. μήκος, 6,3 χιλιοστά ἐξωτερικὴ διάμετρος.—Θερμοκρασία στήλης: 145° C.—Ἀδρανὲς ἀέριον: ἥλιον.—Πέσις ἀερίου: 10 lbs.—Ἐνταση ρεύματος νημάτων: 200 ma.—Εὐαισθησία ὄργανου: πλήρης κλίμαξ (10 m.v.).—Ταχύτης χάρτου αὐτογράφου: 16 inches/ῶραν.—Ποσότης δείγματος: Α. καὶ Β.: 0,05 κυβ. ἐκ. περίπου, Γ.: 0,03 κυβ. ἐκ. περίπου.

τῶν αἰθερίων τούτων ἐλαίων ἐπὶ στηλῶν σκαλενίου καὶ φθαλικοῦ δι-ἰσοδεκυλίου παρέχομεν εἰς τὰς εἰκόνας 3 καὶ 8, 9 ἀντιστοίχως.

#### ΜΕΤΑΒΛΗΤΑΙ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΣΑΙ ΤΟΝ ΙΚΑΝΟΠΟΙΗΤΙΚΟΝ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΝ ΤΩΝ ΑΙΘΕΡΙΩΝ ΕΛΑΙΩΝ

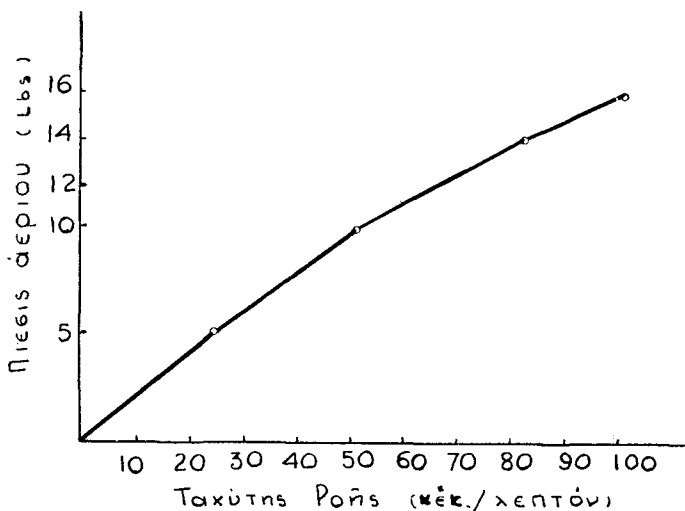
Ἡ ἐπίδρασις τῶν διαφόρων παραμέτρων λειτουργίας τῆς συσκευῆς ἐπὶ τοῦ διαχωρισμοῦ τῶν συστατικῶν ἐνὸς μίγματος ἐκτίθεται ἀπὸ διαφόρους ἐρευνητὰς (11, 27, 39, 70, 91, 100). Τὸ γεγονός ὅμως ὅτι εἰς τὰς ἐργασίας ταύτας ἐκτίθενται ἀντικρουόμενα ἐν πολλοῖς ἀποτελέσματα, ὑποδηλοῖ τὴν ἀνάγκην περαιτέρω πειραματισμοῦ πρὶν ἢ καταστῆ δυνατὴ ἡ πλήρης ἀξιολόγησις τῆς ἐπιδράσεώς των καὶ καθιερωθῶν αἰ εὐνοϊκαὶ συνθῆκαι δι' ἐκάστην περίπτωσιν ἀναλύσεως<sup>(33)</sup>. Ἔτι περισσότερον καθίσταται ἀπαραίτητος μία τοιαύτη μελέτη προκειμένου διὰ

τὴν ἀνάλυσιν τῶν αἰθερίων ἐλαίων, ἤτοι μιγμάτων συνισταμένων ἐκ χημικῶν ἐνώσεων ποικίλης μορφῆς, ἄλλων ἐκ τούτων μὲ χαμηλὸν σημεῖον ζέσεως καὶ ἄλλων μὲ λίαν ὑψηλόν, ἐνίων ἀπαντωμένων εἰς μεγάλας ποσότητας ἐντὸς τοῦ ἐλαίου καὶ ἐνίων εἰς ἴχνη. Μεταβληταὶ ἰδιαιτέρας σημασίας τυγχάνουν ἡ πίεσις καὶ ταχύτης ροῆς τοῦ φορέως ἀερίου, ἡ θερμοκρασία τῆς στήλης, ἡ εὐαισθησία τοῦ ὄργανου, ἡ ἔντασις τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος τοῦ διερχομένου διὰ τῶν νημάτων θερμοκῆς ἀγωγιμότητος, τὸ μέγεθος τοῦ δείγματος καὶ αἱ διαστάσεις τῆς στήλης.

Πρὸς εὐρεσιν τῆς εὐνοϊκωτέρας τιμῆς ἐκάστης τῶν ἀνωτέρω παραμέτρων διὰ τὴν ἀνάλυσιν τοῦ αἰθερίου ἐλαίου τῆς μίνθης ἐξετελέσαμεν σειρὰν πειραμάτων εἰς ἃ μετεβάλλομεν μίαν τῶν παραμέτρων ἐκάστοτε, διατηροῦντες τὰς ὑπολοίπους σταθεράς. Ἄπασα ἡ ἐργασία αὕτη ἐξετελέσθη ἐπὶ στήλης φθαλικοῦ δι·ισοδεκύλιου.

**Πίεσις καὶ ταχύτης ροῆς τοῦ φορέως ἀερίου.**

Ὑπὸ τὰς ἡμετέρας πειραματικὰς συνθήκας, ἡ ταχύτης ροῆς τοῦ φορέως ἀερίου, μετρομένη εἰς τὴν ἐξοδὸν τῆς στήλης, εὐρέθη ὅτι εὐρίσκεται εἰς σχεδὸν



Σχ 5. Ἐπίδρασις τῆς ρυθμίσεως τῆς πίεσεως ἐπὶ τῆς ταχύτητος ροῆς τοῦ φορέως ἀερίου.

**Πειραματικαὶ συνθήκαι :** Στήλη : 30 % φθαλικὸν δι·ισοδεκύλιον ἐπὶ firebrick.—Διαστάσεις στήλης : 1,83 μ. μήκος, 6,3 χιλιοστὰ ἐξωτερικὴ διάμετρος.—Βάρος ὑλικοῦ πληρώσεως στήλης : 21,7 γραμ.—Ἀδρανὲς ἀέριον : ἥλιον.—Θερμοκρασία στήλης : θερμοκρασία δωματίου.

γραμμικὴν σχέσιν πρὸς τὴν πίεσιν τοῦ ἀερίου, μετρομένην εἰς τὴν εἴσοδον τῆς στήλης, ἐφ' ὅσον δὲν μεταβάλλεται ἡ θερμοκρασία τῆς στήλης (Σχ. 5).

Ἴνα μελετήσωμεν τὴν ἐπίδρασιν τῆς ταχύτητος ροῆς τοῦ φορέως ἀερίου ἐπὶ τῆς διαχωριστικῆς ἰκανότητος τῆς στήλης, ἐδοκιμάσαμεν δύο διαφόρους ταχύτη-

τας ροής, 25 κυβ. εκ./λεπτόν και 57 κυβ. εκ./λεπτόν, εις τέσσαρας διαφόρους θερμοκρασίας 140°, 160°, 180° και 200° C. Τα άποτελέσματα περιλαμβάνονται εις τόν πίνακα 2. Ο επιτυγχανόμενος διαχωρισμός τών συστατικών του έλαιου μετράται δια τών αντίστοιχων συντελεστών διαχωρισμού των (προσδιοριζομένων εκ τής σχέσεως τών χρόνων συγκρατήσεως τούτων και ουχι τών συγκρατουμένων όγκων των, δεδομένου ότι ή ταχύτης ροής του άερίου άποτελει μεταβλητήν εις τό πείραμα τούτο). Έκ τών δεδομένων του πίνακος 2 καθίσταται φανερόν ότι ο συντελεστής διαχωρισμού είναι ανεξάρτητος τής ταχύτητος ροής του φορέως άερίου, έφ' όσον ή θερμοκρασία τής στήλης παραμένει ή αύτή. Ητοι, αύξανόμενης (ή μειουμένης) τής ταχύτητος ροής, μειούται (ή αύξάνεται) ο χρόνος συγκρα-

**Πίναξ 2.—Έπίδρασις τής ταχύτητος ροής του φορέως άερίου και τής θερμοκρασίας τής στήλης επί του διαχωρισμού τών συστατικών του αλθερίου έλαιου μινθης**

Ποσόν δείγματος* (κυβ. εκ.)	Ταχύτης ροής άερίου (κυβ. εκ./λεπτόν)	Θερμοκρασία στήλης (°C)	Χρόνος συγκρατήσεως (λεπτά)		Συντελεστής διαχωρισμού**	Αριθμός θεωρητικών ζωνών		Χρόνος άπαιτούμενος διά πλήρη άνάλυσιν του έλαιου (λεπτά)
			Μινθόνη	Μινθόλη		Μινθόνη	Μινθόλη	
0,03	25	140	145	191	1,31	1032	1257	254
0,03	57	140	89	117	1,31	1454	1758	155
0,03	25	160	96	121	1,26	1114	1250	161
0,03	57	160	51	65	1,27	1117	1268	85
0,03	25	180	58	71	1,22	—***	1006	91
0,02	57	180	35	43	1,22	1124	1356	61
0,02	68	180	31	38	1,22	1211	2028	52
0,01	25	200	42	49	1,18	936	1343	69
0,01	57	200	24	28	1,18	1212	1551	36

**Πειραματικά συνθήκαι :** Στήλη : 30 % φθαλικόν δι-ισοδεκύλιον επί firebrick  
 Διαστάσεις στήλης : 1,83 μ. μήκος, 6,3 χιλιοστά έξ. διάμετρος  
 Άδρανές άέριον : ήλιον  
 Έντασις ρεύματος νημάτων : 200 ma.  
 Ταχύτης χάρτου άυτογράφου : 16 inches/ώραν.

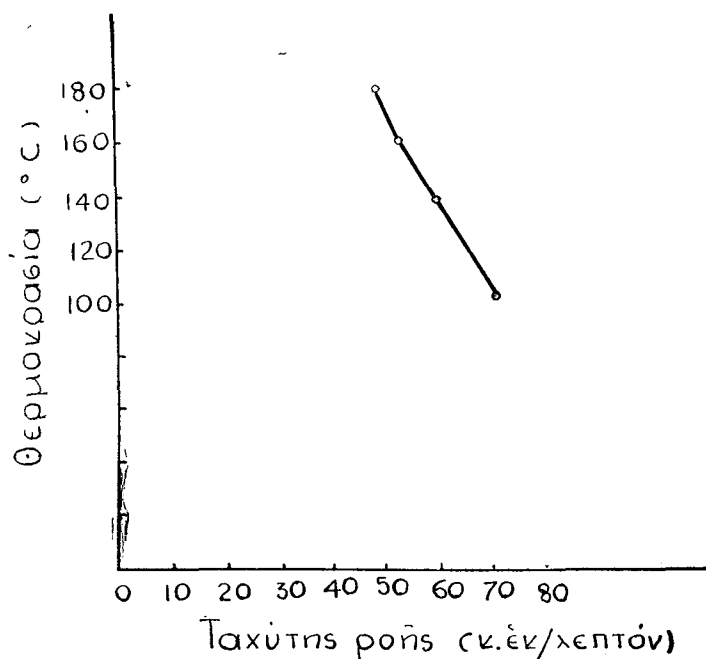
\* Μικρότεροι ποσότητες δείγματος έχρησιμοποιήθησαν έν συνδυασμῶ προς τας ύψηλοτέρας θερμοκρασίας ίνα κρατηθοῦν αί διαστάσεις τών καμπυλών έντός τής κλίμακος του χάρτου του άυτογράφου.

\*\* Σχέσις χρόνου συγκρατήσεως μινθόλης προς χρόνον συγκρατήσεως μινθόνης.

\*\*\* Έψος καμπύλης έκτός τής κλίμακος του χάρτου.

τήσεως τῶν συστατικῶν κατὰ τὸν αὐτὸν λόγον. Συνεπῶς ἡ σχέσις τῶν χρόνων συγκρατήσεως τούτων, καὶ ὡς ἐκ τούτου τὸ εὖρος τῆς ἀπομακρύνσεως τῶν μεγίστων τῶν καμπυλῶν των, δὲν μεταβάλλεται. Τοῦτο συμφωνεῖ καὶ πρὸς τὴν παρατήρησιν τοῦ Hausdorff<sup>(3)</sup> καὶ Bernhard<sup>(11)</sup> ὅτι ἡ ταχύτης ροῆς δὲν ἐπηρεάζει τὸν σχετικὸν διαχωρισμὸν τῶν συστατικῶν ἑνὸς μίγματος, ἀλλὰ μόνον τὸν χρόνον συγκρατήσεως τούτων.

Ὅσον ἀφορᾷ τὴν ἐπίδρασιν τῆς ταχύτητος ροῆς τοῦ ἀερίου ἐπὶ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν θεωρητικῶν ζωνῶν τῆς στήλης, ἐκ τοῦ πίνακος 2 ἐξάγεται κατ' ἀρχὴν ἡ ἐνδειξις ὅτι ἀξαναομένης τῆς ταχύτητος ροῆς ἀυξάνει ὁ ἀριθμὸς τῶν θεωρητικῶν ζωνῶν. Δεδομένου δὲ ὅτι ἀυξαναομένου τοῦ ἀριθμοῦ τῶν θεωρητικῶν ζωνῶν μειοῦται τὸ εὖρος τῶν καμπυλῶν καὶ αἱ πιθανότητες ἀμφικαλύψεως τούτων κατὰ τὰ ἄκρα των, ἔπεται ὅτι ἀυξάνει ἡ διαχωριστικὴ ἰκανότης τῆς στήλης. Δυστυχῶς σαφῆ συμπεράσματα δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ ἐξαχθῶσιν, διότι διὰ τοῦ χρησιμοποιηθέντος συστήματος εἰσαγωγῆς τοῦ δείγματος ἦτο ἀδύνατον νὰ ἐπαλαβῶμεν τὴν μὲ ἀπόλυτον ἀκρίβειαν εἰσαγωγὴν τῆς αὐτῆς ποσότητος δείγματος εἰς τὴν στήλην. Ἡ δὲ ποσότης τοῦ εἰσαγομένου δείγματος ἀποτελεῖ αὐτὴ καθ' ἑαυτὴν



Σχ. 6. Ἐπίδρασις τῆς θερμοκρασίας τῆς στήλης ἐπὶ τῆς ταχύτητος ροῆς τοῦ ἀερίου.

**Πειραματικὰ συνθῆμαι:** Στήλη: 30% φθαλικὸν δι-ἰσοδεκύλιον ἐπὶ firebrick.—Διαστάσεις στήλης: 1,83 μ. μήκος, 6,3 χιλιοστά ἐξωτερικὴ διάμετρος.—Βάρος ὑλικοῦ πληρώσεως στήλης: 21,7 γραμ.—Ἀδρανὲς ἀέριον: ἥλιον.—Πίεσις: 16 lbs.

μεταβλητήν, ἐπηρεάζουσιν δραστηκῶς τὸν ἀριθμὸν τῶν θεωρητικῶν ζωνῶν τῆς στήλης, ὡς τοῦτο σιφίστατα συνάγεται ἐκ τοῦ πίνακος 4.

Συμφώνως πρὸς τοὺς Phillips<sup>(73)</sup> καὶ Wiebe<sup>(100)</sup> εἰς μικρὰς ταχύτητας τοῦ φορέως ἀερίου λαμβάνει χώραν διάχυσις τῶν ἀτμῶν τοῦ δείγματος ἐντὸς τοῦ ἀδρανοῦς ἀερίου καὶ δὲν ἐπιτυγχάνεται ἰσορροπία μεταξὺ τῆς ὑγρᾶς καὶ ἀερίου φάσεως. Ἐπίσης ὑφίσταται μία ὀριακὴ τιμὴ τῆς ταχύτητος ροῆς τοῦ φορέως ἀερίου, ὑπεράνω τῆς ὀρίας λαμβάνει χώραν μείωσις τῆς διαχωριστικῆς ἰκανότητος τῆς στήλης. Πάντως ἡμεῖς, εἰς ταχύτητας ροῆς μεταξὺ 25 κυβ. ἐκ./λεπτὸν καὶ 100 κυβ. ἐκ./λεπτόν, δὲν παρατηρήσαμεν τοιαῦτα συμπτώματα καὶ ὡς ἐκ τούτου θεωροῦμεν τὰς σχετικῶς ὑψηλοτέρας τιμὰς τῆς ταχύτητος ροῆς τοῦ ἀερίου (ἐντὸς τῶν ἀνωτέρω ὀρίων) προτιμητέας, διότι τοιουτοτρόπως, ὡς ἐκ τοῦ πίνακος 2 ἐμφαίνονται, μειοῦται σημαντικῶς ὁ χρόνος ὁ ἀπαιτούμενος διὰ τὴν ἀνάλυσιν τοῦ ἐλαίου, γεγονός ὅπερ ὡς εἶναι φυσικὸν ἔχει μεγάλην σημασίαν εἰς τὰς ἐργαστηριακὰς ἐφαρμογὰς τῆς μεθόδου.

Ἡ ταχύτης ροῆς τοῦ ἀερίου εὗροντες ὅτι μεταβάλλεται κατ' ἀντίστροφον λόγον πρὸς τὴν θερμοκρασίαν τῆς στήλης, τῆς σχέσεως οὔσης γραμμικῆς (Σχ. 6). Ἴνα λοιπὸν διατηρήσωμεν τὴν ἐπιθυμητὴν ταχύτητα ροῆς τοῦ φορέως ἀερίου κατὰ τὴν ἐφαρμογὴν ὑψηλῶν θερμοκρασιῶν εἰς τὴν στήλην, θὰ πρέπει νὰ αὐξάνωμεν τὴν πίεσιν τοῦ ἀερίου.

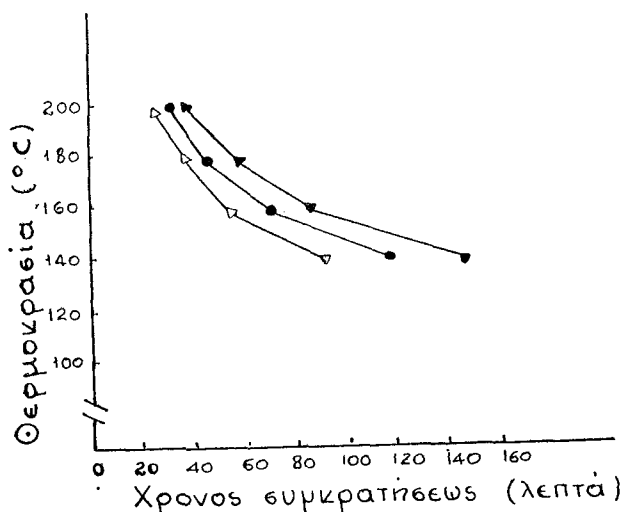
#### **Θερμοκρασία τῆς στήλης.**

Ὡς πρὸς τὴν ἐπίδρασιν τῆς θερμοκρασίας ἐπὶ τοῦ διαχωρισμοῦ τῶν συστατικῶν, τὰ εἰς τὴν βιβλιογραφίαν ἀναφερόμενα στοιχεῖα εἶναι ἐν πολλοῖς ἀντικρουόμενα. Οὕτω ὁ Bernhard<sup>(11)</sup> ἐργαζόμενος ἐπὶ συνθετικοῦ μίγματος τερπενίων ἅτινα ἀπαντῶνται εἰς τὸ αἰθέριον ἔλαιον τοῦ λεμονίου, εὗρεν ὅτι μείωσις τῆς θερμοκρασίας τῆς στήλης οὐδόλως ἐβελτίωσεν τὸν διαχωρισμὸν τῶν συστατικῶν τοῦ μίγματος. Ἀντιθέτως ἄλλοι ἐρευνῆται<sup>(39, 100)</sup> ἀναφέρουν ὅτι ἐπέτυχον καλλίτερον διαχωρισμὸν διαφόρων συστατικῶν εἰς τὰς χαμηλοτέρας θερμοκρασίας.

Συμφώνως πρὸς τὰς ἡμετέρας παρατηρήσεις ἡ διαχωριστικὴ ἰκανότης μᾶς στήλης, ἐκφραζομένη διὰ τοῦ ἀριθμοῦ τῶν θεωρητικῶν της ζωνῶν, δὲν φαίνεται ἐπηρεαζομένη ἐκ τῆς θερμοκρασίας. Ἀντιθέτως, ὁ συντελεστὴς διαχωρισμοῦ δύο συστατικῶν ἐπηρεάζεται ἀιέσως ἐκ τῆς θερμοκρασίας θερμάνσεως τῆς στήλης, τοῦ συντελεστοῦ αὐξανομένου (καὶ ἐπομένως βελτιουμένου τοῦ διαχωρισμοῦ τῶν συστατικῶν) ὅσον μειοῦται ἡ θερμοκρασία (Πίναξ 2). Ἡ θερμοκρασία ὅμως τῆς στήλης ἐπηρεάζει κατ' ἀντίστροφον λόγον τὸν χρόνον συγκρατήσεως τῶν διαφόρων συστατικῶν (Σχ. 7) καὶ ὡς ἐκ τούτου εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας συστατικὰ μὲ λίαν ὑψηλὸν σημεῖον ζέσεως κινοῦνται βραδύτατα ἐντὸς τῆς στήλης καὶ αἱ καμπύλαι των εὐρύνονται ὑπερμέτρως, ὑπερκαλύπτουσαι ἢ μία τὴν ἄλλην.

Προκειμένου διὰ τὸ αἰθέριον ἔλαιον μίνθης, ὅπερ ἀποτελεῖ πολύπλοκον μίγμα περιέχον συστατικὰ μὲ σημεῖον ζέσεως κυμαινόμενον ἀπὸ 21° C μέχρι 280° C (Πίναξ 3), ἡ εὗρεσις τῆς καταλληλοτέρας θερμοκρασίας θερμάνσεως τῆς

στήλης δια τὸν πλήρη διαχωρισμὸν τῶν συστατικῶν του παρουσιάζει σοβαρὰς δυσχερείας. Οὕτω, εἰς χαμηλὰς θερμοκρασίας τῆς στήλης, περὶ τοὺς 100° C, ἐπιτύχουμιν ἱκανοποιητικὸν διαχωρισμὸν τῶν χαμηλοῦ σημείου ζέσεως συστατικῶν τοῦ ἐλαίου, τὰ ὑψηλοῦ ὁμως σημείου ζέσεως συστατικά, ἐκλυόμενα ἐκ τῆς στή-



Σχ. 7. Ἐπίδρασις τῆς θερμοκρασίας τῆς στήλης ἐπὶ τοῦ χρόνου συγκρατήσεως τριῶν συστατικῶν τοῦ αἰθερίου ἐλαίου μίνθης.

Δ = Μινθόνη, ● = Μινθόλη, ▲ = Ὄξικες μινθυλεστήρ

*Πειραματικὰ συνθῆκαι*: Στήλη: 30% φθαλικὸν δι-ισοδεκύλιον ἐπὶ firebrick.—Διαστάσεις στήλης: 1,83 μ. μήκος, 6,3 χιλιοστά ἐξωτερικὴ διάμετρος.—Ἀδρανὲς ἀέριον: ἥλιον.—Ταχύτης ροῆς: 57 κυβ. ἐκ /λεπτόν.

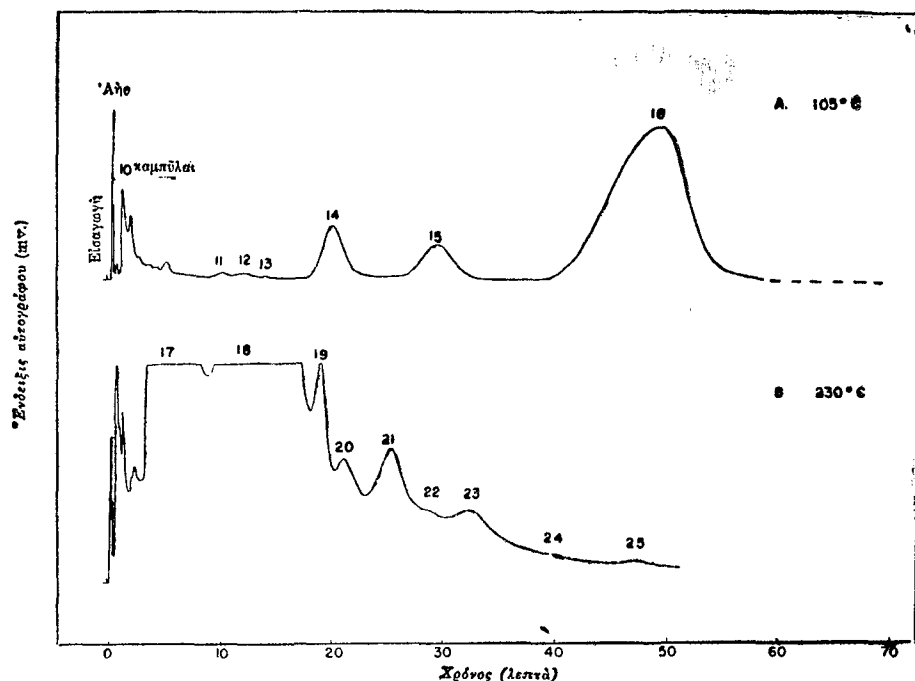
λης βραδύτατα, δὲν ἔδιδον ἀνίχνευσίμους καμπύλας. Ἴνα ἐπιτύχωμιν καὶ τῶν συστατικῶν τούτων τὸν διαχωρισμὸν καὶ τὴν ἀνίχνευσιν, ἀπητοῦντο σημαντικῶς ἀνώτεροι θερμοκρασίαι μέχρι 200—230° C. Εἰς τὰς ὑψηλὰς ὁμως ταύτας θερμοκρασίας τὰ χαμηλοῦ σημείου ζέσεως συστατικά τοῦ ἐλαίου ἐκλύοντο ἐκ τῆς στήλης ταχύτατα καὶ ἡ ἀνίχνευσις των καθίστατο ἀδύνατος. Ἴνα λοιπὸν ἔχωμιν μίαν ἱκανοποιητικὴν εἰκόνα ὄλων τῶν συστατικῶν τοῦ ἐλαίου ἐκρίθη ἀπαραίτητον ὅπως τοῦτο ἀναλυθῆ ὑπὸ δύο διαφόρους θερμοκρασίας στήλης. Ὑπὸ τοιαύτας συνθήκας ἐπιτύχωμιν τὴν διάκρισιν ἐπὶ τοῦ χρωματογράφηματος 25 διαφόρων καμπυλῶν (Εἰκ. 4). Ἴδανικὸν διαχωρισμὸν ὄλων τῶν συστατικῶν τοῦ ἐλαίου θὰ ἦτο δυνατόν νὰ ἐπιτύχωμιν εἰς μίαν μόνην ἀνάλυσιν, ἐὰν ἦτο ἐφικτὸν ὅπως ἀρχίζωμιν τὴν ἀνάλυσιν ὑπὸ θερμοκρασίαν 100° C, καὶ συνεχίζωμιν ταύτην ὑπὸ θερμοκρασίαν βαθμιαίως ἀύξανομένην, μέχρι τῶν 230° C. Τοιοῦτον τι ὁμως ἦτο ἀνέφικτον μετὰ τὴν ὑφ' ἡμῶν χρησιμοποιουμένην συσκευὴν χρωματογραφίας, διότι μεταβολὴ τῆς θερμοκρασίας κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ἀναλύσεως ἐπέφερε συνεχῆ μετατόπισιν τῆς γραμμῆς τοῦ μηδενός.



**Πίναξ 3.—Συστατικά αιθέριου ελαίου μίνθης αναφερόμενα  
εις την βιβλιογραφίαν <sup>(30)</sup>, μετά τοῦ ἀντιστοίχου μοριακοῦ βάρους  
καὶ σημείου ζέσεως τούτων.**

Συστατικά	Μοριακὸν βᾶρος	Σημεῖον ζέσεως (°C.)
1. Ἀκεταλδεϋδη . . . . .	44,23 . . . . .	21
2. Θειοϋχον μεθύλιον. . . . .	62,13 . . . . .	37,3
3. Ἴσοβαλεριανικὴ ἄλδεϋδη . . . . .	86,13 . . . . .	92 - 93
4. Ὄξικὸν δξϋ . . . . .	60,05 . . . . .	118
5. Ἴσοαμυλικὴ ἄλκοόλη . . . . .	88,15 . . . . .	130 - 132
6. Ἀμυλικὴ ἄλκοόλη . . . . .	88,13 . . . . .	138 - 139
7. α - Πινένιον . . . . .	136,23 . . . . .	155 - 156
8. Ἴσοβαλεριανικὸν δξϋ . . . . .	102,13 . . . . .	175 - 177
9. Φελλανδρένιον . . . . .	136,23 . . . . .	171 - 179
10. Κινεόλη . . . . .	154,24 . . . . .	176 - 177
11. 1 - Λιμονένιον . . . . .	136,23 . . . . .	176 - 178
12. α - Τερπινένιον. . . . .	136,23 . . . . .	181,5
13. Μινθοφουράνιον . . . . .	— . . . . .	205 - 206
14. Μινθόνη (d καὶ l) . . . . .	154,24 . . . . .	207
15. 1 - Μινθόλη . . . . .	156,26 . . . . .	212
16. Μία μινθενόνη . . . . .	— . . . . .	215 - 221
17. Ὄξικὸς μινθυλεστήρ. . . . .	198,30 . . . . .	227
18. Πιπεριτόνη . . . . .	155,23 . . . . .	232 - 233
19. Θυμόλη . . . . .	150,21 . . . . .	233
20. Καρβακρόλη . . . . .	150,21 . . . . .	238
21. Ἐν μὴ κεκορεσμένον ὀκτυλικὸν δξϋ (ἐλεύθερον καὶ ὑπὸ μορφὴν ἑστέρος). . . . .	— . . . . .	—
22. Ἐν δικυκλικὸν σεσκιτερπένιον C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> . . . . .	— . . . . .	116 - 122 (9 mm.)
23. Ἴσοβαλεριανικὸς μινθυλεστήρ . . . . .	240,37 . . . . .	129 (9 mm.)
24. Μινθυλικὸς ἑστήρ ἑνὸς δξέος C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	— . . . . .	—
25. 1 - Καρνοφιλλένιον . . . . .	204 . . . . .	259
26. Ἴασμόνη. . . . .	164,24 . . . . .	134 - 135 (12 mm.)
27. Σεσκιτερπενικαὶ ἄλκοόλαι C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O — . . . . .	— . . . . .	128 - 150 (10 mm.)
28. Μία σεσκιτερπενικὴ κετόνη C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O — . . . . .	— . . . . .	—
29. Καδινένιον . . . . .	204,34 . . . . .	275,5
30. Μία λακτόνη C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	— . . . . .	—

Πάντως ὑπὸ θερμοκρασίαν στήλης 140—180° C (τῆς ταχύτητος ροῆς διατηρουμένης εἰς τὰ 60—80 κυβ. ἐκ./λεπτόν) λαμβάνομεν μίαν γενικῶς ἱκανοποιητικὴν εἰκόνα τῆς συστάσεως τοῦ αἰθερίου ἐλαίου μίνθης εἰς σχετικῶς μικρὸν χρονικὸν διάστημα (Εἰκ 5 καὶ 7). Εἰς τὰς θερμοκρασίας ταύτας διαχωρίζονται σαφῶς τὰ κύρια συστατικὰ τοῦ ἐλαίου, μινθόλη, μινθόνη καὶ ὀξικός μινθυλεσιθρ, καθισταμένου δυνατοῦ τοῦ ποσοτικοῦ των προσδιορισμοῦ. Ὑψηλότεραι θερμο-



Εἰκ. 4. Χρωματογράφημα αἰθερίου ἐλαίου μίνθης ὑπὸ δύο διαφορετικὰς θερμοκρασίας στήλης.

**Πειραματικὰ συνθῆκαι :** Στήλη : 30 % φθαλικὸν δι-ισοδεκύλιον ἐπὶ firebrick.—Διαστάσεις στήλης : 1,84 μ. μήκος, 6,3 χιλιοστὰ ἐξωτερικὴ διάμετρος.—Θερμοκρασία στήλης : A. 105° C., B. 230° C.—Ἀδρανὲς ἀέριον : ἥλιον.—Ταχύτης ροῆς : 100 κυβ. ἐκ./λεπτόν.

κρασίαι (180—200° C) δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν διὰ ταχείας (20—30 λεπτά) ποιοτικὰς συγκρίσεις διαφόρων τύπων ἐλαίων.

#### **Ἐνδαισθησία συστήματος ἀνιχνεύσεως.**

Εἰς τὴν ὑφ' ἡμῶν χρησιμοποιηθεῖσαν συσκευὴν χρωματογραφίας ἡ ἐνδαισθησία τοῦ ὄργανου ρυθμίζεται διὰ ρυθμίσεως τῆς ἀνταποκρίσεως τοῦ συστήματος ἀνιχνεύσεως πρὸς τὸ αὐτογραφικὸν ποτενσιόμετρον. Καθ' ἅπασαν τὴν παροῦσαν ἐργασίαν ἐχρησιμοποίησαμεν τὴν πλήρη κλίμακα ἀνταποκρίσεως, ἀντιστοιχοῦσαν πρὸς 10 mV., ἵνα καταστῇ δυνατὴ ἡ ἀνίχνευσις ὅσον τὸ δυνατόν περισσοτέρων συστατικῶν εὗρισκομένων εἰς ἴχνη ἐντὸς τοῦ ἐλαίου, δεδομένου ὅτι οὐδεμίαν

ελάττωσιν τῆς σταθερότητος τῶν ἐνδείξεων τοῦ ὄργανου παρατηρήσαμεν ὑπὸ τὰς ἡμετέρας πειραματικὰς συνθήκας.

Μεταβάλλοντες τὴν ἔντασιν τοῦ ἠλεκτρικοῦ ρεύματος τοῦ διερχομένου διὰ τῶν νημάτων θερμικῆς ἀγωγιμότητος, ἐμελετήσαμεν τὴν ἐπίδρασιν τούτου ἐπὶ τοῦ διαχωρισμοῦ τῶν συστατικῶν τοῦ αἰθερίου ἐλαίου μίνθης. Οὕτω εὗρομεν ὅτι αὐξανομένης τῆς ἐντάσεως, αὐξάνει καὶ ἡ εὐαισθησία τοῦ συστήματος ἀνιχνεύσεως, αἱ δὲ διαγραφόμεναι καμπύλαι εἰς τὸ χρωματογράφημα εἶναι συμμετρικώτεραι, ἢ διαχωριστικῆ ὅμως ἰκανότητος τῆς στήλης δὲν ἐπηρεάζεται. Ἐντασις 200 ma. ἐκρίθη ὡς μᾶλλον κατάλληλος καὶ ἐχρησιμοποιήθη καθ' ὅλην τὴν μετέπειτα ἀναλυτικὴν ἐργασίαν, δεδομένου ὅτι πέραν ταύτης παρατηρήσαμεν ἀστάθειαν εἰς τὰς ἐνδείξεις τοῦ ὄργανου.

#### Μέγεθος Δείγματος.

Ἡ ποσότης τοῦ δείγματος ἢ ὁποία δύναται νὰ διαχωρισθῇ ἰκανοποιητικῶς ἀπὸ μίαν στήλην, ἐξαρτᾶται τόσον ἀπὸ τὰς διαστάσεις τῆς στήλης ὅσον καὶ τὴν ποσότητα τῆς περιεχομένης ὑγρᾶς φάσεως. Διατηροῦντες τὰς συνθήκας ταύτας σταθερὰς παρατηρήσαμεν ὅτι αὐξανομένης τῆς ποσότητος τοῦ δείγματος ἐπέρχεται μικρὰ αὐξήσεις εἰς τὸν συντελεστὴν διαχωρισμοῦ τῶν συστατικῶν, ἐνῶ ἀντιθέτως ὁ ἀριθμὸς τῶν θεωρητικῶν ζωνῶν τῆς στήλης μειοῦται σημαντικῶς (Πίναξ 4)

**Πίναξ 4.—Ἐπίδρασις τοῦ μεγέθους τοῦ δείγματος ἐπὶ τῆς διαχωριστικῆς ἰκανότητος τῆς στήλης καὶ τοῦ χρόνου συγκρατήσεως τῶν συστατικῶν.**

Μέγεθος δείγματος (κυβ. ἐκ.)	Χρόνος συγκρατήσεως (λεπτά)		Συντελεστὴς διαχωρισμοῦ *	Ἀριθμὸς θεωρητικῶν ζωνῶν		Χρόνος ἀπαιτούμενος διὰ πλήρη ἀνάλυσιν τοῦ ἐλαίου (λεπτά)
	Μινθόνη	Μινθόλη		Μινθόνη	Μινθόλη	
0,01	31,5	37,5	1,19	1463	1702	50
0,02	33,5	40,7	1,21	1055	1268	54
0,03	34,0	42,2	1,24	885	1118	55

**Πειραματικαὶ συνθήκαι :** Στήλη : 30 % φθαλικὸν δι-ισοδεκύλιον ἐπὶ firebrick.—Διαστάσεις στήλης : 1,83 μ. μήκος, 6,3 χιλιοστὰ ἐξ. διάμετρος.—Θερμοκρασία στήλης : 180° C.—Ταχύτης ροῆς : 57 κυβ. ἐκ./λεπτόν.

\* Σχέσις χρόνου συγκρατήσεως μινθόλης πρὸς χρόνον συγκρατήσεως μινθόνης.

καὶ ἐπομένως αὐξάνουν αἱ πιθανότητες ἀμφικαλύψεως τῶν καμπυλῶν κατὰ τὰ ἄκρα των. Πράγματι ὅσον τὸ μέγεθος τοῦ δείγματος αὐξάνει τόσον αἱ καμπύλαι εὐρύνονται καὶ τὰ ἄκρα των διαχέονται (ἐνδείξεις κορεσμοῦ τῆς στήλης), οὕτως ὥστε νὰ μὴ καθίσταται δυνατὸς ὁ σαφὴς διαχωρισμὸς των, ἐνῶ ἀντιθέτως μειομένης τῆς ποσότητος τοῦ δείγματος αἱ καμπύλαι καθίστανται συμμετρικώτεραι.

Ἐφ' ὅσον ὁμως χρησιμοποιοῦμεν πολὺ μικρὰς ποσότητας δείγματος διατρέχομεν τὸν κίνδυνον νὰ ἀπολέσωμεν τὰς καμπύλας τὰς ἀντιστοιχοῦσας εἰς τὰ εἰς μικροποσότητας ἐντὸς τοῦ ἐλαίου εὐρισκόμενα συστατικά, διότι αὐταὶ καθίστανται μὴ ἀνιχνεύσιμοι. Τὸν κίνδυνον τοῦτον δυνάμεθα ἐν μέρει νὰ ἀποφύγωμεν δι' αὐξήσεως τῆς θερμοκρασίας τῆς στήλης, ὅτε, ὡς παρατηρήσαμεν, αὐξάνει τὸ ὕψος τῶν καμπυλῶν καὶ ἐπομένως καθίστανται ἔρρατα καὶ αἱ μικρότεροι τούτων.

Ὑπὸ τὰς ἡμετέρας πειραματικὰς συνθήκας, μέγεθος δείγματος 0,01—0,03 κυβ. ἐκ. εὐρέθη ὅτι δίδει ἀπολύτως ἱκανοποιητικὴν εἰκόνα τῆς συνθέσεως ἐνὸς ἐλαίου.

Συμφώνως πρὸς τὸν Hausdorff<sup>(39)</sup> ἡ ποσότης τοῦ δείγματος δὲν ἐπηρεάζει τὸν χρόνον τῆς συγκρατήσεως τῶν διαφόρων συστατικῶν ἢ τὴν θέσιν τῶν ἀντιστοιχῶν καμπυλῶν ἐπὶ τοῦ ἄξονος τοῦ χρόνου. Ἐκ τῶν ἡμετέρων ὁμως παρατηρήσεων ἀγόμεθα εἰς ἀντίθετα συμπεράσματα. Οὕτω, ὡς συνάγεται ἐκ τοῦ πίνακος 4, αὐξανόμενης τῆς ποσότητος τοῦ δείγματος αὐξάνει ἀντιστοίχως καὶ ὁ χρόνος συγκρατήσεως τῶν διαφόρων συστατικῶν.

#### **Διαστάσεις τῆς στήλης.**

Τόσον ἡ θεωρία ὅσον καὶ τὰ πειραματικὰ δεδομένα ἀποδεικνύουν ὅτι ἡ διαχωριστικὴ ἱκανότης μιᾶς στήλης αὐξάνει μετὰ τοῦ μήκους τῆς. Συγχρόνως ὁμως αὐξάνει σημαντικῶς καὶ ὁ χρόνος ὁ ἀπαιτούμενος διὰ μίαν ἀνάλυσιν.

Ὑπὸ τὰς ἡμετέρας πειραματικὰς συνθήκας, εὐρέθη ὅτι στήλη 1,83 μ. μήκους παρέχει τὴν δυνατότητα ἐπιτεύξεως ἱκανοποιητικοῦ διαχωρισμοῦ τῶν συστατικῶν τῶν αἰθεριῶν ἐλαίων. Ἐπομένως, καὶ λόγω τῆς βαρυνούσης σημασίας ἣν ἀποδίδομεν εἰς τὸν παράγοντα χρόνον, δὲν ἐπεκτείνουμεν τὸν πειραματισμὸν μας ἐπὶ στηλῶν μεγαλυτέρου μήκους.

Ἡ διάμετρος τῆς στήλης δὲν ἐπηρεάζει τόσον τὴν διαχωριστικὴν ἱκανότητα ταύτης, ὅσον τὴν δυνατότητα χειρισμοῦ μεγαλυτέρων ποσοτήτων δείγματος.

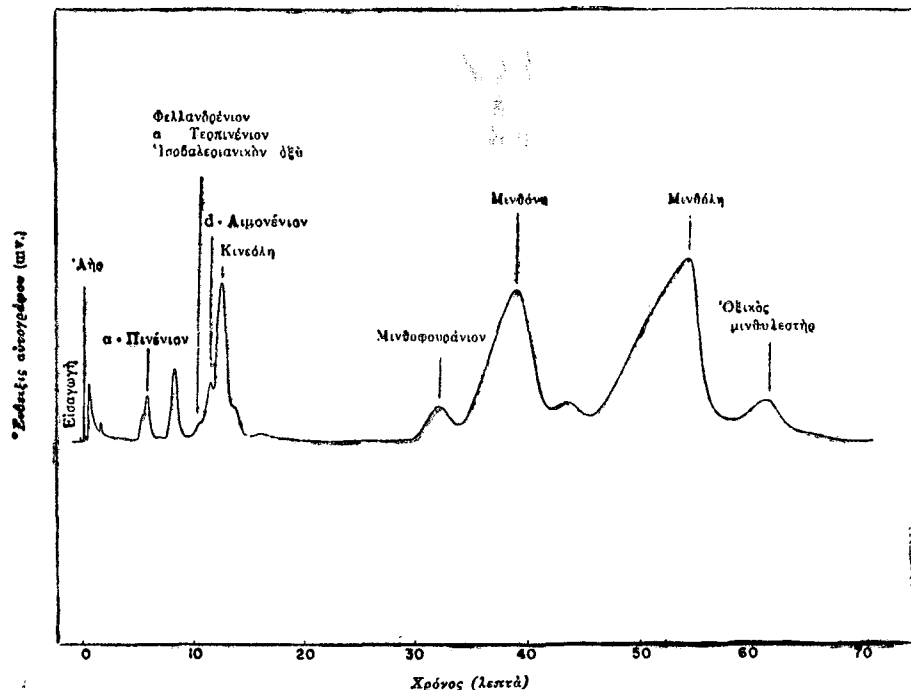
#### **Εἰσαγωγή τοῦ δείγματος.**

Ἡ ἀκαριαία ἐξάτμισις τοῦ δείγματος εὗρομεν ὅτι ἂ τοτελεῖ ἐξαιρετικῆς σημασίας παράγοντα διὰ τὸν ἱκανοποιητικὸν διαχωρισμὸν του εἰς τὰ ἐπὶ μέρους συστατικά. Ἡ ἐφαρμογὴ διακεκομμένου θλαμίσκου προθερμάνσεως ἐνθα τὸ δεῖγμα ἐξατμίζεται ταχέως εἰς ὑψηλὰς θερμοκρασίας (230° C), πρὸ τῆς εἰσόδου του εἰς τὴν στήλην χρωματογραφίας, ἐβελτίωσε κατὰ πολὺ τὰ ἡμέτερα ἀποτελέσματα, ἰδίως ὅσας ἐχρησιμοποιοῦντο χαμηλαὶ θερμοκρασίαι στήλης. Οὐσιώδη ἐπίσης σημασίαν εὗρομεν ὅτι ἔχει ἡ ὅσον τὸ δυνατόν ταχύτερα εἰσαγωγή εἰς τὴν συσκευὴν ὅλης τῆς ἐντὸς τῆς σύριγγος ποσότητος τοῦ δείγματος, ἵνα μὴ ἐπέλθῃ ἀνάμιξις τῶν ἀτμῶν τῶν συστατικῶν. Ἐπιπροσθέτως, ἵνα ἀποφύγωμεν ἐκτεταμένην διάχυσιν τῶν ἀτμῶν τῶν συστατικῶν εἰς τὸ ρεῦμα τοῦ φορέως ἀερίου, ἐκρίναμεν ἀπαραίτητον ὅπως ἀφ' ἐνὸς μὲν διατηρήσωμεν τὰς διαστάσεις τοῦ θλαμίσκου προθερμάνσεως ὅσον τὸ δυνατόν μικροτέρας, ἀφ' ἑτέρου δὲ ἐνίωμεν τὸ δεῖγμα κατὰ τὸ δυνατόν πλησιέστερα πρὸς τὴν εἴσοδον τῆς στήλης.

**Ποσότης υγρᾶς φάσεως.**

Ἡ ἀναλογία προσμίξεως τῆς υγρᾶς φάσεως πρὸς τὸ ἀδρανὲς στερεὸν ὑλικὸν τὸ χρησιμεῖον ὡς ὑπόβαθρον, ἐπηρεάζει τὴν ποσότητα τοῦ δείγματος ἥτις δύναται νὰ ἀναλυθῇ ὑπὸ μιᾶς στήλης.

Διατηροῦντες τὴν ποσότητα τοῦ δείγματος σταθερὰν καὶ χρησιμοποιοῦντες στήλην φθαλικοῦ δι-ισοδεκυλίου ἐπὶ firebrick, εὔρομεν ὅτι ὅσον μικρότερα ἦτο ἡ ἀναλογία προσμίξεως τῆς υγρᾶς φάσεως πρὸς τὸ ἀδρανὲς



Εἰκ. 5. Χρωματογράφημα αἰθερίου ἐλαίου μίνθης.

**Πειραματικαὶ συνθῆκαι :** Στήλη : φθαλικὸν δι-ισοδεκύλιον ἐπὶ firebrick.—Διαστάσεις στήλης : 1,83 μ. μήκος, 6,3 χιλιοστὰ ἐξωτερικὴ διάμετρος.—Θερμοκρασία στήλης : 140° C.—Ἀδρανὲς ἀέριον : ἥλιον.—Ταχύτης ροῆς : 85 κυβ. ἐκ./λεπτόν.—Ἔντασις ρεύματος νημάτων : 200 ma.—Εὐαισθησία ὄργανου : πλήρης κλίμαξ (10 πιν.).—Ταχύτης χάρτου αὐτογράφου : 16 inches/ὥραν.—Ποσότης δείγματος : 0,05 κυβ. ἐκ περίπου.

στερεὸν τόσον ἠῦξανεν ἡ διαχωριστικὴ ἰκανότης τῆς στήλης. Ὅσον ὅμως ἡ ἑκατοστιαία ἀναλογία προσμίξεως τῆς υγρᾶς φάσεως πρὸς τὸ ἀδρανὲς στερεὸν ἐμειοῦτο, καθίστατο δυσκολωτέρα ἡ ὁμοιόμορφος ἐπικάλυσις τῶν τεμαχιδίων τοῦ firebrick διὰ τοῦ διαλύτου καὶ τὰ ἀποτελέσματα ἀσταθέστερα. Διὰ τὸν λόγον δὲ τοῦτον προεκρίναμεν ἀναλογίαν προσμίξεως 20 — 30% (κατὰ βάρος) διαλύτου πρὸς τὸ ἀδρανὲς στερεὸν εἰς ὅλας τὰς στήλας τὰς χρησιμοποιηθείσας εἰς τὸ ἀναλυτικὸν τμῆμα τῆς παρούσης ἐργασίας.

Διὰ τῆς ἐφαρμογῆς μιᾶς ἰδιοτύπου τεχνικῆς ἐπετύχομεν τὴν κατασκευὴν στή-

λης ἑξαιρετικῆς διαχωριστικῆς ἰκανότητος. Στήλη 20% φθαλικοῦ δι-ἰσοδεκυλίου ἐπὶ firebrick παρεσκευάσθη, κατὰ τὰ εἰς προηγούμενον κεφάλαιον ἐκτεθέντα, καὶ εἶτα ἀφέθη ἐπὶ 24 ὥρας ἵνα ἐκπλυθῆ, διὰ ρεύματος ἡλίου, εἰς σχετικῶς ὑψηλὴν θερμοκρασίαν (200° C). Οὕτω μέρος τοῦ διαλύτου ἀπεμακρύνθη, ἄνευ ἐμφανοῦς ἐπηρεασμοῦ τῆς ὁμοιομόρφου διασπορᾶς του ἐπὶ τοῦ ἀδρανοῦς στερεοῦ, ἡ δὲ διαχωριστικὴ ἰκανότης τῆς στήλης ἐβελτιώθη σημαντικῶς. Τοῦτο καθίσταται φανερόν ἐκ τῆς εἰκόνης 5, ἔνθα ἐκτίθεται χρωματογράφημα αἰθερίου ἐλαίου μίνθης, εἰς ὃ διὰ πρώτην φορὰν ἐμφανίζεται σαφῆς διαχωρισμὸς μεταξὺ λιμονενίου καὶ κινεόλης. Ἡ διάρκεια ὅμως ζωῆς μιᾶς οὕτω παρασκευασθείσης στήλης εἶναι λίαν μικρὰ καὶ ὡς ἐκ τούτου ἢ ὡς ἄνω τεχνικὴ εἶναι πρακτικῶς ἀνεφάρμοστος.

---

## ΜΕΡΟΣ ΙΙΙ

### ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΙΣ ΑΙΘΕΡΙΩΝ ΕΛΑΙΩΝ

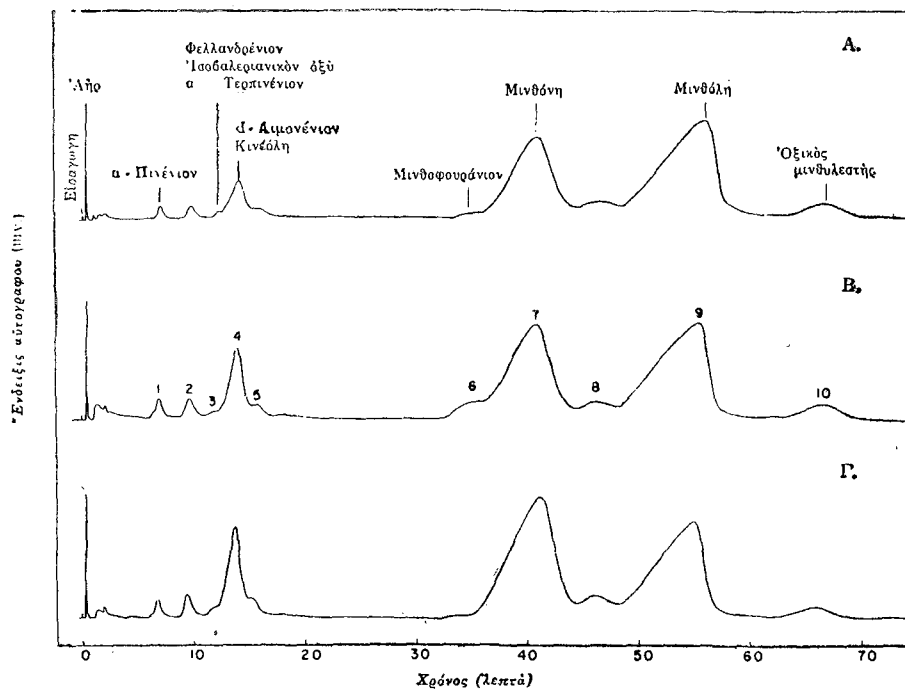
Ἡ ποιοτικὴ ἀνάλυσις τῶν αἰθερίων ἐλαίων διευκολύνεται μεγάλως διὰ τῆς χρωματογραφίας ἀεριοῶδους φάσεως. Μετὰ τὸν καθορισμὸν τῆς καταλλήλου ὕψους φάσεως καὶ τῶν εὐνοϊκῶν τιμῶν τῶν ὑπολοίπων παραμέτρων διὰ τὸν ἱκανοποιητικώτερον διαχωρισμὸν τῶν συστατικῶν ἐνδὸς αἰθερίου ἐλαίου, τὸ λαμβανόμενον χρωματογράφημα θὰ παράσχη μίαν γενικὴν εἰκόνα τῆς διαρθρώσεως τοῦ ἐλαίου. Διὰ τὴν περίπτωσιν τῆς συγκρίσεως αἰθερίων ἐλαίων διαφόρου προελεύσεως ἢ τὴν ἀνίχνευσιν ξένων ὑλῶν ἐντὸς τούτων ἢ τυχὸν νοθείας των, οὐδὲν ἕτερον χρειάζεται πλὴν τῆς συγκρίσεως τοῦ χρωματογραφήματος τοῦ ὑπὸ ἔλεγχον ἐλαίου πρὸς τὸ χρωματογράφημα ἐνδὸς φυσικοῦ, ἀνοθεύτου, καὶ καλῆς ποιότητος ἐλαίου, χρησιμεύοντος ὡς «τύπου» (standard), ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν φυσικὰ ὅτι ἀμφότερα τὰ χρωματογραφήματα ἐλήφθησαν ὑπὸ τὰς αὐτὰς ἀκριβῶς συνθήκας. Πᾶσα καμπύλη εἰς τὸ χρωματογράφημα τοῦ ὑπὸ ἐξέτασιν ἐλαίου μὴ ὑφισταμένη εἰς τὸ standard, δύναται νὰ χαρακτηρισθῇ ὡς ἀπόκλισις τούτου ἐκ τοῦ καθιερωμένου τύπου. Πρὸς ὑποβοήθησιν τῆς τοιαύτης ἐργασίας θὰ πρέπει νὰ δημιουργηθῇ μία ἀρχαιοθήκη χρωματογραφημάτων αἰθερίων ἐλαίων, ἐπὶ περισσοτέρων τῆς μιᾶς ὕψων φάσεων, καὶ ὑπὸ αὐστηρῶς καθωρισμένης συνθήκας.

Ὡς προκαταρκτικὴν ἐργασίαν ἐπὶ τοῦ ὡς ἄνω θέματος ἀνελύσαμεν 12 διάφορα αἰθέρια ἔλαια ἐπὶ στήλης φθαλικοῦ δι-ισοδεκυλίου, ἣν κατὰ τὰ προεκτεθέντα ἔυρομεν ὡς μᾶλλον κατάλληλον διὰ τὴν ἀνάλυσιν τῶν αἰθερίων ἐλαίων. Τὰ ἀναλυθέντα αἰθέρια ἔλαια εἶναι τὰ ἑξῆς: ἑλληνικὸν αἰθέριον ἔλαιον μίνθης (*Mentha piperita* L.) προελεύσεως Κοπαΐδος, ὡς καὶ αἰθέρια ἔλαια μίνθης προερχόμενα ἐκ τῶν κυριωτέρων μινθελαιοπαραγωγικῶν πολιτειῶν τῶν Η.Π.Α., ἧτοι Indiana, Michigan, Oregon καὶ Washington, αἰθέριον ἔλαιον ἡδυόσμου (*Mentha viridis* L.) προελεύσεως Indiana καὶ Washington τῶν Η.Π.Α., ἑλληνικὸν αἰθέριον ἔλαιον ἡδυόσμου τοῦ Γλήγωνος κ. φλησκοῦνι (*Mentha pulegium* L.) προελεύσεως Πόρου, ἑλληνικὸν αἰθέριον ἔλαιον λεβάντας (*Lavandula officinalis* L.), ἑλληνικὸν αἰθέριον ἔλαιον δενδρολιβίνου (*Rosmarinus officinalis* L.), καὶ τέλος ἑλληνικὸν αἰθέριον ἔλαιον κέδρου (*Juniperus oxycedrus* L.).

Τὰ χρωματογραφήματα τῶν ὡς ἄνω αἰθερίων ἐλαίων παρέχομεν εἰς τὰς εἰκόνας 6, 7, 8 καὶ 9. Αἱ πειραματικαὶ συνθήκαι ὑπὸ τὰς ὁποίας ἐλήφθησαν, καὶ αἵτινες διετηρήθησαν σταθεραὶ καθ' ἅπασαν τὴν ἐπὶ τοῦ ποιοτικοῦ προσδιορισμοῦ τῶν αἰθερίων ἐλαίων ἐργασίαν μας, ἐκτίθενται λεπτομερῶς εἰς τὴν εἰκόνα 6.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΤΩΝ ΑΙΘΕΡΙΩΝ ΕΛΑΙΩΝ

ἵνα καταστή δυνατὴ ἡ ἀναγνώσις τῶν χρωματογραφημάτων καὶ ἡ περαιτέρω χρησιμοποίησις των διὰ συγκριτικὰς μελέτας ἐπὶ τῆς συνθέσεως τῶν διαφόρων αἰθερίων ἐλαίων, θὰ πρέπει νὰ προηγηθῇ ἡ ἀναγνώρισις τῶν συστατικῶν ἄτινα ἐκάστη τῶν καμπυλῶν παριστᾷ.



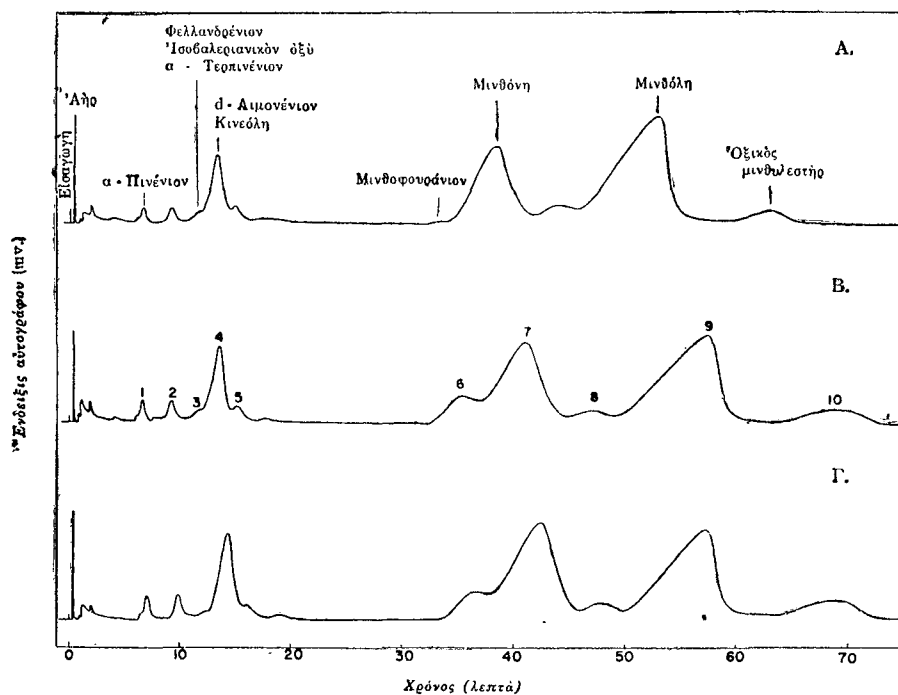
Εἰκ. 6 Χρωματογραφήματα αἰθερίων ἐλαίων μίνθης: Α. Πολιτείας Indiana, Η.Π.Α. (ἐκ διετοῦς μίνθης), Β. Πολιτείας Indiana, Η.Π.Α. (ἐκ μονοστοῦς μίνθης), καὶ Γ. Πολιτείας Michigan, Η.Π.Α.

*Πειραματικαὶ συνθῆκαι:* Στήλη: 20 % φθαλικὸν δι-ισοδεκύλιον ἐπὶ firebrick.—Διαστάσεις στήλης: 1,83 μ. μήκος, 6,3 χιλιοστὰ ἐξωτερικὴ διάμετρος.—Θερμοκρασία στήλης: 140° C.—Ἄδρανές ἀέριον: ἥλιον.—Πίεσις ἀερίου: 16 lbs.—Ταχύτης ροῆς ἀερίου: 62 κυβ. ἐκ./λεπτόν.—Ἐντάσις ρεύματος νημάτων: 200 ma.—Εὐαισθησία ὄργανου: Πλήρης κλίμαξ (10 mV.)—Ταχύτης χάρτου αὐτογράφου: 16 inches/ῶραν.—Ποσότης δείγματος: 0,04 κυβ. ἐκ. περίπου.

Τὴν ἀναγνώρισιν τῶν καμπυλῶν ἐπὶ τοῦ χρωματογραφήματος αἰθερίου ἐλαίου μίνθης ἐπετύχομεν ἀρχικῶς διὰ τῆς λήψεως τῶν χρωματογραφημάτων διαφόρων χημικῶς καθαρῶν οὐσιῶν, ἀντιστοιχοῦσῶν πρὸς τὰς εἰς τὴν βιβλιογραφίαν ἀναφερομένας ὡς συστατικὰ τοῦ ἐλαίου οὐσίας (Πίναξ 3), καὶ συγκρίσεως τῶν χρόνων συγκρατήσεως τῶν οὐσιῶν τούτων πρὸς τὸν χρόνον συγκρατήσεως τῶν διαφόρων καμπυλῶν τοῦ χρωματογραφήματος τοῦ ἐλαίου (Πίναξ 5). Ὅσακις



ὁ χρόνος συγκρατήσεως μιᾶς τῶν οὐσιῶν συνέπιπτε μὲ τὸν χρόνον συγκρατήσεως μιᾶς τῶν κυριωτέρων καμπυλῶν τοῦ χρωματογραφήματος τοῦ αἰθερίου ἐλαίου μίνθης, ἀριθμηθέντων ἀπὸ 1 ἕως 10 (Εἰκ. 6 καὶ 7), συνεπεράναμεν ὅτι ἡ καμπύλη ἀντιπροσωπεύει τὸ ἀντίστοιχον πρὸς τὴν οὐσίαν ταύτην συστατικὸν τοῦ ἐλαίου. Μικραὶ διαφοραὶ εἰς τοὺς χρόνους συγκρατήσεως δικαιολογοῦνται ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι ὁ χρόνος συγκρατήσεως μιᾶς οὐσίας ἐνιμεμένης αὐτοῦσιās παρου-

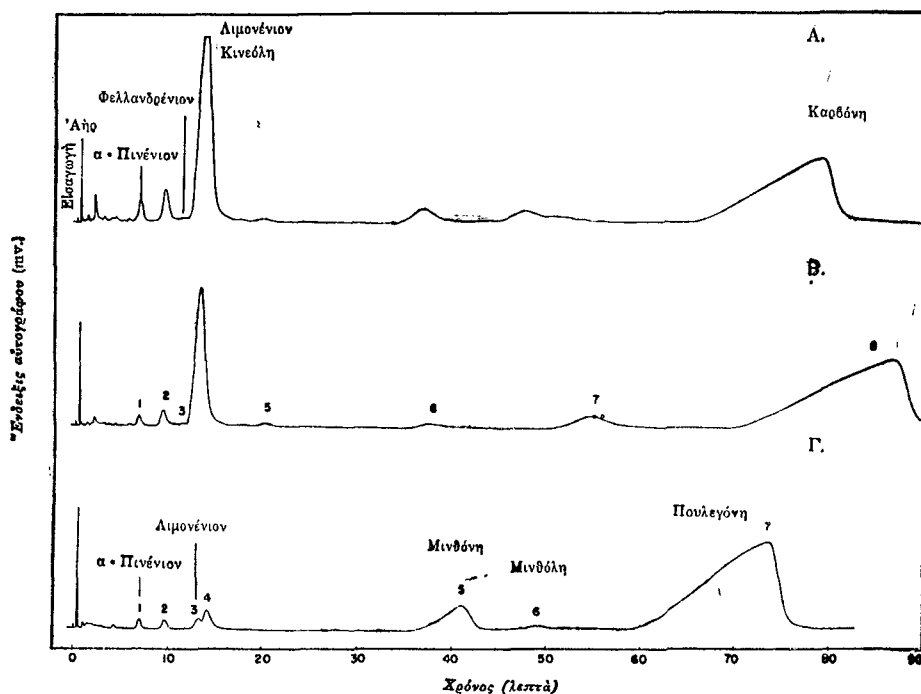


Εἰκ. 7. Χρωματογραφήματα αἰθερίων ἐλαίων μίνθης: Α. Πολιτείας Oregon, Η.Π.Α, Β. Πολιτείας Washington, Η.Π.Α., καὶ Γ. περιοχῆς Κορινθίας, Ἑλλάς.

**Πειραματικαὶ συνθῆκαι:** Αἱ αὐταὶ μὲ τὰς ἀναφερομένας εἰς τὴν εἰκόνα 6.

σιάζει μικρὰς διαφορὰς ἀπὸ τὸν χρόνον συγκρατήσεως τῆς αὐτῆς οὐσίας ἐντὸς μίγματος. Ἐντὸς τοῦ μίγματος ὁ χρόνος συγκρατήσεως τῆς ἐπηρεάζεται ἀπὸ τὴν συγκέντρωσιν τῶν ὑπολοίπων συστατικῶν, καὶ ἰδίως ἐκείνων ἅτινα δίδουν καμπύλας ἀμέσως προηγουμένας τῆς ὑπὸ μελέτην οὐσίας. Κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον προσδιώρισamen 10 ἐκ τῶν κυριωτέρων συστατικῶν τοῦ αἰθερίου ἐλαίου μίνθης, ἦτοι τὰ: α - πινένιον (α - Pinene), φελλανδρένιον (Phellandrene), ἰσοβαλεριανικὸν ὄξύ (Isovaleric acid), α - τερπινένιον (α - Terpinene), d - λιμονένιον (d - Limonene), κινεόλην (Cineole), μινθοφουράνιον (Menthofuran), μινθόνην (Menthone), μινθόλην (Menthol) καὶ ὄξικὸν μινθυλεστέρα (Menthyl acetate), καὶ εὑρομεν τὴν ἀντιστοιχίαν των πρὸς τὰς καμπύλας τοῦ χρωματογραφήματος.

Ἡ ὡς ἄνω ἀναγνώρισις τῶν καμπυλῶν ἐπεβεβαιώθη περαιτέρω διὰ τῆς μεθόδου τῆς διευρύνσεως τῶν καμπυλῶν (peak amplification). Οὕτω, παρεσκευάζομεν μίγμα τοῦ φυσικοῦ αἰθερίου ἐλαίου καὶ μιᾶς τῶν ὑπὸ κρίσιν οὐσιῶν καὶ συνεκρίνομεν τὸ λαμβανόμενον χρωματογράφημα πρὸς τὸ χρωματογράφημα τοῦ φυσικοῦ ἐλαίου. Ἡ κατὰ πολὺ ἀΐξεις τοῦ μεγέθους μιᾶς τῶν καμπυλῶν ὑπεδείκνυεν ἄφ' ἑαυτῆς τὸ σημεῖον ἐπὶ τοῦ χρωματογραφήματος εἰς ὃ ἡ ὑπὸ κρίσιν



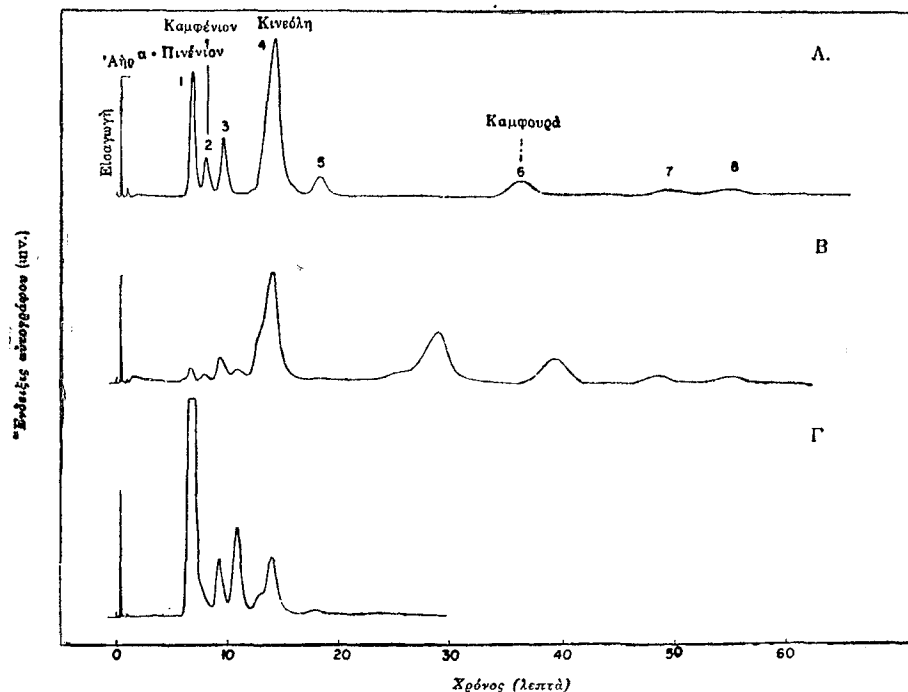
Εἰκ. 8. Χρωματογραφήματα αἰθερίων ἐλαίων: Α. Ἑδυόσμου, πολιτείας Indiana, Η.Π.Α., Β. Ἑδυόσμου, πολιτείας Washington, Η.Π.Α., καὶ Γ. Ἑδυόσμου τοῦ Γλήχωνος (κ. φλησκοῦνι), προελεύσεως Πόρου, Ἑλλάς.

**Πειραματικαὶ συνθήκαι :** Αἱ αὐταὶ μὲ τὰς ἀναφερομένας εἰς τὴν εἰκόνα 6.

οὐσία ἐνεφανίζετο, καὶ ἐπομένως τὴν πλήρη ἀντιστοιχίαν τῆς οὐσίας πρὸς τὴν καμπύλην ταύτην. Εἰς τὴν εἰκόνα 10 παραθέτομεν ὡς παράδειγμα τὴν διὰ τῆς μεθόδου ταύτης ἀναγνώρισιν τῆς καμπύλης τῆς ἀντιστοιχούσης πρὸς τὴν μινθόλην. Οὕτω, εἰς τὴν εἰκόνα 10Α παραθέτομεν τὸ χρωματογράφημα τοῦ φυσικοῦ ἐλαίου, εἰς τὴν εἰκόνα 10 Β τὸ χρωματογράφημα τοῦ αὐτοῦ ἐλαίου, εἰς ὃ προσετέθη ποσότης μινθόλης, καὶ εἰς τὴν εἰκόνα 10 Γ τὸ χρωματογράφημα τῆς μινθόλης αὐτουσίας.

Τὰ φελλανδρόνιον, ἰσοβαλεριανικὸν ὄξύ, καὶ α-τερπινένιον, εὗρισκόμενα εἰς μικρὰς ποσότητας ἐντὸς τοῦ ἐλαίου τῆς μίνθης καὶ παρουσιάζοντα τὸν αὐτὸν χρόνον συγκρατήσεως, ἐμφανίζονται ὑπὸ τὴν αὐτὴν, μὴ καλῶς διαγραφομένην, καμπύλην εἰς τὸ χρωματογράφημα. Τὸ λιμονένιον καὶ ἡ κινεόλη παρ' ὅλον ὅτι

παρουσιάζουν ελαφρῶς διάφορον χρόνον συγκρατήσεως, ἐνίμεναι αὐτούσιαι, ἐν τούτοις ὑπὸ μορφήν μίγματος δὲν διαχωρίζονται ὑπὸ τῆς στήλης τοῦ φθαλικοῦ δι-ισοδεκυλίου καὶ ὑπὸ τὰς συνθήκας τὰς ἀκολουθουμένας εἰς τὴν παροῦσαν σειρὰν πειραμάτων. Τελικῶς ἐπετεύχθη σαφῆς διαχωρισμὸς τούτων διὰ τῆς χρήσεως βελτιωθείσης στήλης φθαλικοῦ δι-ισοδεκυλίου (Εἰκ. 5). Ἐκ τῶν δοκιμασθέντων οὐσιῶν οὐδεμία παρουσίαζε χρόνον συγκρατήσεως ἀντίστοιχον πρὸς τὸν



Εἰκ. 9. Χρωματογραφήματα ἑλληνικῶν αἰθερίων ἐλαίων: Α. δενδρολιβάνου, Β. λεβάντας, καὶ Γ. κέδρου.

**Πειραματικαὶ συνθήκαι :** Αἱ αὐταὶ μὲ τὰς ἀναφερομένας εἰς τὴν εἰκόνα 6.

χρόνον συγκρατήσεως τῶν καμπυλῶν 5 καὶ 8 τοῦ χρωματογραφήματος τοῦ ἐλαίου (Εἰκ. 6 καὶ 7). Ἰδιαιτέραν σημασίαν ἐδώσαμεν εἰς τὴν ἀναγνώρισιν τῆς καμπύλης 8, ἣτις ἐμφανίζεται εἰς τὸν μεταξὺ τῆς μινθόνης καὶ μινθόλης χώρον τοῦ χρωματογραφήματος. Οὕτω παρεσκευάσαμεν ἀποτερεπνιωμένον αἰθέριον ἔλαιον μίνθης κατὰ τὴν μέθοδον τῶν Kirchner καὶ Miller<sup>(36)</sup>, ἥτοι δι' ἐκλούσεως τοῦ ἐλαίου δι' ἑξανίου ἐκ στήλης πυριτικοῦ ὀξέος καὶ παραλαβῆς τοῦ ἀποτερεπνιωμένου κλάσματος δι' ὀξικοῦ αἰθυλίου, καὶ διεπιστώσαμεν ὅτι ἡ καμπύλη ἐμφανίζεται μόνον εἰς τὸ ἀποτερεπνιωμένον κλάσμα τοῦ ἐλαίου. Ἐπομένως ἡ καμπύλη ἀντιστοιχεῖ πρὸς ὀξυγονοῦχον συστατικὸν τοῦ ἐλαίου. Τὸ συστατικὸν τοῦτο παρελάβομεν ὑπὸ σχετικῶς καθαρὰν μορφήν ἐφαρμόσαντες ψυχρὰν παγίδα εἰς τὴν ἔξοδον τῆς στήλης, καθ' ἣν στιγμὴν διεγράφετο

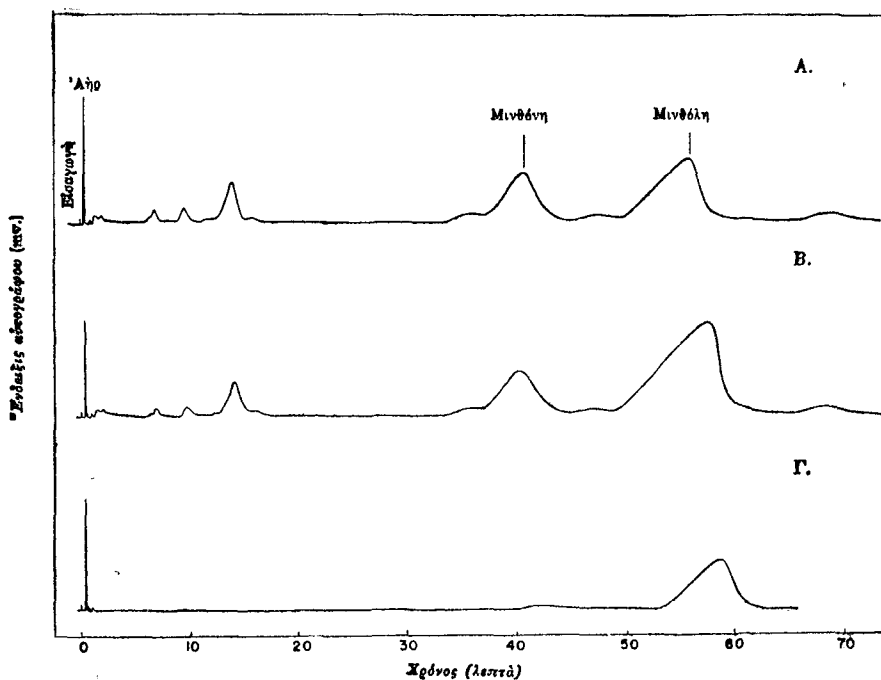
ὑπὸ τοῦ αὐτογράφου ἢ καμπύλη, καὶ διεπιστώσαμεν ὅτι δίδει τὴν ποιοτικὴν ἀντίδρασιν τῆς ἀλκοολικῆς ομάδος, ἐμφανίζει δὲ ὁσμὴν προσομοιάζουσαν πρὸς τὴν ὁσμὴν τῆς μινθόλης. Ἐν συνεχείᾳ διὰ θερμάνσεως τούτου μὲ ὀξικὸν ἀνυδρίτην, παρουσίᾳ ὀξικοῦ νατρίου, παρηγάγομεν ἓνα ἑστέρᾳ ὅστις εἶχε χρόνον συγκρατήσεως προσομοιάζοντα πρὸς τὸν χρόνον συγκρατήσεως τοῦ ὀξικοῦ μινθυλεστέρου. Ἐκ τῶν ἀνωτέρω ἀγόμεθα εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι πιθανώτατα ἡ καμπύλη αὕτη ἀντιστοιχεῖ πρὸς τὴν ἰσο-μινθόλην. Λόγω ὅμως τῆς ἰδιαζούσης σημασίας ἣν ἐνέχει ἡ διαπίστωσις ταύτη καθίσταται ἀπαραίτητος περαιτέρω πειραματικὴ ἐργασία πρὸς ἐπιβεβαίωσίν της.

**Πίναξ 5.—Σύγκρισις γνωστῶν χημικῶν οὐσιῶν καὶ τῶν κυριωτέρων καμπυλῶν αἰθερίου ἐλαίου μίνθης ὡς πρὸς τὸν χρόνον συγκρατήσεως τούτων.**

Χημικαὶ οὐσίαι	Χρόνος συγκρατήσεως (λεπτά)	Ἀριθμ. καμπύλης χρωματογραφήματος μίνθης	Χρόνος συγκρατήσεως <sup>1</sup> (λεπτά)
α - Πινένιον	7,0	1	6,5—7,0
Διπεντένιον <sup>2</sup>	9,7	2	9,2—9,7
Φελλανδρένιον <sup>3</sup>	11,5	}	11,7—12,5
Ἴσοβαλεριανικὸν ὀξύ <sup>3</sup>	12,0		
α - Τερπινένιον <sup>3</sup>	12,0	}	13,5—14,2
d - Λιμονένιον <sup>4</sup>	13,2		
Κινεόλη <sup>4</sup>	14,7	4	
—	— <sup>5</sup>	5	15,0—16,2
Μινθοφουράνιον	37,2	6	33,0—36,0
Μινθόνη	42,7	7	38,2—42,5
—	— <sup>5</sup>	8	45,0—47,7
Μινθόλη	59,0	9	53,2—57,5
Ὄξικὸς μινθυλεστήρ	66,7	10	63,0—69,0

1. Τιμὴ ἕξ ἕξι διαφόρων αἰθερίων ἐλαίων.
2. Τὸ διπεντένιον δὲν ἀναφέρεται εἰς τὴν βιβλιογραφίαν ὡς συστατικὸν τοῦ αἰθερίου ἐλαίου μίνθης.
3. Αἱ οὐσίαι αὗται, ἐντὸς τοῦ ἐλαίου, δὲν διαχωρίζονται ἀπ' ἀλλήλων καὶ δίδουν μίαν μόλις διαγραφομένην καμπύλην.
4. Αἱ οὐσίαι αὗται, ἐντὸς τοῦ ἐλαίου, δὲν διαχωρίζονται ἀπ' ἀλλήλων καὶ δίδουν μίαν μόνην καμπύλην.
5. Ἐκ τῶν οὐσιῶν αἵτινες ἐδοκιμάσθησαν οὐδεμία εἶχε χρόνον συγκρατήσεως ἀντὶ στοιχον πρὸς τὰς καμπύλας 5 καὶ 8 τοῦ ἐλαίου.

Ἡ ὡς ἄνω ἐργασία περιορίσθη εἰς τὴν ἀναγνώρισιν τῶν κυριωτέρων μόνων συστατικῶν τοῦ αἰθερίου ἐλαίου μίνθης, χωρὶς νὰ ἐπεκταθῇ εἰς τὴν πλήρη μελέτην τῆς συστάσεως τοῦ ἐλαίου τούτου. Οὕτω δὲν ἐπεχειρήσαμεν τὴν ἀναγνώρισιν καὶ προσδιορισμὸν τῶν μὲ λίαν χαμηλὸν ὡς καὶ λίαν ὑψηλὸν σημεῖον ζέσεως συστατικῶν τοῦ ἐλαίου. Ἄλλωστε, ἡ ἀπόλυτος ἀναγνώρισις τῶν συστατικῶν ἀπαιτεῖ τὴν συλλογὴν τῶν ἐκλυομένων ἐκ τῆς ἐξόδου τῆς στήλης ἀτμῶν, κατὰ



Εἰκ. 10. Σύγκρισις χρωματογραφημάτων: Α, φυσικοῦ αἰθερίου ἐλαίου μίνθης, Β αἰθερίου ἐλαίου μίνθης εἰς ὃ προσετέθη χημικῶς καθαρὰ μινθόλη, καὶ Γ, χημικῶς καθαρᾶς μινθόλης.

τὴν διαγραφὴν ὑπὸ τοῦ αὐτογράφου τῆς ἀντιστοίχου καμπύλης, καὶ ἀνάλυσιν τούτων διὰ φυσικῶν καὶ χημικῶν μεθόδων.

Ἡ ἀδυναμία προμηθείας πλείστων ἐκ τῶν οὐσιῶν τῶν ἀναφερομένων εἰς τὴν βιβλιογραφίαν ὡς συστατικῶν τῶν ὑπολοίπων ἐλαίων δὲν κατέστησεν δυνατὴν τὴν ἀναγνώρισιν τῶν καμπυλῶν εἰ μὴ μόνον ὠρισμένων ἐκ τῶν κυριωτέρων συστατικῶν τῶν. Ἡ σύγκρισις τοῦ χρόνου συγκρατήσεως τῶν σαφέστερον διαγραφομένων καμπυλῶν τῶν χρωματογραφημάτων τῶν πρὸς τὸν χρόνον συγκρατήσεως τῶν εἰς τὴν διάθεσίν μας χημικῶν οὐσιῶν ἐμφαίνεται εἰς τοὺς πίνακας 6, 7 καὶ 8.

**Πίναξ 6.—Σύγκρισις γνωστών χημικών ουσιών και τών κυριωτέρων καμπυλών αιθερίου έλαιου ήδυσόμου ώς πρòς τόν χρόνον συγκρατήσεως τούτων.**

Χημικαί ούσιαι	Χρόνος συγκρατήσεως (λεπτά)	Άριθμ. καμπύλης χρωματογραφήματος ήδυσόμου	Χρόνος συγκρατήσεως <sup>1</sup> (λεπτά)
α - Πινένιον	7,0	1	6,7
Διπεντένιον <sup>2</sup>	9,7	2	9,2— 9,5
Φελλανδρένιον	11,5	3	11,5
d - Λιμονένιον <sup>3</sup>	13,2	} 4	13,2—13,5
Κινεόλη <sup>3</sup>	14,7		
—	—	5	19,7—20,0
—	—	6	36,5—37,5
—	—	7	47,7—55,0
Καρβόνη	85,2	8	80,0—87,2

1. Τιμή εκ δύο διαφόρων αιθερίων ελαίων.

2. Το διπεντένιον δεν αναφέρεται ως συστατικόν του έλαιου.

3. Αί ούσιαι αὔται, εντός του έλαιου, δεν διαχωρίζονται απ' άλλήλων και δίδουν μίαν μόνον καμπύλην. Η ποσότης της κινεόλης εντός του έλαιου είναι κατά πᾶσαν πιθανότητα λίαν μικρά.

**Πίναξ 7.—Σύγκρισις γνωστών χημικών ουσιών και τών κυριωτέρων καμπυλών αιθερίου έλαιου φλησκουνίου ώς πρòς τόν χρόνον συγκρατήσεως τούτων.**

Χημικαί ούσιαι	Χρόνος συγκρατήσεως (λεπτά)	Άριθμ. καμπύλης χρωματογραφήματος φλησκουνίου	Χρόνος συγκρατήσεως (λεπτά)
α - Πινένιον	7,0	1	7,0
Διπεντένιον	9,7	2	9,7
d - Λιμονένιον	13,2	3	13,2
—	—	4	14,2
Μινθόνη	42,7	5	41,2
Μινθόλη	59,0	6	49,0
Πουλεγόνη	72,2	7	74,2

**Πίναξ 8.—Σύγκρισις γνωσίων χημικών ούσιων και τών κυριωτέρων καμπυλών αιθερίου ελαίου δενδρολιβάνου ως προς τόν χρόνον συγκρατήσεως τούτων.**

Χημικαί ούσαι	Χρόνος συγκρατήσεως (λεπτά)	Αριθμός καμπύλης χρωματογραφήματος δευδρολιβάνου	Χρόνος συγκρατήσεως (λεπτά)
α - Πινένιον	7,0	1	7,0
Καμφένιον	8,2	2	8,2
Διπεντένιον	9,7	3	9,7
Κινεόλη	14,7	4	14,5
—	—	5	18,5
Καμφουρά	39,2	6	36,5
—	—	7	49,2
—	—	8	55,5

**ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΣΥΓΚΡΙΣΙΣ ΑΙΘΕΡΙΩΝ ΕΛΑΙΩΝ ΜΙΝΘΗΣ ΔΙΑΦΟΡΟΥ ΠΡΟΕΛΕΥΣΕΩΣ**

Συγκρίνοντες τὰ εἰς τὰς εἰκόνας 6 καὶ 7 ἐκτιθέμενα χρωματογραφήματα, ἄτινα ἀντιπροσωπεύουν δείγματα αἰθερίου ελαίου μίνθης διαφόρου προελεύσεως, ἀγόμεθα εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι ἅπαντα προφανῶς ἔχουν τὴν αὐτὴν βασικὴν ποιοτικὴν χημικὴν σύστασιν, τοῦλάχιστον ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὰ κύρια συστατικὰ τούτων. Διαφέρουν ἐν τούτοις ταῦτα ὡς πρὸς τὴν ποσότητα καθ' ἣν ἕκαστον τῶν συστατικῶν ἀπαντᾷται εἰς τὸ ἔλαιον.

Ἐν σημείον τὸ ὁποῖον παρουσιάζει ὅλως ἰδιαιτέρον ἐνδιαφέρον εἶναι ἡ διὰ τῶν ὡς ἄνω χρωματογραφημάτων ἐπιβεβαίωσις τῆς ὑπάρξεως μεγάλης σχετικῶς ποσότητος μινθοφουρανίου εἰς τὸ αἰθέριον ἔλαιον τὸ προερχόμενον ἐκ τῆς πολιτείας Washington τῶν Η.Π.Α. (Εἰκ. 7 Β), εἰς ὃ καὶ ἀποδίδεται ἡ μετρία ποιότητος τοῦ ελαίου τούτου. Ἡὑξημένη ἐπίσης ἐμφανίζεται ἡ εἰς τὸ ἑλληνικὸν αἰθέριον ἔλαιον, περιοχῆς Κωπαίδος, ποσότης μινθοφουρανίου (Εἰκ. 7 Γ), ἐνῶ ἀντιθέτως ἐλαχίστη εἶναι ἡ ποσότης μινθοφουρανίου εἰς τὰ αἰθέρια ἔλαια τὰ προερχόμενα ἐκ τῶν Πολιτειῶν Oregon (Εἰκ. 7 Α) καὶ Indiana (Εἰκ. 6 Α) τῶν Η.Π.Α. Τὸ γεγονός τοῦτο δύναται νὰ ἀποδοθῇ εἰς τὸ διάφορον στάδιον ἀνθοφορίας τῶν φυτῶν μίνθης ἐξ ὧν ἐλήφθησαν τὰ ὡς ἄνω αἰθέρια ἔλαια. Πράγματι τὸ ἑλληνικὸν αἰθέριον ἔλαιον ἐλήφθη ἐκ φυτῶν μίνθης εὐρισκομένων εἰς πλήρη ἀνθησιν κατὰ τὴν ἐποχὴν τῆς συγκομιδῆς των. Τὸ αὐτὸ κατὰ πᾶσαν πιθανότητα ἰσχύει καὶ διὰ τὸ αἰθέριον ἔλαιον τὸ προερχόμενον ἐκ τῆς πολιτείας Washington, διότι κατὰ κανόνα εἰς τὴν πολιτείαν ταύτην συγκομίζουσι καθ' ἣν ἐποχὴν αἱ φυτεῖαι μίνθης

ευρίσκονται εις πλήρη άνθοφορίαν, ότε, κατά τας παρατηρήσεις των, έχουν την μεγίστην απόδοσιν εις έλαιον, ή δέ μινθόλη άνέρχεται εις τὰ ύπὸ τῆς ἀμερικανικῆς φαρμακοποιίας καθοριζόμενα όρια. Ἀντιθέτως εις τὰς Πολιτείας Oregon καὶ Indiana ή συγκομιδὴ λαμβάνει χώραν εις εποχὴν καθ' ἣν μικρὸν εἶναι τὸ ποσοστὸν άνθοφορίας τῶν φυτῶν.

Αἱ ὡς ἄνω διαπιστώσεις ἔρχονται νὰ ἐπιβεβαιώσουν τὸν ἰσχυρισμὸν τοῦ Bedoukian (<sup>10</sup>) ὅτι τὸ μινθοφουράνιον ἀπαντᾶται μόνον εις τὰ ἄνθη τῆς μίνθης. Ὡς ἐκ τούτου δυνάμεθα νὰ συμπεράνωμεν ὅτι ἡ περιεκτικότης τοῦ ἐλαίου εις μινθοφουράνιον θὰ ἐξαρτηθῆ ἐκ τοῦ ποσοστοῦ άνθοφορίας τῶν φυτῶν κατά τὴν συγκομιδὴν καὶ συνεπῶς εἶναι εὐκόλον νὰ ἐπιτύχωμεν αἰθέριον ἔλαιον μίνθης με μικρὰν περιεκτικότητα μινθοφουρανίου, ἐπιβραδύνοντες, διὰ καταλλήλων καλλιεργητικῶν φροντίδων, τὴν άνθοφορίαν τῶν φυτῶν. Δέον δὲ νὰ σημειωθῆ ὅτι ἡ ἀπομάκρυνσις τοῦ μινθοφουρανίου ἐκ τοῦ ἐλαίου, διὰ κλασματικῆς ἀποστάξεως, εἶναι πρακτικῶς ἀδύνατος, λόγω τοῦ λίαν συγγενοῦς πρὸς τὴν μινθόλην καὶ μινθόλην σημείου ζέσεως τούτου.

### ΑΝΙΧΝΕΥΣΙΣ ΝΟΘΕΙΑΣ ΕΙΣ ΤΟ ΑΙΘΕΡΙΟΝ ΕΛΑΙΟΝ ΜΙΝΘΗΣ

Ἡ ἀνίχνευσις τῆς νοθείας ἐνὸς ἐλαίου καθίσταται εὐκολωτάτη διὰ τῆς χρωματογραφίας ἀεριώδους φάσεως. Οὕτω, συνήθης νοθεία τοῦ αἰθερίου ἐλαίου μίνθης ἐπιχειρεῖται διὰ τῆς προσθήκης ὕδατοδιαλυτῶν γλυκολῶν, ἵνα κατά τὴν ἀνάλυσιν τοῦ ἐλαίου διὰ τῶν καθιερωμένων χημικῶν μεθόδων ἐμφανισθῆ μεγαλυτέρα τιμὴ ὀλικῆς μινθόλης (<sup>30</sup>), δεδομένου ὅτι ὁ χημικὸς προσδιορισμὸς βασίζεται ἐπὶ τῆς ἀντιδράσεως τῆς ἀλκοολικῆς ρίζης. Ἡ ἀνάλυσις ὅμως τοῦ ἐλαίου διὰ τῆς χρωματογραφίας ἀεριώδους φάσεως θὰ ἀποκαλύψῃ ἀμέσως τὴν νοθείαν, διότι αἱ γλυκόλαι θὰ δώσουν διακεκριμένας καὶ εὐκόλως ἀνιχνευομένας καμπύλας εις τὸ χρωματογράφημα καὶ δὲν θὰ ἐπηρεάσουν τὸν ποσοτικὸν προσδιορισμὸν τῆς μινθόλης, ὅστις βασίζεται ἐπὶ τῆς μετρήσεως τοῦ μεγέθους τῆς καμπύλης τῆς μινθόλης καὶ μόνης. Ὁμοίως ἡ νοθεία τοῦ ἐλαίου διὰ βενζυλικῆς ἀλκοόλης ἢ τερπινεόλης (<sup>30</sup>) ἢ ἀκόμη καὶ οὐσιῶν, ὡς τὸ φελλανδρενίον (<sup>36</sup>), αἵτινες εις μικρὰς ποσότητας ἀποτελοῦν κανονικὰ συστατικὰ τοῦ ἐλαίου, δύναται εὐκόλως νὰ ἀνιχνευθῆ διὰ τῆς ἀπλῆς συγκρίσεως τοῦ χρωματογραφήματος τοῦ ὑπὸ ἔλεγχον ἐλαίου πρὸς τὸ χρωματογράφημα φυσικοῦ αἰθερίου ἐλαίου.

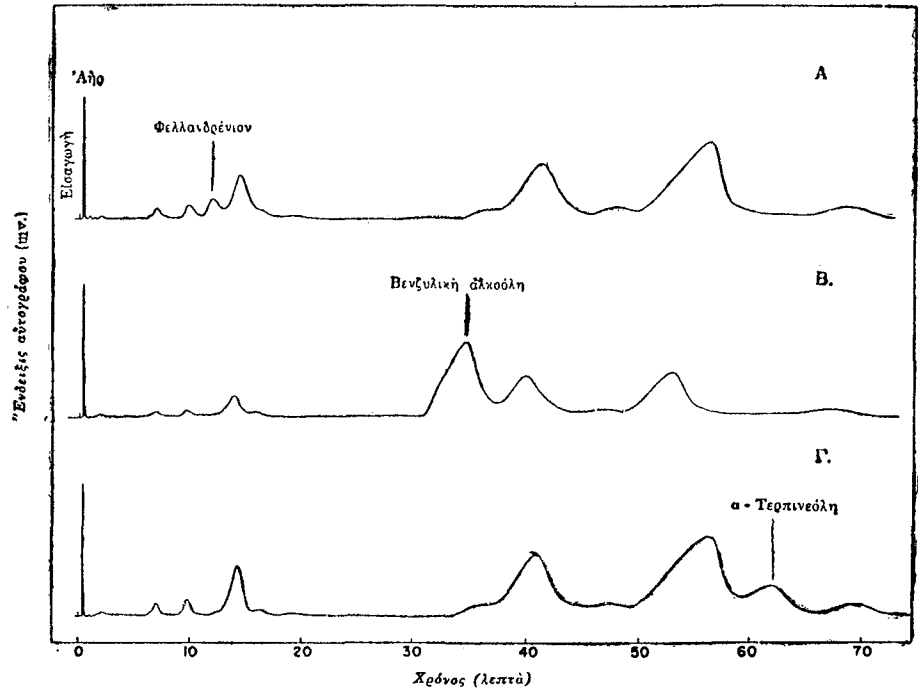
Οὕτω, διὰ συγκρίσεως τῶν χρωματογραφημάτων πειραματικῶς ὑφ' ἡμῶν νοθευθέντων αἰθερίων ἐλαίων μίνθης, διὰ φελλανδρενίου (Εἰκ. 11 Α), βενζυλικῆς ἀλκοόλης (Εἰκ. 11 Β) καὶ τερπινεόλης (Εἰκ. 11 Γ), πρὸς τὸ φυσικὸν αἰθέριον ἔλαιον (Εἰκ. 6 Α), κατέστη εὐκολωτάτη ἡ ἀνίχνευσις τῆς διενεργηθείσης νοθείας.

### ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙ ΤΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ ΕΙΣ ΤΟ ΑΙΘΕΡΙΟΝ ΕΛΑΙΟΝ ΜΙΝΘΗΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΙΝ ΤΟΥ ΥΠΟ ΑΚΑΤΑΛΛΗΛΟΥΣ ΣΥΝΘΗΚΑΣ

Ὁ Ellis καὶ οἱ συνεργάται του (<sup>32</sup>) ἀναφέρουν ὅτι τὸ αἰθέριον ἔλαιον τῆς μίνθης ὑφίσταται ὠρισμένας φυσικὰς καὶ χημικὰς μεταβολὰς ἐφ' ὅσον διατηρηθῆ



ἐπ' ἄρκετὸν ὑπὸ ἀκαταλλήλους συνθήκας. Αἱ χημικαὶ μεταβολαί, κατ' αὐτούς, συνίστανται εἰς αὔξησιν τῆς περιεκτικότητος τοῦ ἐλαίου εἰς μινθόλην καὶ ἐστέρας, καὶ κατὰ μικρότερον βαθμὸν εἰς μινθόνην. Ἐν τούτοις διατυπώνουν τὴν ἐπιφύλαξιν ὅτι ἡ ὑπὸ τούτων εὐρεθεῖσα διὰ τῆς χημικῆς ἀναλύσεως αὔξις τῆς περιεκτικότητος τοῦ ἐλαίου εἰς μινθόλην καὶ ἐστέρας, δυνατὸν νὰ μὴν εἶναι πραγματικὴ ἀλλὰ νὰ ὀφείλεται εἰς ἀναπόφευκτον σφάλμα τῆς διὰ χημικῶν μεθόδων



Εἰκ. 11. Χρωματογραφήματα πειραματικῶς νοθευθέντος αἰθερίου ἐλαίου μίνθης διὰ: Α. φελλανδρενίου, Β βενζυλικῆς ἀλκοόλης, καὶ Γ. τερπινεόλης.

ἀναλύσεως τοῦ ἐλαίου. Τοῦτο δὲ διότι αἱ ρητινώδεις ὀξειδωτικαὶ οὐσίαι αἵτινες δημιουργοῦνται ἐντὸς τοῦ ἐλαίου, κατὰ τὴν διατήρησίν του ὑπὸ ἀκαταλλήλους συνθήκας, ἀντιδρῶν μετὰ τοῦ ὕδροξειδίου τοῦ καλίου τοῦ χρησιμοποιουμένου διὰ τὸν χημικὸν προσδιορισμὸν τῶν ἐστέρων καὶ τῆς μινθόλης, με ἀποτέλεσμα νὰ ἐμφανίζεται μεγαλυτέρα τιμὴ τούτων.

Πρὸς ἐπιβεβαίωσιν τῶν ἀποτελεσμάτων τῶν ὡς ἄνω ἐρευνητῶν ἐξητάσαμεν δύο δείγματα αἰθερίων ἐλαίων, ἅτινα εἶχον διατηρηθῆ ἐπὶ ἓν ἔτος, τὸ ἓν ἐντὸς ψυγείου καὶ τὸ ἕτερον εἰς τὴν θερμοκρασίαν δωματίου. Ἀμφότερα προήρχοντο ἐκ τῆς αὐτῆς ἀρχικῆς ποσότητος ἐλαίου. Ἡ σύγκρισις μεταξὺ τῶν χρωματογραφημάτων τῶν δύο τούτων ἐλαίων ἐμφανίζει μίαν αὔξησιν τῆς περιεκτικότητος εἰς μινθόνην τοῦ ἐλαίου τοῦ διατηρηθέντος εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ δωματίου, καὶ σύγχρῶνον μείωσιν τῆς περιεκτικότητός του εἰς μινθόλην καὶ ὀξικὸν μινθυλε-

στέρα. Ἐπιπροσθέτως ἡ περιεκτικότης εἰς μινθοφουράνιον κατῆλθεν εἰς μὴ ἀνιχνεύσιμα ὄρια. Τὰ ἀποτελέσματα ταῦτα, παρ' ὅτι ἀντίθετα, ὅσον ἀφορᾷ τὰς μεταβολὰς τῆς μινθόλης καὶ τῶν ἐστέρων, πρὸς τὰ ὑπὸ τοῦ Ellis καὶ τῶν συνεργατῶν του ἀναφερόμενα, ἐν τούτοις ἐπιβεβαιοῦν τὴν ὑπὸ τούτων διατυπωθεῖσαν ἐπιφύλαξιν ὡς πρὸς τὴν ἀκρίβειαν τῆς διὰ χημικῶν μεθόδων προσδιορισθίσης ἀξήσεως τῆς περιεκτικότητος εἰς ἐστέρας καὶ μινθόλην.

---

## ΜΕΡΟΣ IV

### ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΙΣ ΑΙΘΕΡΙΩΝ ΕΛΑΙΩΝ

Ὡς ἐλέχθη ἤδη, εἰς τὸ χρησιμοποιηθὲν ὑφ' ἡμῶν σύστημα ἀνιχνεύσεως διὰ θερμοκῆς ἀγωγιμότητος, τὸ μέγεθος τῶν εἰς τὸ χρωματογράφημα διαγραφομένων καμπυλῶν εἶναι ἀνάλογον πρὸς τὴν συγκέντρωσιν τῶν ἀτμῶν τῶν συστατικῶν τῶν ἐκλυομένων ἐκ τῆς στήλης. Ἐπομένως ὁ ποσοτικὸς προσδιορισμὸς τῶν συστατικῶν βασίζεται ἐπὶ τῆς μεριχέσεως τοῦ μεγέθους τῆς ἀντιστοίχου καμπύλης, εἴτε διὰ μετρήσεως τῆς ἐπιφανείας τῆς, εἴτε τοῦ ὕψους τῆς. Προεκρίναμεν τὴν μέτρησιν τῆς ἐπιφανείας τῶν καμπυλῶν, ἀντὶ τοῦ ὕψους τῶν, διότι τὸ ὕψος τῶν καμπυλῶν ἐπηρεάζεται τόσον ἀπὸ διακυμάνσεις εἰς τὴν θερμοκρασίαν τῆς στήλης, ὅσον καὶ ἀπὸ τὴν ποσότητα τοῦ δείγματος καὶ τὸν βαθμὸν ἀμφικαλύψεως τῶν καμπυλῶν κατὰ τὰ ἄκρα τῶν (<sup>27</sup>, <sup>33</sup>, <sup>69</sup>).

Διὰ τὴν μέτρησιν τῆς ἐπιφανείας ἐκάστης καμπύλης ἐχρησιμοποιήσαμεν, ὡς μᾶλλον ἀπλῆν, ταχεῖαν καὶ ἱκανοποιητικῆς ἀκριβείας, τὴν μέθοδον τὴν προταθεῖσαν ὑπὸ τοῦ Cramer (<sup>24</sup>) καὶ χρησιμοποιουμένην σήμερον εὐρύτατα (<sup>16</sup>, <sup>27</sup>, <sup>67</sup>, <sup>69</sup>, <sup>70</sup>), καθ' ἣν ἡ ὑπὸ τὴν καμπύλην ἐπιφάνεια δίδεται ἐκ τοῦ γινομένου τοῦ ὕψους τῆς καμπύλης ἐπὶ τὸ πλάτος ταύτης ἐκ σημείου κειμένου εἰς τὸ ἥμισυ τοῦ ὕψους.

Συμφώνως πρὸς τὸν Hausdorff (<sup>39</sup>), ἐφ' ὅσον ὡς ἀδρανὲς ἀέριον χρησιμοποιηθῆ τὸ ἥλιον, ἡ διαφορὰ τῆς θερμοκῆς τοῦ ἀγωγιμότητος ἀπὸ αὐτῆν τῶν κοινοτέρων ὀργανικῶν ἐνώσεων εἶναι τόσον μεγάλη, ὥστε νὰ δύναται, ἄνευ σημαντικοῦ λάθους, νὰ θεωρηθῆ ὡς σταθερὰ καὶ συνεπῶς τὸ μέγεθος τῆς ἐπιφανείας ἐκάστης καμπύλης δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ διὰ τὴν ἄμεσον μέτρησιν τῆς ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν συγκεντρώσεως τῶν μορίων τῶν συστατικῶν (ἐκ τῆς σχέσεως τοῦ μεγέθους τῆς ἐπιφανείας μιᾶς ἐκάστης τῶν καμπυλῶν πρὸς τὸ συνολικὸν μέγεθος ὅλων τῶν καμπυλῶν). Νεώτεραι μελέται ἀπέδειξαν ὅτι ἡ ἐπιφάνεια ἐκάστης καμπύλης ἀνταποκρίνεται πληρέστερον πρὸς τὴν κατὰ βάρους συγκέντρωσιν τῶν συστατικῶν (<sup>16</sup>, <sup>27</sup>, <sup>33</sup>, <sup>67</sup>, <sup>86</sup>) ἢ τὸν ὄγκον τούτων (<sup>69</sup>, <sup>70</sup>). Ὁ ἰσχυρισμὸς ὅμως ὅτι ἡ ἐπιφάνεια τῶν καμπυλῶν δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ διὰ τὸν ἄμεσον προσδιορισμὸν τῆς ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν συγκεντρώσεως τῶν μορίων τῶν συστατικῶν ἢ τῆς κατὰ βάρους ἢ ὄγκον συνθέσεως ἑνὸς μίγματος, βασίζεται ἐπὶ τῆς παραδοχῆς ὅτι ὅλα τὰ συστατικὰ τοῦ μίγματος ἔχουν τὴν αὐτὴν περίπου θερμοκῆς ἀγωγιμότητα. Τοῦτο ἰληθεύει, πράγματι, προκειμένου διὰ συστατικὰ ἀνήκοντα εἰς τὴν αὐτὴν χημικὴν ὁμάδα, καὶ μὴ διαφέροντα κατὰ πολὺ ὡς πρὸς τὸ μοριακὸν τῶν βάρους, ὡς ἅπαντα τὰ συστατικὰ τῶν μιγμάτων ἐπὶ τῶν ὁποίων ἠργάσθησαν ἀρχικῶς οἱ

διάφοροι έρευνηταί. Εύρέθη όμως ότι δέν εύσταθῆ προκειμένου περι συστατικῶν ἀνηκόντων εἰς τελείως διαφόρους χημικὰς ομάδας (ἀλκοόλας, κετόνας, ὀξέα, κτλ.), μὲ μεγάλο εύρος διακυμάνσεως ὡς πρὸς τὰ μοριακὰ των βάρη. Εἰς τὰς περιπτώσεις ταύτας καθίσταται ἀδύνατος ὁ άμεσος προσδιορισμὸς τῆς ποσοτικῆς συστάσεως τοῦ μίγματος, ἄνευ τῆς χρήσεως συντελεστῶν διορθώσεως.

Τοῦτο ἀντιμετωπίσαμεν εὐθὺς ὡς ἤρχισαμεν τὴν ἐργασίαν μας ἐπὶ τοῦ ποσοτικοῦ προσδιορισμοῦ τῶν συστατικῶν τῶν αἰθερίων ἐλαίων καὶ κατηυθύναμεν τὴν προσπίθειάν μας πρὸς εὔρεσιν τοῦ πρακτικωτέρου τρόπου συσχετίσεως τῶν ἐκ τῶν χρωματογραφημάτων λαμβανομένων τιμῶν πρὸς τὴν πραγματικὴν ποσοτικὴν σύστασιν τοῦ ἐλαίου.

Πρὸς ἐμπειρικὴν διόρθωσιν τοῦ σφάλματος τοῦ προκύπτοντος ἐκ τῆς διαφόρου θερμοικῆς ἀγωγιμότητος τῶν συστατικῶν, οἱ Browning καὶ Watts<sup>(16)</sup> διατιροῦν τὴν ἔκτασιν ἐκάστης καμπύλης διὰ τῆς θερμοικῆς ἀγωγιμότητος τοῦ συστατικοῦ τὸ ὁποῖον αὕτη ἀντιπροσωπεύει καὶ ἐκ τῶν οὕτω διορθωμένων ἐκτάσεων ὑπολογίζουσι τὴν ἑκατοστιαίαν ἀναλογίαν τῶν συστατικῶν. Τὸ γεγονός όμως ότι δέν ὑφίστανται παρὰ λίαν περιορισμένοι πίνακες θερμοικῆς ἀγωγιμότητος διαφόρων συστατικῶν, μειώνει τὴν πρακτικὴν ἀξίαν τῆς μεθόδου. Εἰς τοὺς πίνακας τούτους ἄλλωστε δέν περιλαμβάνονται τὰ πλεῖστα τῶν συστατικῶν τῶν αἰθερίων ἐλαίων. Ἐτεροι μέθοδοι ὑπολόγισμοῦ προετάθησαν ἐπίσης ὑπὸ τῶν Dimbat, Porter καὶ Stross<sup>(27)</sup>, Rosie καὶ Grob<sup>(28)</sup>, Patton, Lewis καὶ Kaye<sup>(29)</sup>, Percival<sup>(70)</sup>, καὶ Ray<sup>(30)</sup>, εἴτε διὰ τῆς χρήσεως συγκριτικῶν διαγραμμάτων, σχηματιζομένων διὰ τῆς εἰσαγωγῆς εἰς τὴν συσκευὴν ἐπακριβῶς ὑπολογισμένων ποσοτήτων τῶν διαφόρων οὐσιῶν, εἴτε διὰ τῆς χρήσεως διαφόρων σταθερῶν συγκρίσεως (Internal standards).

Τὸ μειονέκτημα τῶν πλείστων τῶν μεθόδων τούτων, πλὴν τῶν περιπτώσεων καθ' ὅς χρησιμοποιοῦνται σταθεραὶ συγκρίσεις, εἶναι ὅτι καθίσταται ἀπαραίτητος ἡ εἰσαγωγή εἰς τὴν συσκευὴν ἐπακριβῶς μετρημένης ποσότητος δείγματος. Τοῦτο δέν εἶναι πάντοτε ἐφικτὸν καὶ ἀπαιτεῖ τὴν χρῆσιν εἰδικοῦ συστήματος εἰσαγωγῆς τοῦ δείγματος. Ἐπιπλέον ὁ ὑπολογισμὸς τῆς σχέσεως τῆς ἐπιφανείας ἐκάστης καμπύλης πρὸς τὴν συνολικὴν ἐπιφάνειαν ὅλων τῶν καμπυλῶν δέν εἶναι εὐκόλος ἐργασία προκειμένου διὰ δείγματα αἰθερίων ἐλαίων μὲ ὑπὲρ τὰ 30 συστατικά, τινὰ τῶν ὁποίων εἰς μικροποσότητας. Ὁ ὑπολογισμὸς τῆς ἐπιφανείας τῶν τελευταίων τούτων εἶναι ἔξαιρετικὰ δύσκολος καὶ οἰδένα σκοπὸν ἐξυπηρετεῖ. Πράγματι, παρ' ὅλον ὅτι τὰ αἰθέρια ἔλαια εἶναι γενικῶς πολύπλοκα μίγματα διαφόρων ὀργανικῶν ἐνώσεων, ὡς τερπενίων, ἀλκοολῶν, κετονῶν, ἐστέρων, κ. ἄ., ἡ ποσοτικὴ των ἀνάλυσις περιορίζεται συνήθως εἰς τὸν προσδιορισμὸν ἐλαχίστων ἐκ τῶν ὡς ἄνω συστατικῶν, ἥτοι ἐκείνων εἰς τὰ ὁποῖα ἀποδίδεται τὸ χαρακτηριστικὸν ἄρωμα τοῦ ἐλαίου.

Ἴνα ἀποφύγωμεν τὰς ἀνωτέρω δυσκολίας ἐπενοήσαμεν τὴν κατωτέρω ἐκτιθεμένην τεχνικὴν, δι' ἧς ἀφ' ἑνὸς μὲν ὁ ποσοτικὸς προσδιορισμὸς τῶν αἰθερίων ἐλαίων καθίσταται ἀνεξάρτητος τῆς ποσότητος τοῦ εἰσαγομένου δείγματος ὡς καὶ

τῆς σημαντικῶς διαφερούσης τιμῆς θερμικῆς ἀγωγιμότητος τῶν διαφόρων συστατικῶν, ἀφ' ἑτέρου δὲ ὁ ὑπολογισμὸς τῆς ποσότητος ἑκάστου τῶν συστατικῶν γίνεται ἀνεξαρτήτως τῶν λοιπῶν.

Οὕτω κατ' ἀρχάς, πρὸς ἐξουδετέρωσιν τοῦ ἐκ τῆς διαφόρου θερμικῆς ἀγωγιμότητος τῶν συστατικῶν σφάλματος, ἡ ἐπιφάνεια ἑκάστου τῶν πρὸς προσδιορισμὸν συστατικῶν διορθοῦται διὰ τοῦ πολλαπλασιασμοῦ της ἐπὶ ἓνα συντελεστήν διορθώσεως, ὅστις εἶναι διάφορος δι' ἕκαστον τῶν συστατικῶν. Ἐν συνεχείᾳ, ἡ ἐπὶ τοῖς ἑκατὸν περιεκτικότης ἑκάστου τῶν συστατικῶν εἰς τὸ ἔλαιον εὐρίσκεται διὰ συγκρίσεως τῶν, κατὰ τὰ ὡς ἄνω, διορθωμένων ἐπιφανειῶν πρὸς τὴν ἐπιφάνειαν μιᾶς οὐσίας χρησιμευούσης ὡς σταθερὰ συγκρίσεως. Ὡς ἐκ τούτου δὲν εἶναι ἀπαραίτητον ὅπως γνωρίζωμεν τὸν ἀκριβῆ ὄγκον ἢ βάρους τοῦ δείγματος τοῦ ἐνιεμένου εἰς τὴν συσκευὴν, δεδομένου ὅτι ἡ σχέση τῆς ἐπιφανείας τῶν συστατικῶν πρὸς τὴν ἐπιφάνειαν τῆς σταθερᾶς συγκρίσεως εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς ποσότητος τοῦ δείγματος.

#### ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΗ ΤΕΧΝΙΚΗ ΔΙΑ ΤΟΝ ΠΟΣΟΤΙΚΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΝ ΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΤΩΝ ΑΙΘΕΡΙΩΝ ΕΛΑΙΩΝ

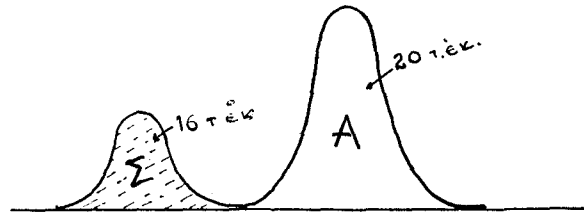
Προκειμένου ὅπως προσδιορίσωμεν τὴν ἑκατοστιαίαν ἀναλογίαν ἀριθμοῦ συστατικῶν ἐντὸς δείγματος αἰθερίου ἐλαίου, παρασκευάζομεν κατ' ἀρχάς μίγματα ἐνὸς ἑκάστου τῶν συστατικῶν τούτων καὶ ἴσων ποσοτήτων τῆς οὐσίας ἣν ἔχομεν ἐπιλέξει ὡς σταθερὰν συγκρίσεως (Σ). Ἐκ τῶν προκύπτόντων χρωματογραφημάτων ἐξάγεται ὁ συντελεστής διορθώσεως (F) δι' ἕκαστον τῶν συστατικῶν, δι' ὑπολογισμοῦ τῆς σχέσεως τῆς ἐπιφανείας τῆς σταθερᾶς συγκρίσεως (Σ) πρὸς τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ συστατικοῦ.

Ἀκολουθῶς, εἰς γνωστὴν ποσότητα τοῦ πρὸς ἀνάλυσιν δείγματος αἰθερίου ἐλαίου, προσθέτομεν μίαν ἐπακριβῶς ζυγισμένην ποσότητα τῆς σταθερᾶς συγκρίσεως (Σ). Ἐκ τοῦ μίγματος τούτου ἐνίομεν εἰς τὴν συσκευὴν μίαν ἀδιαφόρου μεγέθους ποσότητα, καὶ ἐκ τοῦ προκύπτοντος χρωματογραφήματος ὑπολογίζομεν τὴν ἐπιφάνειαν ἑκάστου τῶν πρὸς προσδιορισμὸν συστατικῶν τοῦ ἐλαίου καὶ τῆς σταθερᾶς συγκρίσεως.

Τὴν οὕτω ὑπολογισθεῖσαν ἐπιφάνειαν τῶν συστατικῶν διορθοῦμεν διὰ τοῦ πολλαπλασιασμοῦ της ἐπὶ τὸν ἀντίστοιχον συντελεστήν διορθώσεως. Ἡ σχέση τῶν διορθωμένων ἐπιφανειῶν τῶν συστατικῶν πρὸς τὴν ἐπιφάνειαν τῆς σταθερᾶς συγκρίσεως, δίδει τὴν ἑκατοστιαίαν ἀναλογίαν τῶν συστατικῶν εἰς τὸ ἔλαιον.

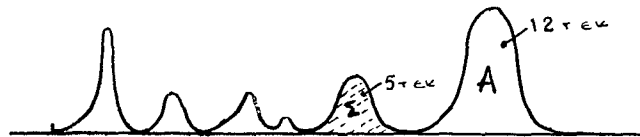
Πρὸς πλήρη ἐπεξήγησιν τῆς μεθόδου παραθέτομεν τὸ κάτωθι παράδειγμα προσδιορισμοῦ τῆς ἑκατοστιαίας ἀναλογίας τοῦ συστατικοῦ Α ἐντὸς δείγματος αἰθερίου ἐλαίου. Κατ' ἀρχάς μία προσεκτικῶς ζυγισμένη ποσότης χημικῶς καθαρᾶς οὐσίας ἀντιστοιχούσης πρὸς τὸ συστατικὸν Α ἀναμιγνύεται μὲ ἴσην ποσότητα τῆς ὡς σταθερὰ συγκρίσεως ἐπιλεγείσης οὐσίας Σ. Διάφοροι ποσότητες τοῦ μίγματος (χωρὶς νὰ εἶναι ἀνάγκη νὰ εἶναι ἐπακριβῶς γνωσταί) εἰσάγονται εἰς τὴν συσκευὴν καὶ ἐπὶ τῶν προκύπτόντων χρωματογραφημάτων ὑπολογίζεται ἡ σχέση τῆς ἐπιφανείας τοῦ Σ πρὸς τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ Α, π.χ.  $16/20 = 0,8$ . Ἡ τιμὴ

αὕτη ἀντιπροσωπεύει τὸν συντελεστὴν διορθώσεως F διὰ τὸ συστατικὸν A. Ἀκο-  
 λούθως μία ἐπακριβῶς ζυγισμένη ποσότης τῆς σταθερᾶς συγκρίσεως προστίθεται εἰς  
 γνωστὴν ποσότητα τοῦ δείγματος τοῦ αἰθερίου ἐλαίου, ἔστω εἰς ἀναλογία 10%  
 τοῦ ὅλικοῦ μίγματος. Ποσό-  
 της τοῦ μίγματος τούτου εἰσ-  
 ἀγεται εἰς τὴν συσκευὴν καὶ  
 ἐκ τοῦ προκύπτοντος χρωμα-  
 τογραφήματος ὑπολογίζεται ἡ  
 σχέσις τῆς ἐπιφανείας τοῦ συ-  
 στατικοῦ A, μετὰ τὸν πολ-  
 λαπλασιασμόν της ἐπὶ τὸν



συντελεστὴν διορθώσεως F, πρὸς τὴν ἐπιφάνειαν τοῦ Σ, π.χ.  $\frac{12 \times 0,8}{5}$ . Ἐκ τοῦ  
 γεγονότος ὅμως ὅτι ἡ ἐπιφάνεια τῆς σταθερᾶς συγκρίσεως, ἥτοι τὰ 5 τ. ἐκ., ἀντι-  
 προσωπεύουν περιεκτικότητα 10% τῆς οὐσίας ταύτης εἰς τὸ ὅλον μίγμα, ἔπεται  
 ὅτι ἡ ἑκατοστιαία περιεκτικότης τοῦ A εἰς τὸ μίγμα εἶναι  $\frac{12 \times 0,8 \times 10}{5} = 19,2\%$

Ἐπομένως ἡ ἑκατοστι-  
 αία περιεκτικότης τοῦ  
 A εἰς τὸ ἔλαιον θὰ εἶναι  
 $19,2 \times \frac{10}{9} = 21,3\%$ ,



δεδομένου ὅτι τὸ ἔλαιον  
 ἀντιπροσωπεύει τὰ 90% τοῦ μίγματος.

Οἱ ἀνωτέρω ὑπολογισμοὶ δύνανται νὰ ἐμφανισθοῦν ὑπὸ τὸν ἑξῆς τύπον :

$$\% \text{ περιεκτικότης } A = \frac{\epsilon \times F \times \psi \times 100}{\epsilon_1 \times \psi_1}$$

- ἐνθα  $\epsilon$  = ἡ ὑπὸ τὴν καμπύλην τοῦ A ἐπιφάνεια
- $\epsilon_1$  = ἡ ὑπὸ τὴν καμπύλην τῆς σταθερᾶς συγκρίσεως ἐπιφάνεια
- F = συντελεστὴς διορθώσεως τοῦ A
- $\psi$  = % περιεκτικότης τῆς σταθερᾶς συγκρίσεως εἰς τὸ ὅλον μίγμα
- $\psi_1$  = % περιεκτικότης τοῦ ἐλαίου εἰς τὸ ὅλον μίγμα

Οἱ συντελεσταὶ διορθώσεως διὰ τὰ διάφορα συστατικὰ ἐνὸς ἐλαίου, ὡς εἶναι  
 φυσικόν, ὑπολογίζονται ἄ.ταξ καὶ χρησιμοποιοῦνται εἶτα εἰς ὅλας τὰς μετέπειτα  
 ἀναλύσεις τῶν αὐτοῦ τύπου αἰθερίων ἐλαίων, ἀρκεῖ νὰ διατηρηθοῦν σταθεραὶ αἱ  
 συνθῆκαι λειτουργίας τῆς συσκευῆς.

#### ΕΚΛΟΓΗ «ΣΤΑΘΕΡΑΣ ΣΥΓΚΡΙΣΕΩΣ» ΔΙΑ ΤΟ ΑΙΘΕΡΙΟΝ ΕΛΑΙΟΝ ΜΙΝΘΗΣ

Κατὰ τὴν ἐκλογὴν τῆς μᾶλλον καταλλήλου οὐσίας ἵνα χρησιμοποιήσωμεν  
 ταύτην ὡς σταθερὰν συγκρίσεως διὰ τὸ αἰθέριον ἔλαιον μίνθης ἐλάβομεν ὑπ' ὄψιν

μας ὅτι αὕτη ὀφείλει : 1) νὰ εἶναι χημικῶς καθαρὰ, 2) νὰ μὴ παρουσιάξῃ ἀντιδράσεις μὲ τὰ συστατικὰ τοῦ ἐλαίου, καὶ 3) νὰ δίδῃ συμμετρικὴν καμπύλην, μὴ ὑπερχαλύπτουσαν τὰς καμπύλας τῶν συστατικῶν τοῦ ἐλαίου, κατὰ προτίμησιν δὲ ἐμφανιζομένην εἰς σημεῖον κείμειον εἰς τὸ μέσον περιόπου τοῦ χρωματογραφήματος.

Προκειμένου διὰ τὸ αἰθέριον ἔλαιον μίνθης ἐπιδιώκομεν ὅπως ἡ καμπύλη τῆς σταθερᾶς συγκρίσεως εὐρίσκειται ὅσον τὸ δυνατὸν πλησιέστερον πρὸς τὰς καμπύλας τῆς μινθόλης, μινθόνης καὶ ὀξικοῦ μινθυλεστεροῦ (δεδομένου ὅτι ἐπὶ τοῦ προσδιορισμοῦ τῶν τριῶν τούτων συστατικῶν περιορίζεται ἡ ποσοτικὴ ἀνάλυσις τοῦ ἐλαίου), καὶ κατὰ προτίμησιν εἰς τὸν κενὸν χώρον τοῦ χρωματογραφήματος, μεταξὺ τῶν καμπυλῶν λιμονενίου — κινεόλης καὶ μινθοφουρανίου. Τὸ γεγονός ὅτι τὰ συστατικὰ τοῦ ἐλαίου ἐμφανίζονται εἰς τὸ χρωματογράφημα περιόπου κατὰ τὴν σειρὰν τοῦ σημείου ζέσεως τούτων, ὑποβάλλει τὴν ἰδέαν τῆς ἀναζητήσεως οὐσίας μὲ σημεῖον ζέσεως  $180^{\circ} - 200^{\circ}$  C. Ἐν τούτοις ἡ διάφορος ἔλξις τῶν οὐσιῶν ἀπὸ τὸ ὑλικὸν τῆς στήλης χρωματογραφίας ἐπηρεάζει τὸν χρόνον συγκρατήσεως τούτων καὶ καθιστᾷ τὴν ὅλην ἐργασίαν πλέον πολὺπλοκον τῆς ἀπλῆς ἐπιλογῆς των βάσει τοῦ σημείου ζέσεώς των. Συνεπῶς τὴν τελικὴν ἐπιλογὴν τῆς καταλλήλου σταθερᾶς συγκρίσεως ἐβασίσαμεν ἐπὶ τῆς πειραματικῆς δοκιμῆς μεγάλου ἀριθμοῦ χημικῶς καθαρῶν οὐσιῶν καὶ ἐλέγχου τοῦ χρόνου συγκρατήσεως τούτων καὶ τῶν χαρακτηριστικῶν τῶν καμπυλῶν των. Ἐξ ὅλων τῶν οὐσιῶν ὡς ἐδοκιμάσαμεν τελικῶς ἐπελέξαμεν τὸ **δουρολόιον** (durene), ἥτοι συμμετρικὸν τετραμεθυλοβενζόλιον, ὡς πληροῦν ὅλους τοὺς προαναφερθέντας ὅρους πρὸς χρησιμοποίησίν του ὡς σταθερᾶς συγκρίσεως διὰ τὴν ποσοτικὴν ἀνάλυσιν τοῦ αἰθερίου ἐλαίου μίνθης.

Λεπτομερέστερον, ἡ σειρὰ τῶν ἐργασιῶν ἦν ἠκολουθήσαμεν διὰ τὴν ἀνεύρεσιν τῆς μᾶλλον καταλλήλου σταθερᾶς συγκρίσεως καὶ αἱ παρουσιασθεῖσαι δυσκολίαι ἔχουν ὡς ἐξῆς : Ἐκ τῶν διαφόρων οὐσιῶν αἵτινες συνιστῶνται ὑπὸ τῆς εἰδικῆς ἐπιτροπῆς τοῦ Διεθνοῦς Συνεδρίου Χρωματογραφίας Ἀφριώδους Φάσεως, τοῦ λαβόντος χώραν ἐν ἔτει 1956 εἰς τὸ Λονδῖνον<sup>(26)</sup>, πρὸς χρῆσιν ὡς σταθερῶν συγκρίσεως, οὐδεμία παρουσίαζεν ἐνδιαφέρον δι' ἡμᾶς λόγῳ τοῦ χαμηλοῦ των σημείου ζέσεως, πλὴν τῆς **κυκλοεξανόλης** (cyclohexanol, σ.ζ. 160,1). Αὕτη δοκιμασθεῖσα ἀπεκλείσθη διότι παρουσίαζεν λίαν μικρὸν χρόνον συγκρατήσεως, ὑπὸ τὰς ἡμετέρας πειραματικὰς συνθήκας, καὶ ὡς ἐκ τούτου ἡ καμπύλη τῆς ἐνεφανίζετο εἰς τὴν ἀρχὴν τοῦ χρωματογραφήματος συγχεομένη μετὰ τῶν χαμηλοῦ σημείου ζέσεως συστατικῶν τοῦ ἐλαίου. Τὸ γεγονός τοῦτο μᾶς ὠδήγησεν εἰς τὴν δοκιμὴν ἀλκοολῶν μὲ ὑψηλότερον σημεῖον ζέσεως. Ἐκ τούτων ἡ κανονικὴ **ἐννεανυλικὴ ἀλκοόλη** (normal nonyl alcohol, σ.ζ. 213,5) ἔδιδεν καμπύλην εἰς τὴν περιοχὴν μινθόνης - μινθόλης, συγχεομένην μετὰ τούτων, καὶ μᾶς ὠδήγησεν εἰς τὴν δοκιμὴν τῆς **ὀκτυλικῆς ἀλκοόλης** (n-octyl alcohol, σ.ζ. 194-195), ἥτις πράγματι μᾶς ἔδιδεν καμπύλην εἰς τὴν ἐπιθυμητὴν περιοχὴν τοῦ χρωματογραφήματος, μὴ συγχεομένην μὲ τὰς καμπύλας τῶν συστατικῶν τοῦ ἐλαίου. Δυστυχῶς ἡ ὑπὸ τῆς ὀκτυλικῆς ἀλκοόλης παρεχομένη καμπύλη, ὡς ἄλλωστε καὶ τῶν

ἄλλων δοκιμασθέντων ἀλκοολῶν ἐπὶ τῆς στήλης τοῦ φθαλικοῦ δι-ισοδεκυλίου, δὲν ἦτο συμμετρικὴ καὶ θὰ καθίστα δύσκολον τὴν ἀκριβῆ μέτροσιν τῆς ἐπιφανείας τῆς, μειώνουσα οὕτω τὴν ἀκριβείαν τῶν ποσοτικῶν προσδιορισμῶν.

Στραφέντες πρὸς τὰς φαινόλας διεπιστώσαμεν ὅτι τόσον ἡ *ὀρθο-κρεσόλη* (ο cresol, σ.ζ. 191,5), ὅσον καὶ ἡ *ὀρθο-βρωμοφαινόλη* (ο-bromophenol, σ. ζ. 194-195), συνεκρατοῦντο ἰσχυρῶς ὑπὸ τοῦ ὑλικοῦ τῆς στήλης, δίδουσαι καμπύλας λίαν ὀψίμως εἰς τὸ χρωματογράφημα, ἐνῶ ἡ *φαινόλη* (phenol, σ.ζ. 181.4) ἔδιδεν καμπύλην λίαν πλησίον τῆς καμπύλης τῆς μινθόλης, συγχεομένην μετὰ ταύτης, ὥστε νὰ καθίσταται ἀδύνατος ἡ χρησιμοποίησίς τῆς. Ἡ δοκιμὴ διαφόρων αἰθέρων καὶ ἐστέρων, ὡς τοῦ *ἀμυλαιθέρος* (n-amyli ether, σ.ζ. 190) καὶ τοῦ *βουτυρικοῦ ἀμυλλίου* (n-amyli-n-boutyrate, σ.ζ. 186,4), κατέδειξαν ὅτι δὲν ἦσαν ἀρκούντως καθαροὶ διὰ χρωματογραφικὴν χρῆσιν.

Διερευνήσαντες εἶτα τὴν δυνατότητα χρησιμοποίησεως ἀρωματικῶν ὑδρογονανθράκων, διεπιστώσαμεν ὅτι οἱτοι πλεονεκτοῦν ἔναντι ὅλων τῶν ἄλλων δοκιμασθέντων οὐσιῶν, διότι δίδουν συμμετρικὰς καμπύλας εἰς τὴν στήλην τοῦ φθαλικοῦ δι-ισοδεκυλίου. Ἡ *τετραλίγη* (1, 2, 3, 4 - tetrahydronaphthalene, σ.ζ. 206), ἣτις ἐδοκιμάσθη κατ' ἀρχάς, ἐνεφάνιζεν περίπου τὸν αὐτὸν χρόνον συγκρατήσεως μετὰ τὴν μινθόλην καὶ ὡς ἐκ τούτου δὲν ἦτο δυνατόν νὰ χρησιμοποιηθῆ. Ἡ *δεκαλίγη* (decahydronaphthalene, σ.ζ. 206), ἣτις ἐδοκιμάσθη ἐν συνεχείᾳ, ἀπεδείχθη μίγμα τῆς trans (σ.ζ. 185) καὶ cis (σ.ζ. 194) μορφῆς, διαχωριζομένων σαφῶς ὑπὸ τὰς ἡμετέρας πειραματικὰς συνθήκας. Ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι ἡ cis μορφή παρουσίαζεν τὸν ἐπιθυμητὸν χρόνον συγκρατήσεως ὠδηγήθημεν εἰς τὴν ἀναζήτησιν ἐνὸς ἀρωματικοῦ ὑδρογονάνθρακος μετὰ παραλήσιον σημεῖον ζέσεως. Οὕτω τελικῶς εἴραμεν ὅτι τὸ *δουρόλιον* (1, 2, 4, 5 — tetramethyl benzene, σ.ζ. 195) πληροῖ ἀπάσας τὰς προϋποθέσεις ἵνα χρησιμεύσῃ ὡς σταθερὰ συγκρίσιμος διὰ τοὺς ποσοτικὸς προσδιορισμοὺς ἐπὶ τοῦ αἰθερίου ἐλαίου μίνθης. Τοῦτο ἀφ' ἐνὸς μὲν δίδει συμμετρικωτάτην καμπύλην, ἣς ἡ ἐπιφάνεια δύναται νὰ μετρηθῆ εὐχερῶς μετὰ μεγάλης ἀκριβείας, ἀφ' ἑτέρου δὲ παρουσιάζει τὸν ἐπιθυμητὸν χρόνον συγκρατήσεως οὕτως ὥστε ἡ καμπύλη του νὰ ἐμφανίζεται εἰς τὸν κενὸν χῶρον τοῦ χρωματογραφήματος, πλησίον τῆς καμπύλης τοῦ μινθοφουραίου, σαφῶς διαχωριζομένης ἀπὸ τὰς καμπύλας τῶν συστατικῶν τοῦ ἐλαίου.

#### ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΙΣ ΣΥΝΘΕΤΙΚΟΥ ΜΙΓΜΑΤΟΣ ΜΙΝΘΟΛΗΣ, ΜΙΝΘΟΝΗΣ ΚΑΙ ΟΞΙΚΟΥ ΜΙΝΘΥΛΕΣΤΕΡΟΣ

Πρὸς δοκιμὴν τῆς ἀκριβείας τῆς ὑφ' ἡμῶν προτεινομένης μεθόδου ποσοτικοῦ προσδιορισμοῦ τῶν αἰθερίων ἐλαίων ἐχρησιμοποίησαμεν γνωστῆς συνθέσεως συνθετικὰ μίγματα ἐκ μινθόλης, μινθόνης καὶ ὀξεικοῦ μινθυλεστερος, ἥτοι τῶν κυρίων συστατικῶν τοῦ αἰθερίου ἐλαίου μίνθης. Ἡ πραγματικὴ σύστασις τῶν μιγμάτων καὶ αἱ τιμαὶ αἵτινες ἐλήφθησαν ἐκ τῆς ἀναλύσεώς των διὰ τῆς χρωματογραφίας ἀεριώδους φάσεως (μετὰ χρῆσιν τοῦ δουρολίου ὡς σταθερᾶς συγκρίσεως), ἐμφαίνονται εἰς τὸν πίνακα 9.

Ἐκ τῶν δεδομένων τοῦ πίνακος καθίσταται φανερόν ὅτι τὸ πειραματικόν



σφάλμα τῆς ἐκτιμήσεως τῆς συστάσεως τῶν μιγμάτων διὰ τῆς ὑφ' ἡμῶν προτεινομένης μεθόδου δὲν ὑπερβαίνει, πλὴν μιᾶς περιπτώσεως ἔνθα παρεμβαίνουν εἰδικοὶ λόγοι, τὸ 0,5%. Εἰς τὸ πειραματικὸν τοῦτο σφάλμα περιλαμβάνονται σφάλματα προκύπτοντα ἐκ τῆς ἐλαφροῦς μεταπτώσεως τῆς θερμοκρασίας τῆς στήλης κατὰ τὴν διάρκειαν τῶν ἀναλύσεων, πιθανὰ σφάλματα κατὰ τὴν μέτρησιν τῆς ὑπὸ τὰς καμ εὐλας ἐπιφανείας, καὶ σφάλματα ἀκριβείας τῶν ζυγίσεων. Τὸ σχετικῶς ὑψηλὸν πειραματικὸν σφάλμα κατὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῆς ἑκατοστιαίας ἀναλογίας τῆς μινθόνης καὶ ἰδίως τοῦ μινθυλεστέρος εἰς τὸ 1ον μίγμα, ὠφείλετο εἰς τὸ γεγονός ὅτι αἱ χρησιμοποιηθεῖσαι χημικῶς καθαραὶ οὐσίαι δὲν ἦσαν ἀρκούντως καθαραὶ διὰ τὴν χρωματογραφικὴν ἀνάλυσιν. Τοῦτο καθίστατο φανερόν ἐκ

**Πίναξ 9.—Ποσοτικὴ ἀνάλυσις συνθετικοῦ μίγματος μινθόλης, μινθόνης καὶ δξικοῦ μινθυλεστέρος.**

	Σύστασις μίγματος <sup>1</sup> %	Προσδιορισμὸς διὰ τῆς χρωματο- γραφίας ἀερίωδου φάσεως <sup>2</sup> %	Ἀπόκλισις ἐκ τῆς πραγματικῆς συστάσεως
<b>Μίγμα Νο. 1</b>			
Μινθόλη	45,10	44,81	—0,29
Μινθόνη	38,00	37,62	— 0,38
᾽Οξικὸς μινθυλεστήρ	16,90	15,34	—1,56
<b>Μίγμα Νο. 2</b>			
Μινθόλη	46,42	46,33	—0,09
Μινθόνη <sup>3</sup>	36,66	36,59	— 0,07
᾽Οξικὸς μινθυλεστήρ <sup>4</sup>	16,92	17,25	+0,33

1. Κατὰ βάρος.

2 Μέσος ὄρος τριῶν ἀναλύσεων.

3. Καθωρισθεῖσα διὰ χρωματογραφίας ἐπὶ στήλης πυριτικοῦ ὀξέος.

4 Παρασκευασθεῖς δι' ἀκετυλιώσεως καθαρᾶς μινθόλης.

τοῦ γεγονότος ὅτι ὅταν αἱ οὐσίαι αὗται ἤνιοντο μόναι εἰς τὴν συσκευὴν δὲν ἔδιδον μίαν μόνην καμπύλην ἀλλὰ καὶ ἄλλας μικροτέρας, ἐνδεικτικὰς τῆς μὴ ἀπολύτου καθαρότητός των. Ὡς ἐκ τούτου προέβημεν εἰς τὸν καθαρισμὸν τῆς μινθόνης, διὰ χρωματογραφίας ἐπὶ στήλης πυριτικοῦ ὀξέος, καὶ τὴν παρασκευὴν δξικοῦ μινθυλεστέρος δι' ἀκετυλιώσεως καθαρᾶς μινθόλης. Ἡ χρησιμοποίησις μεγαλύτερας καθαρότητος οὐσιῶν κατὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ 2ου μίγματος καὶ τὸν ὑπολογισμὸν τῶν συντελεστικῶν διορθώσεως, εἶχεν ὡς ἀποτέλεσμα τὸν κατὰ πολὺ

υποβιβασμόν τοῦ πειραματικοῦ σφάλματος. Οὕτω κατέστη δυνατὸς ὁ προσδιορισμὸς τῆς ἑκατοστιαίας συνθέσεως τοῦ μίγματος μὲ προσέγγισιν 0,09 διὰ τὴν μινθόλην, 0,07 διὰ τὴν μινθόνην, καὶ 0,33 διὰ τὸν ὀξικὸν μινθυλεστέρα. Ἡ ἐπιτευχθεῖσα ἀκρίβεια δύναται νὰ θεωρηθῇ ὡς πλέον ἢ ἱκανοποιητικὴ. Πράγματι, ὡς ἀναφέρει ὁ Baldinger (7), εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῆς ὀλικῆς μινθόλης διὰ τῆς χημικῆς μεθόδου διεπιστώθη πειραματικὸν σφάλμα μέχρι 1%. Εἰδικῶς διὰ τὸν ὀξικὸν μινθυλεστέρα ἢ μᾶλλον πεπλατυσμένη καμπύλη ἣτις παρήχθη ὑπὸ τῆς ἡμετέρας πειραματικῆς συνθήκας, ἠῦξανε τὰς πιθανότητας σφάλματος κατὰ τὸν ὑπολογισμόν τῆς ὑπὸ τὴν καμπύλην ἐπιφανείας.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω ἀποτελεσμάτων ἐξάγεται τὸ λογικὸν συμπέρασμα ὅτι ἡ ὑφ' ἡμῶν προτεινομένη μέθοδος δύναται νὰ ἐφαρμοσθῇ διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν ὡς ἄνω συστατικῶν καὶ εἰς τὸ φυσικὸν αἰθέριον ἔλαιον μίνθης μετὰ τῆς αὐτῆς ἀκριβείας.

### ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΙΣ ΑΙΘΕΡΙΟΥ ΕΛΑΙΟΥ ΜΙΝΘΗΣ

Δείγματα αἰθερίων ἐλαίων μίνθης ἀνελύθησαν ὑφ' ἡμῶν τόσον διὰ τῶν καθιερωμένων μεθόδων χημικῆς ἀναλύσεως, ὅσον καὶ διὰ τῆς προτεινομένης μεθόδου χρωματογραφίας ἀεριώδους φάσεως. Ἐπίσης δείγματα αἰθερίων ἐλαίων μίνθης, ὧν ἡ χημικὴ ἀνάλυσις διενεργήθη ὑπὸ τοῦ χημικοῦ ἐργαστηρίου τοῦ οἴκου WM. Lemay, ὑπεβλήθησαν εἰς ἀνάλυσιν διὰ τῆς χρωματογραφίας ἀεριώδους φάσεως. Τὰ ἀποτελέσματα ἐκτίθενται εἰς τὸν πίνακα 10.

Ἡ χημικὴ ἀνάλυσις τοῦ αἰθερίου ἐλαίου μίνθης, ὡς αὕτη καθορίζεται ὑπὸ τῆς ἀμερικανικῆς φαρμακοποιίας (14η ἔκδοσις, σελ. 443-44), περιλαμβάνει τὸν προσδιορισμὸν τῶν εἰς τὸ ἔλαιον ἐστέρων, ἐκφραζομένων ὡς ὀξικὸς μινθυλεστήρ, ὡς καὶ τῆς ὀλικῆς μινθόλης (ἐλευθέρας καὶ ἠνωμένης ὑπὸ μορφὴν ἐστέρων). Κατὰ τὴν χημικὴν ἀνάλυσιν τῶν δειγμάτων ὑπὸ τοῦ οἴκου WM. Lemay ἠκολουθήθησαν αἱ ὑπὸ τῆς ἀμερικανικῆς φαρμακοποιίας καθοριζόμεναι ἐπίσημοι μέθοδοι. Στοιχεῖα ποσοτικοῦ προσδιορισμοῦ τῆς μινθόνης δὲν παρεσχέθησαν, διότι δὲν ἀναφέρεται μέθοδος προσδιορισμοῦ τῆς εἰς τὴν ἀμερικανικὴν φαρμακοποιίαν. Εἰς τὰς ὑφ' ἡμῶν ἐκτελεσθείσας χημικὰς ἀναλύσεις, διὰ μὲν τὴν ὀλικὴν μινθόλην καὶ τοὺς ἐστέρας ἠκολουθήσαμεν τὰς μεθόδους τῆς ἀμερικανικῆς φαρμακοποιίας, ὡς ἐτροποποιήθησαν ὑπὸ τοῦ Baldinger (7) κατὰ τὸ ποσὸν τοῦ δείγματος καὶ τῶν ἀντιδραστηρίων, ἵνα καθίσταται δυνατὴ ἡ ἐκτέλεσις τριπλῆς ἐπαναλήψεως δι' ἕκαστον προσδιορισμὸν, διὰ δὲ τὴν μινθόνην, τὴν μέθοδον τῆς ὑδροχλωρικῆς ὑδροξυλαμίνης, ὡς περιγράφεται ὑπὸ τοῦ Baldinger (7).

Ἐκ τῶν δεδομένων τοῦ πίνακος 10 καθίσταται φανερόν ὅτι ὑφίστανται σημαντικαὶ διαφοραὶ εἰς τὸν ποσοτικὸν προσδιορισμὸν τῶν κυρίων συστατικῶν τοῦ αἰθερίου ἐλαίου μίνθης διὰ χημικῶν μεθόδων καὶ διὰ τῆς χρωματογραφίας ἀεριώδους φάσεως.

Κατὰ τὸν διὰ τῆς χρωματογραφίας ἀεριώδους φάσεως προσδιορισμὸν τῆς περιεκτικότητος τοῦ ἐλαίου εἰς ὀξικὸν μινθυλεστέρα, αἱ παρῆχόμενα τιμὰ εἶναι σταθερῶς μικρότερα τῶν τιμῶν τοῦ χημικοῦ προσδιορισμοῦ. Τοῦτο δέον νὰ

ἀποδοθῆ εἰς τὸ ὅτι διὰ τῆς χημικῆς ἀναλύσεως προσδιορίζονται ἅπαντες οἱ εἰς τὸ ἔλαιον ἐστέρες, ἐκφραζόμενοι ὡς ὀξικός μινθυλεστήρ, καὶ οὐχὶ ὁ ὀξικός μινθυλεστήρ αὐτὸς καθ' ἑαυτόν. Ὡς ἐκ τοῦ πίνακος 3 (σελ. 40) ἐμφαίνεται, ἄλλοι ἐστέρες, πλὴν τοῦ ὀξικοῦ μινθυλεστέρος, ὑφίσταμενοι εἰς τὸ αἰθέριον ἔλαιον τῆς μίνθης, εἶναι οἱ ἑξῆς: Ἰσοβαλεριανικὸς μινθυλεστήρ, μινθυλεστήρ ἑνὸς ὀξέος  $C_8H_{12}O_2$ , ἔστηρ ἑνὸς μὴ κεκορεσμένου ὀκτυλικοῦ ὀξέος, καὶ μία λακτόνη  $C_{10}H_{16}O_2$ , εἰς τὸν συνυπολογισμὸν τῶν ὁποίων δυνατὸν νὰ ὀρεῖται ἡ ἠδύνημένη τιμὴ τοῦ διὰ τῆς χημικῆς μεθόδου προσδιορισμοῦ τῶν ὀλικῶν ἐστέρων.

Αἱ διὰ τῆς χρωματογραφίας ἀερίωδους φάσεως προσδιοριζόμεναι τιμαὶ τῆς εἰς τὸ ἔλαιον περιεχομένης μινθόνης, δὲν ἀφίστανται οὐσιαστικῶς τῶν τιμῶν τῶν διδομένων ὑπὸ τῆς χημικῆς ἀναλύσεως. Ἀντιθέτως, ἡ διὰ τῆς χρωματογραφίας ἀερίωδους φάσεως προσδιοριζομένη περιεκτικότης τῆς μινθόλης εἰς τὸ αἰθέριον ἔλαιον μίνθης, εἶναι οὐσιωδῶς μικροτέρα τῆς προσδιοριζομένης διὰ τῆς χημικῆς ἀναλύσεως. Κατὰ τὴν χημικὴν ἀνάλυσιν προσδιορίζεται ἡ ὀλικὴ μινθόλη, ἢτοι τόσον ἡ ἐλευθέρα ὅσον καὶ ἡ ἠνωμένη ὑπὸ μορφὴν ἐστέρων. Ἴνα λοιπὸν συγκρίνωμεν τὰ ἀποτελέσματα τῆς χημικῆς ἀναλύσεως πρὸς τὰ τῆς χρωματογραφίας ἀε-

**Πίναξ 10.—Ποσοτικὴ ἀνάλυσις αἰθερίων ἐλαίων μίνθης διὰ χημικῶν μεθόδων καὶ διὰ χρωματογραφίας ἀερίωδους φάσεως.**

Αὔξων ἀριθμὸς δειγματος	Χημικὴ ἀνάλυσις <sup>1</sup>			Ἀνάλυσις διὰ χρωματογραφίας ἀερίωδους φάσεως		
	Ὀλικὴ μινθόλη <sup>2</sup> %	Μινθόνη %	Ἐστέρες (ἐκπεφρασμένοι ὡς ὀξικός μινθυλεστήρ) %	Μινθόλη <sup>3</sup> %	Μινθόνη <sup>3</sup> %	Ὀξικός μινθυλεστήρ <sup>3</sup> %
1	51,70	28,70	6,69	41,89	29,28	5,10
2	56,70	17,18	9,63	46,61	17,06	8,12
3	53,76	29,11	7,50	43,09	29,57	5,88
4	50,78	32,37	5,79	41,53	32,70	4,36
5	53,80	22,52	8,10	43,31	21,95	6,49
6	57,10	21,63	8,54	47,54	21,76	7,39
7	50,44	—	6,90	41,47	29,70	5,95
8	42,48	—	4,02	34,73	40,30	3,20
9	54,88	—	7,01	45,58	29,26	5,96

1. Ἡ χημικὴ ἀνάλυσις τῶν ὑπ' αὐξοντα ἀριθμὸν 1 ἕως 6 δειγμάτων, διενεργήθη ὑπ' ἡμῶν, τῶν δὲ ὑπ' αὐξοντα ἀριθμὸν 7 ἕως 9, διενεργήθη ὑπὸ τοῦ χημικοῦ ἐργαστηρίου τοῦ οἴκου WM. Lemay.

2. Ἐλευθέρῃ καὶ ἠνωμένῃ ὑπὸ μορφὴν ἐστέρων.

3. Μέσος ὄρος τριῶν ἐπαναλήψεων.

ριώδους φάσεως, θὰ πρέπει νὰ ἐκφράσωμεν τὰ δεδομένα τῆς χημικῆς ἀναλύσεως εἰς ἐλευθέραν μινθόλην, δι' ἀφαιρέσεως ἐκ τῆς ὀλικῆς μινθόλης τῆς ὑπὸ μορφὴν ἐστέρων ἠνωμένης  $\left( \% \text{ ἐστέρες} \times \frac{156}{198} \right)$ . Τὰ ἀποτελέσματα ἐκτίθενται εἰς τὸν πίνακα 11.

Ἐκ τῶν δεδομένων τοῦ πίνακος 11 καθίσταται φανερόν ὅτι ἡ τιμὴ τῆς ἐλευθέρου μινθόλης ἢ παρεχομένη ὑπὸ τῆς χημικῆς ἀναλύσεως, εἶναι σταθερῶς μεγαλύτερα, κατὰ 3 ἕως 5 ἑκατοστιαίας μονάδας, τῆς προσδιοριζομένης διὰ τῆς χρωματογραφίας ἀεριώδους φάσεως. Ἡ διαφορὰ αὕτη θὰ ἦτο ἔτι μεγαλύτερα εἴαν, κατὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῆς ὑπὸ μορφὴν ἐστέρων ἠνωμένης μινθόλης ἐκ τῶν δεδομένων τῆς χημικῆς ἀναλύσεως, δὲν ἐλαμβάνετο ὡς βάσις ἡ τιμὴ τῶν ἐστέρων, ὡς οὗτοι προσδιορίζονται διὰ τῆς χημικῆς ἀναλύσεως, δεδομένου ὅτι, ὡς ἐλέχθη ἀνωτέρω, εἰς τὴν τιμὴν ταύτην περιλαμβάνονται καὶ ἄλλοι ἐστέρες πλὴν τοῦ ὀξυκοῦ μινθυλεστέρος. Ἡ ὑπαρξίς τῆς διαφορᾶς ταύτης δικαιολογεῖται ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι διὰ τῆς χημικῆς ἀναλύσεως προσδιορίζονται ἅπασαι αἱ εἰς τὸ ἔλαιον ὑφιστάμεναι ἀλκοόλαι, ἐκφραζόμεναι ὡς μινθόλη. Ἄτεροι ἀλκοόλαι, πλὴν τῆς μινθόλης, ὑφιστάμεναι εἰς τὸ αἰθέριον ἔλαιον μίνθης, ἔχουν ἀναφερθῆ αἱ ἐξῆς

**Πίναξ 11.—Συγκριτικὰ ἀποτελέσματα ποσοτικοῦ προσδιορισμοῦ μινθόλης, εἰς αἰθέρια ἔλαια μίνθης, διὰ χημικῆς ἀναλύσεως καὶ διὰ χρωματογραφίας ἀεριώδους φάσεως.**

Αὔξων ἀριθμὸς δείγματος	Χημικὴ ἀνάλυσις		Ἀνάλυσις διὰ χρωματογραφίας ἀεριώδους φάσεως
	Ὀλικὴ μινθόλη <sup>1</sup> %	Ἐλευθέρη μινθόλη <sup>2</sup> %	Μινθόλη %
1	51,70	46,43	41,89
2	56,70	49,11	46,61
3	54,76	47,85	43,09
4	50,78	46,22	41,53
5	54,80	47,42	43,31
6	57,10	50,37	47,54
7	50,44	45,01	41,47
8	42,48	39,31	34,73
9	54,88	49,36	45,58

1. Ἐλευθέρη καὶ ἠνωμένη ὑπὸ μορφὴν ἐστέρων.

2. Δι' ἀφαιρέσεως ἐκ τῆς ὀλικῆς μινθόλης τῆς ὑπὸ μορφὴν ἐστέρων ἠνωμένης  $\left( \% \text{ ἐστέρες} \times \frac{156}{198} \right)$ .

(Πίναξ 3, σελ. 40): άμυλική και ίσοαμυλική άλκοόλη, θυμόλη, καρβακρόλη, ώς και σεσκιτερπενικά άλκοόλαι.

Έκ τών άνωτέρω καθίσταται φανερόν ότι αί χημικά μέθοδοι προσδιορισμού τών κυρίων συστατικών του αίθερίου έλαίου μίνθης, ώς μή ξεϊδικευμένα, δέν παρέχουν άκριβή στοιχεία επί τής συστάσεως του έλαίου τούτου. Έπομένως ή ποιοτική άξιολόγησις τών έλαίων βάσει τών στοιχείων τής χημικής άναλύσεως δυνατόν νά όδηγήση εις σοβαρά σφάλματα. Άντιθέτως διά τής προτεινομένης μεθόδου χρωματογραφίας άεριώδους φάσεως προσδιορίζεται, μεθ' ίκανοποιητικής άκριβείας, ή άπόλυτος τιμή έκάστου τών συστατικών και ούχι τó σύνολον τών συστατικών τών άνηκόντων εις τήν αυτήν χημικήν ομάδα. Δέον άλλωστε νά ληφθῆ ύπ' όψιν ότι διά τήν αντικατάστασιν τών καθιερωμένων μεθόδων άναλύσεως του έλαίου διά τής χρωματογραφίας άεριώδους φάσεως, συνηγορεί τó γεγονός ότι διά ταύτης οι προσδιορισμοί είναι άσυγκρίτως ταχύτεροι και εύκολότεροι. Θα έδει έπομένως, καθ' ήμās, νά τροποποιηθοϋν τά παραδεδεγμένα κριτήρια διά τήν ποιοτικήν άξιολόγησιν του αίθερίου έλαίου μίνθης, βάσει τών δεδομένων τής άναλύσεως των διά τής χρωματογραφίας άεριώδους φάσεως.

Πρό τής εισαγωγής όμως τής χρωματογραφίας άεριώδους φάσεως ώς έπισήμου μεθόδου διά τήν άνάλυσιν τών αίθερίων έλαίων μίνθης, θα πρέπει νά επιβεβαιωθοϋν αί ήμέτεροι παρατηρήσεις περί ύπάρξεως χωριστής καμπύλης διά τήν ίσομινθόλην εις τó χρωματογράφημα του έλαίου και νά συνυπολογισθῆ και τó μέγεθος ταύτης κατά τόν προσδιορισμόν τής περιεκτικότητας του έλαίου εις μινθόλην.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Αί σήμερον καθιερωμένοι μέθοδοι αναλύσεως διά τήν ποιοτικήν αξιολόγησιν τών αιθερίων ελαίων αφ' ενός μὲν εἶναι βραδεῖαι καί ἐπίπονοι, αφ' ἑτέρου δὲ δὲν παρέχουν ἀκριβῆ εἰκόνα τῆς συνθέσεως τών ελαίων. Ἀντιθέτως διά τῆς ἐφαρμογῆς τῆς χρωματογραφίας ἀεριώδους φάσεως ἐπιτυγχάνεται ἡ ταχεῖα ποιοτική ἀνάλυσις τών αιθερίων ελαίων καὶ ὁ ταυτόχρονος ποσοτικός προσδιορισμός των, μετὰ μεγίστης ἀκριβείας.

Ἐκ τών παρεχομένων στοιχείων συνάγεται ὅτι τὸ φθαλικὸν δι-ἰσοδεκύλιον ἀποτελεῖ τήν καταλληλοτέραν ὑγρὰν φάσιν διά τὸν διαχωρισμὸν τών συστατικῶν τών αιθερίων ελαίων, ἰδίως δὲ τοῦ αιθερίου ελαίου μίνθης. Τὸ σκαλένιον, παρ' ὅτι δίδει ἐξαιρετικὰ ἀποτελέσματα, ἰδίως προκειμένου περὶ τών αιθερίων ελαίων δενδρολιβάνου καὶ λεβάντας, δὲν συνιστᾶται, λόγῳ τῆς ἐνδεχομένης ἀντιδράσεώς του μετὰ τών συστατικῶν τοῦ ελαίου καὶ τών κινδύνων αὐτοοξειδώσεώς του.

Σχετικῶς χαμηλαὶ θερμοκρασίαι, περὶ τοὺς 100° C, εἶναι καταλληλότεραι διά τὸν ἱκανοποιητικὸν διαχωρισμὸν τών χαμηλοῦ σημείου ζέσεως συστατικῶν τοῦ αιθερίου ελαίου μίνθης, ἀλλὰ διά τὸν διαχωρισμὸν καὶ τών ὑψηλοῦ σημείου ζέσεως συστατικῶν ἀπαιτοῦνται σημαντικῶς ἀνώτεροι θερμοκρασίαι. Θερμοκρασίαι 180 - 200° C δύνανται νὰ χρησιμοποιηθοῦν διά ταχείας, ἐντὸς 20 - 30 λεπτῶν, ποιοτικὰς συγκρίσεις διαφόρων τύπων ελαίων. Μία γενικῶς ἱκανοποιητικὴ εἰκὼν τῆς συνθέσεως τοῦ ελαίου, εἰς σχετικῶς μικρὸν χρονικὸν διάστημα, παρέχεται ὑπὸ θερμοκρασίαν θερμάνσεως στήλης 140 - 180° C καὶ ταχύτητα ροῆς τοῦ φορέως ἀερίου 60 - 80 κυβ. ἐκ. κατὰ λεπτόν. Ὑπὸ τὰς συνθήκας ταύτας διαχωρίζονται σαφῶς τὰ κύρια συστατικὰ τοῦ ελαίου καὶ καθίσταται δυνατὸς ὁ ποσοτικός προσδιορισμός των.

Αἱ εὐνοϊκαὶ τιμαὶ τών ὑπολοίπων παραμέτρων τῆς μεθόδου, αἵτινες ἐπηρεάζουν τὸν ἱκανοποιητικὸν διαχωρισμὸν τών συστατικῶν τών αιθερίων ελαίων, εὐρέθη ὅτι ἔχουν ὡς ἐξῆς: ἔντασις ρεύματος νημάτων θερμικῆς ἀγωγιμότητος: 200 ma., ποσότης δείγματος: 0,01 - 0,03 κυβ. ἐκ., διαστάσεις στήλης: 1,83 μ. μῆκος καὶ 6,3 χιλιοστὰ ἐξωτερικὴ διάμετρος, ἀναλογία ὑγρᾶς φάσεως τῆς στήλης: 20 - 30% κατὰ βάρος τοῦ ἀδρανοῦς στερεοῦ. Ἐπίσης εὐρέθη ὅτι ὁ διαχωρισμὸς τών συστατικῶν βελτιοῦται σημαντικῶς διὰ τῆς ἀμέσου εἰσαγωγῆς ὅλης τῆς ποσότητος τοῦ δείγματος ὅσον τὸ δυνατὸν πλησιέστερον πρὸς τήν εἴσοδον τῆς χρωματογραφικῆς στήλης καὶ τῆς χρήσεως θαλαμίσκου προθερμάνσεως διὰ τήν ἀκαριαίαν ἐξάτμισιν τοῦ δείγματος.

Ἡ ὑπὸ τὰς ἀνωτέρω εὐνοϊκὰς συνθήκας ἐπίτευξις σαφοῦς διαχωρισμοῦ τών συστατικῶν, καὶ ἐπομένως ἱκανοποιητικῆς εἰκόνας τῆς διαρθρώσεως διαφόρων αιθερίων ελαίων, καταδεικνύεται ἐκ τών πρᾶξιθεμένων χρωματογραφημάτων αιθερίων

ελαίων μίνθης, ήδυσόμου, ήδυσόμου τοῦ Γλήχωνος, λεβάντας, δενδρολιεάνου καὶ κέδρου.

Διὰ τῆς συγκριτικῆς μελέτης τῶν χρωματογραφημάτων αἰθερίων ἐλαίων μίνθης διαφόρου προελεύσεως συνάγεται ὅτι δὲν διαφέρει ἡ βασικὴ ποιοτικὴ χημικὴ των σύστασις, ἀλλὰ μόνον ἡ ποσοτικὴ σχέσις τῶν διαφόρων συστατικῶν. Ὡς πρὸς τὴν ἐμφάνισιν ἠϋξημένης ποσότητος μινθοφουρανίου εἰς τὸ αἰθέριον ἔλαιον μίνθης εὐρέθη ὅτι ὑφίσταται ἄμεσος σχέσις τούτου πρὸς τὸ στάδιον ἀνθοφορίας τῶν φυτῶν κατὰ τὴν ἀπόσταξίν των.

Ἡ ἀποκάλυψις τυχὸν νοθείας τοῦ ἐλαίου καθίσταται εὐκολωτάτη διὰ τῆς χρωματογραφίας ἀεριώδους φάσεως, ὡς ἐμφαίνεται ἐκ πειραματικῶς νοθευθέντος αἰθερίου ἐλαίου μίνθης. Ὡς πρὸς τὴν ἐπίδρασιν τῆς ἐπὶ μακρὸν διατηρήσεως αἰθερίου ἐλαίου μίνθης ὑπὸ ἀκαταλλήλους συνθήκας, εὐρέθη ὅτι αἰθέριον ἔλαιον διατηρηθὲν ἐπὶ ἓν ἔτος εἰς θερμοκρασίαν δωματίου ὑπέστη μείωσιν τῆς περιεκτικότητός του εἰς μινθόλην, δξικὸν μινθυλεστέρα καὶ μινθοφουράνιον, αὔξησιν δὲ τῆς περιεκτικότητός του εἰς μινθόνην.

Ἡ ἐφαρμογὴ τῆς χρωματογραφίας ἀεριώδους φάσεως διὰ τὸν ποσοτικὸν προσδιορισμὸν τῶν συστατικῶν τῶν αἰθερίων ἐλαίων, ἐπιτυγχάνεται διὰ τῆς ἐπινοήσεως μεθόδου, δι' ἧς ἀφ' ἑνὸς μὲν λαμβάνεται ὑπ' ὄψιν ἡ διάφορος θερμικὴ ἀγωγιμότης τῶν συστατικῶν, ἀφ' ἑτέρου δὲ δὲν καθίσταται ἀπαραίτητος ἡ εἰσαγωγὴ εἰς τὴν συσκευὴν ἐπακριβῶς γνωστῆς ποσότητος ἐκ τοῦ δείγματος. Ἡ ἱκανοποιητικὴ ἀκρίβεια τῆς προτεινομένης μεθόδου ἐμφαίνεται ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων τῆς ἀναλύσεως συνθετικοῦ μίγματος μινθόλης, μινθόνης καὶ δξικοῦ μινθυλεστέρος, ἧτοι τῶν τριῶν κυρίων συστατικῶν τοῦ αἰθερίου ἐλαίου μίνθης.

Ὁ ποσοτικὸς προσδιορισμὸς τῶν συστατικῶν τῶν αἰθερίων ἐλαίων διὰ τῆς χρωματογραφίας ἀεριώδους φάσεως ἐμφανίζει οὐσιώδη πλεονεκτήματα ἔναντι τῶν ἀντιστοίχων χημικῶν μεθόδων προσδιορισμοῦ. Ἐκ τῆς συγκρίσεως τῶν ἀποτελεσμάτων ποσοτικῆς ἀναλύσεως διαφόρων αἰθερίων ἐλαίων μίνθης διὰ χημικῶν μεθόδων καὶ διὰ τῆς χρωματογραφίας ἀεριώδους φάσεως παρέχεται ἡ ἔνδειξις τοῦ σφάλματος εἰς ὃ ὑποπίπτει ὁ χημικὸς προσδιορισμὸς τῶν κυρίων συστατικῶν τοῦ αἰθερίου ἐλαίου μίνθης.

## S U M M A R Y

Gas-liquid partition chromatography has been found an extremely useful tool for studies on the essential oils. Different essential oils as: peppermint, spearmint, European pennyroyal, rosemary, lavender, and *Juniperus oxycedrus* L., were analyzed by this method and the recorded chromatograms are reported as an evidence of the high degree resolution obtained.

The importance of the selection of the appropriate liquid phase lead to the examination of eleven different compounds, both polar and non-polar. Di-isodecyl phthalate, mineral oil and squalene were selected as the most promising stationary liquids for the resolution of the components of the essential oils. Di-isodecyl phthalate was used in the present analytical work. The use of squalene is not recommended for quantitative studies or more than preliminary studies on the qualitative composition of an oil, because of its reactivity. Firebrick (Johns-Manville C-22, 35-60 mesh) was used as an inert support instead of Celite because of its easier handling properties and the lower pressure drop in the column.

In order to establish optimum conditions for the analysis of peppermint oil, a study of the effect of the different operating parameters was undertaken. As the result of these studies it was found that a good overall picture of the oil was obtained, in a reasonable length of time, with a column temperature in the range of 140° C. to 180° C. and the gas flow rate at 60 to 80 ml./min., a filament current of 200 ma. with maximum detector output, full scale recorder response (10 mv.) and sample size of 0.01 to 0.03 cc. The importance of time factor and the fact that satisfactory resolution of peppermint oil is obtained with a 6-foot column indicated that there was no reason to use longer columns. The instantaneous evaporation of the sample by the use of a preheated injection chamber, and its injection as fast as possible close to the beginning of the column, has been found of utmost importance. Under these conditions a clear cut separation of the main components of peppermint oil, permitting their quantitative estimation, has been achieved.

The resolving power and sensitivity of gas-liquid partition chromatography facilitates the qualitative examination of essential oils. Comparison of peppermint oils from different regions indicated that all of them apparently had the same basic qualitative chemical composition, at least in so far as the main constituents are concerned. They differ, however, in the



amounts of these constituents. The amount of menthofuran present in peppermint oil has been found to be connected with the condition of flowering of the plants at the time of harvest.

The presence of adulterants in the oil is very easily detected by gas-liquid chromatographic analysis of the oil as is illustrated by using experimentally adulterated peppermint oils

Changes of peppermint oil during improper storage were studied by using a year-old sample stored at room temperature. The results indicated a decrease in the menthol, menthyl acetate and menthofuran content and an increase in the menthone content.

A study of the application of gas-liquid partition chromatography to the quantitative estimation of the composition of essential oils resulted in the proposal of a method which is independent of the amount of sample injected and which takes into consideration the fact that the thermal conductivities of the various constituents of the oils differ appreciably. The accuracy of the proposed method was tested by the analysis of synthetic mixtures of menthol, menthone and menthyl acetate.

The quantitative analysis of essential oils by gas-liquid partition chromatography possesses several advantages over the commonly used chemical methods. Data obtained from the subsequent gas-chromatographic and chemical analysis of different peppermint oils give an indication of the extent of possible errors in the current chemical methods for the determination of the main constituents of the oil and the importance of gas-liquid partition chromatography as an alternative method.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Ἀνώνυμον, Analysis of Volatile Components of Aerosols by Gas-Liquid Phase Chromatography, *Aerosol Age*, 2, 13-14 (1957).
2. Ἀνώνυμον, Gas Chromatography (Editorial Comment), *Perf. and Ess. Oil Record*, 48, 49 (1957).
3. Ἀνώνυμον, Gas Chromatograph for Aerosol Quality Control, *Ind. and Eng. Chemistry*, 49, 120A (1957).
4. Ἀνώνυμον, New Machine Aids Food Research, *Canner and Freezer*, 126, 37 (1958).
5. Ambrose, D. and Collerson, R. R., Use of Gas-Liquid Partition Chromatography as a Preparative Method, *Nature*, 177, 84 (1956).
6. Ambrose, D., Keulemans, A. I. M. and Purnell, J. H., Presentation of Gas-Liquid Chromatographic Retention Data, *Anal. Chem.*, 30, 1582-1586 (1958).
7. Baldinger, L. H., The Analysis of Peppermint Oil, *Ind. and Eng. Chem.*, 14, 15-20 (1942).
8. Barefoot, R. R. and Currah, J. E., Some Applications of Vapour Phase Chromatography, *Chemistry in Canada*, 7, 45-48, 50, 52 (1955).
9. Bavisotto, V. S., Application of Gas Chromatography to Flavor Definition in Beer, *Commun. Master Brewers Assoc. Am.*, 19, 11-14 (1958).
10. Bedoukian, P. Z., Occurrence of Menthofuran in Oil of Peppermint (*Mentha piperita* var. *vulgaris*), *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 620-622 (1948).
11. Bernhard, R. A., Separation and Identification of Some Terpenes by Gas-Partition Chromatographic Analysis, *J. of the Assoc. of Official Agr. Chemists*, 40, 915-921 (1957).
12. Bernhard, R. A., Examination of Lemon Oil by Gas Partition Chromatography, *Food Research*, 23, 213-216 (1958).
13. Boer, H., A Comparison of Detection Methods for Gas Chromatography, Including Detection by  $\beta$ -Ray Ionization, *Symposium on Vapour Phase Chromatography*, Inst. of Petr., London (1956).
14. Bradford, B. W., Harvey, D. and Chalkley, D. E., The Chromatographic Analysis of Hydrocarbon Mixtures, *J. of the Inst. of Petr.*, 41, 80-91 (1955).
15. Brenner, N., Applications of Gas-Chromatography to Toilet Goods Analysis, *Proc. Sci. Sect. Toilets Goods Assoc.*, 26, 3-8 (1956).
16. Browning, L. C. and Watts, J. O., Interpretation of Areas Used for Quantitative Analysis in Gas-Liquid Partition Chromatography, *Anal. Chem.*, 29, 24-27 (1957).
17. Callear, A. B. and Cvetanovic, R. J., The Application of Gas-Liquid Partition Chromatography to Problems in Chemical Kinetics, *Can. J. of Chem.*, 33, 1256-1267 (1956).
18. Claesson, S., Studies on Adsorption and Adsorption Analysis with Special Reference to Homologous Series, *Arkiv. Kemi, Min., Geol.*, 23A, 1-133 (1946).
19. Clough, K. H., Analysis of Gaseous Mixtures with a New Unit, *Petr. Engr.*, 27, C26-C31 (1955).
20. Coulson, D. M., Cavanagh, L. A. and Stuart, J., Gas Chromatography of Pesticides, *J. Agr. Food Chem.*, 7, 250-251 (1959).

21. Cremer, E. and Prior, F., Application of Chromatographic Methods to the Separation of Gases and Determination of Adsorption Energies, *Z. Elektrochem.*, 55, 66 - 70 (1951).
22. Cropper, F. R. and Heywood, A., Improvements in Vapour Phase Chromatography at Relatively High Temperatures, *Nature*, 174, 1063 - 1064 (1954).
23. Cropper, F. R. and Heywood, A., Analytical Separation of the Methyl Esters of the C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub> Fatty Acids by Vapour-Phase Chromatography, *Nature*, 172, 1101-1102 (1953).
24. Day, E. A., Forss, D. A. and Patton, S., Flavor and Odor Defects of Gamma Irradiated Skimmilk. II. Identification of Volatile Components by Gas Chromatography and Mass Spectrometry, *J. Dairy Sci.*, 40, 932-941 (1957).
25. Deal, C. H., Otvos, J. W., Smith, V. N. and Zucco, P. S., A Radiological Detector for Gas - Liquid Partition Chromatography, *Anal. Chem.*, 28, 1958-1964 (1956).
26. Desty, D. H. (Ed.), *Vapour Phase Chromatography*, Academic Press, New York (1957).
27. Dimbat, M., Porter, P. E. and Stross, F. H., Gas Chromatography: I. Apparatus Requirements for Quantitative Application of Gas-Liquid Partition Chromatography, *Anal. Chem.*, 28, 290-297 (1956).
28. Dimick, K. P. and Corse, J., A New Method for the Separation and Identification of Volatile Materials in Foods, *Food Tech.*, 10, 360-364 (1956).
29. Dimick, K. P. and Corse, J., The Volatile Flavors of Strawberry, «Chemistry of Natural Food Flavors», A Symposium, *Quartermaster Food and Container Inst. for the Armed Forces*, 123-132 (1957).
30. Drew, C. M., Mc. Nesby, J. R., Smith, S. R. and Gordon, A. S., Application of Vapor Phase Chromatography to Mass Spectrometer Analysis, *Anal. Chem.*, 28, 979 - 983 (1956).
31. Eggertsen, F. T. and Groennings, S., Determination of Five-to-Seven-Carbon Saturates by Gas Chromatography, *Anal. Chem.*, 30, 20 - 24 (1958).
32. Ellis, N. K., Fawcett, K. I., Gaylord, F. C., and Baldinger, L. H., A Study of Some Factors Affecting the Yield and Market Value of Peppermint Oil, *Purdue U. Agr. Expt. St.*, No. 461 (1941).
33. Fredericks, E. M. and Brooks, F. R., Gas Chromatography. II. Analysis of Gaseous Hydrocarbons by Gas - Liquid Partition Chromatography, *Anal. Chem.*, 28, 297 - 303 (1956).
34. Griffiths, J. H., James, D. and Phillips, C., Gas Chromatography. Adsorption and Partition Methods, *Analyst*, 77, 897 - 904 (1952).
35. Griffiths, J. H. and Phillips, C. S. G., The Chromatography of Gases and Vapours. IV. Applications of the Surface-Potential Detector, *J. Chem. Soc.*, 3446 - 3453 (1954).
36. Guenther, E., *The Essential Oils*, Vol. III, D. Van Nostrand Co., Inc., New York (1949).

37. Guild, L. V., The Analysis of Light Hydrocarbon Gases by Fractional Adsorption, Proceedings of the 32nd Annual Convention of the National Gasoline Association of America (1953).
38. Harvey, D. and Chalkley, D. E., Gas-Liquid Partition Chromatography, Fuel, 34, 191-200 (1955).
39. Hausdorff, H. H., Vapor Fractometry (Gas Chromatography). A Powerful New Tool in Chemical Analysis, The Perkin-Elmer Corp., Norwalk, Conn. (1955).
40. Hesse, G., The Rate Factor of Adsorption Processes in Chromatographic Columns, Z. Elektrochem., 55, 60-65 (1951).
41. Hobden, F. W., Gas-Liquid Chromatography and its Applications to Paint and Allied Industries, J. Oil and Colour Chemist's Assoc., 41, 24-41 (1958).
42. James, A. T., Gas-Liquid Partition Chromatography. The Separation of Volatile Aliphatic Amines and of the Homologues of Pyridine, Biochem. J., 52, 242-247 (1952).
43. James, A. T., Martin, A. J. P. and Smith, G. H., Gas-Liquid Partition Chromatography. The Separation and Micro-Estimation of Ammonia and Methylamines, Biochem. J., 52, 238-241 (1952).
44. James, A. T. and Martin, A. J. P., Gas-Liquid Partition Chromatography. The Separation and Micro-Estimation of Volatile Fatty Acids from Formic Acid to Dodecanoic Acid, Biochem. J., 50, 679-690 (1952).
45. James, A. T. and Martin, A. J. P., Gas-Liquid Partition Chromatography. A Technique for the Analysis of Volatile Materials, Analyst, 77, 915-932 (1952).
46. James, A. T. and Martin, A. J. P., Gas-Liquid Chromatography. A Technique for the Analysis and Identification of Volatile Materials, British Medical Bulletin, 10, 170-176 (1954).
47. James, A. T. and Martin, A. J. P., Chromatography of Fatty Acid Esters, Biochem. J., 63, 144 (1956).
48. James, D. H. and Phillips, C. S. G., The Chromatography of Gases and Vapours. Part II, J. Chem. Soc., 1600-1610 (1953).
49. James, D. H. and Phillips, C. S. G., The Chromatography of Gases and Vapours. Part III. The Determination of Adsorption Isotherms, J. Chem. Soc., 1066-1070 (1954).
50. Janak, J., Chromatographic Semimicroanalysis of Gases, Chem. Listy, 47, 464-467 (1953).
51. Jennings, W. G., Application of Gas-Liquid Partition Chromatography to the Study of Volatile Flavor Compounds, J. of Dairy Science, 40, 271-279 (1957).
52. Johnson, H. W. Jr. and Stross, F. H., Terms and Units in Gas Chromatography, Anal. Chem., 30, 1586-1589 (1958).
53. Johnson, H. W. Jr. and Stross, F. H., Gas and Liquid Elution Chromatography. Quantitative Detector Evaluation, Anal. Chem., 31, 1206 (1959).
54. Jones, W. L. and Kieselbach, R., Units of Measurement in Gas Chromatography, Anal. Chem., 30, 1590-1592 (1958).

55. Jones, J. H., Ritchie, C. D. and Newburger, S. H., Analysis of Nail Lacquers. IV. The Determination of Nail Lacquer Solvents by Gas-Liquid Chromatography, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 41, 673-676 (1958).
56. Kirchner, J. G. and Miller, J. M., Preparation of Terpeneless Essential Oils, *Ind. and Eng. Chem.*, 44, 318-321 (1952).
57. Keulemans, A. I. M., *Gas Chromatography*, Reinhold Publishing Corp., New York (1957).
58. Keulemans, A. I. M. and Kwantes, A., Analysis of Volatile Organic Compounds by Means of Vapour-Phase Chromatography, 4th World Petroleum Congress, Rome, Italy (1955).
59. Keulemans, A. I. M. and Kwantes, A., Factors Determining Column Efficiency in Gas-Liquid Partition Chromatography, Symposium on Vapour Phase Chromatography, Inst. of Petr., London (1956).
60. Keulemans, A. I. M., Kwantes, A. and Zaal, P., The Selectivity of the Stationary Liquid in Vapour Phase Chromatography, *Anal. Chim. Acta*, 13, 357-372 (1955).
61. Littlewood, A. B., Phillips, C. S. G. and Price, D. T., The Chromatography of Gases and Vapors. V. Partition Analyses with Columns of Silicone 702 and of Tritolyl-Phosphate, *J. Chem. Soc.*, 1480-1489 (1955).
62. Lockhart, E. E., Chemistry of Coffee, «Chemistry of Natural Food Flavors», A Symposium, Quartermaster Food and Container Inst. for the Armed Forces, 174-191 (1957).
63. Martin, A. E. and Smart, J., Gas Phase Chromatography, *Nature*, 175, 422-423 (1955).
64. Martin, A. J. P. and Synge, R. L. M., A New Form of Chromatogram Employing Two Liquid Phases. I. Theory of Chromatography. II. Application to the Micro-Determination of the Higher Monoaminoacids in Proteins, *Biochem. J.*, 35, 1358-1368 (1941).
65. Müller, R. H., Vapor Phase Chromatography Used to Perform Automatic Analyses, *Anal. Chem.*, 29, 55A (1957).
66. Niegisch, W. D. and Stahl, W. H., The Onion: Gaseous Emanation Products, *Food Res.*, 21, 657-665 (1956).
67. Nunez, L. J., Armstrong, W. H. and Cogswell, H. W., Analysis of Hydrocarbon Blends by Gas-Liquid Partition Chromatography, *Anal. Chem.*, 29, 1164-1165 (1957).
68. O'Brien, L., Brenner, N., Coates, V. and Fagerson, I., Determination of Flavor Differences by Gas-Chromatography, 18th Annual Meeting of the Institute of Food Technology (1958).
69. Patton, H., Lewis, J. and Kaye, W., Separation and Analysis of Gases and Volatile Liquids by Gas Chromatography, *Anal. Chem.*, 27, 170-174 (1955).
70. Percival, W. C., Quantitative Determination of Fluorinated Hydrocarbons by Gas Chromatography, *Anal. Chem.*, 29, 20-24 (1957).
71. Pharmacopeia (The) of the United States of America, 14th Revision, 442-444 (1950).

72. Phillips, C. S. G., The Chromatography of Gases and Vapours. Part I, Disc. Faraday Soc., 7, 241 - 248 (1949).
73. Phillips, C. S. G., Gas Chromatography, Academic Press, New York (1956).
74. Podbielniak, W. J. and Preston, S. T., Developments in Light Hydrocarbon Analysis, Oil and Gas J., 54, 211 (1956).
75. Podbielniak, W. J., Preston, S. T. and Turkal, P. J., Analysis of Fatty Acids and Their Esters by Vapor Phase Chromatography, J. Amer. Oil Chem. Soc., (1956)
76. Pollard, F. H. and Hardy, C. J., The Effect of Temperature of Injection Upon the Separation of Liquid Mixtures of Gas-Phase Chromatography, Chemistry and Industry, 37, 1145 - 1146 (1955).
77. Pollard, F. H. and Hardy, C. J., The Application of Vapor-Phase Chromatography to the Preparation of Pure Materials, Chemistry and Industry, 527-528 (1956).
78. Porter, R. S. and Johnson, J. F., Gas Chromatographic Determination of Fuel Dilution in Lubricating Oils, Anal. Chem., 31, 865 - 869 (1959).
79. Quin, L. D. and Hobbs, M. E., Analysis of the Non-Volatile Acids in Cigarette Smoke by Gas Chromatography of their Methyl Esters, Anal. Chem., 30, 1400 - 1404 (1958).
80. Ray, N. H., Gas-Chromatography: I. The Separation and Estimation of Volatile Organic Compounds by Gas-Liquid Partition Chromatography, J. Appl. Chem., 4, 21 - 25 (1954).
81. Ray, N. H., Gas Chromatography: II. The Separation and Analysis of Gas Mixtures by Chromatographic Methods, J. Appl. Chem., 4, 82 - 85 (1954).
82. Rhoades, J. W., A Sampling Method for Analysis of Coffee Volatiles by Gas Chromatography, Food Research, 23, 254 - 261 (1958).
83. Rigby, F. L. and Bethane, J. L., Analysis of Hop Oil by Gas-Liquid Partition Chromatography, J. Inst. Brewing, 63, 154 - 161 (1957).
84. Root, M. J. and Mauray, M. J., Gas Chromatographic Analysis, Modern Packaging, 30, 169 - 173, 176, 248, 250 (1957).
85. Root, M. J. and Mauray, M. J., Analysis of Volatile Aerosol Constituents, Soap, N. Y., 33, 75 - 78, 101, 103, 105, 107, 109 (1957).
86. Rosie, D. M. and Grob, R. L., Thermal Conductivity Behavior. Importance in Quantitative Gas Chromatography, Anal. Chem., 29, 1263 - 1264 (1957).
87. Scott, R. P. W., A New Detector for Vapour Phase Partition Chromatography, Nature, 176, 793 (1955).
88. Smith, R. N., Swinehart, J. and Lesnini, D. G., Chromatographic Analysis of Gas Mixtures Containing Nitrogen, Nitrous Oxide, Nitric Oxide, Carbon Monoxide and Carbon Dioxide, Anal. Chem., 30, 1217 (1958).
89. Stahl, W. H., Niegisch, W. D., Hack, L. F. Jr. and Levy, E. J., The Application of Isolative Gas-Liquid Partition

- Chromatography and Mass Spectrometry to Odor Problems in Food Technology, Research Report, Anal. Chem. Series No. 5, Quartermaster Research and Development Center, Natick, Mass. (1957).
90. Stoffel, W., Chu, F. and Ahrens, E. H. Jr., Analysis of Long-Chain Fatty Acids by Gas-Liquid Chromatography. Micromethod for Preparation of Methyl Esters, Anal. Chem., 31, 307-308 (1959).
  91. Sullivan, L. J., Lotz, J. R. and Willingham, C. B., Retention Volumes of Isomeric Hexenes and Hexanes in Gas-Liquid Partition Chromatography Using Phthalate Esters as Liquid Phase, Anal. Chem., 28, 495-498 (1956).
  92. Teitelbaum, C. L., New Analytical Techniques for Essential Oil and Flavor Research, American Perfumer and Aromatics (1956).
  93. Teitelbaum, C. L., Gas-Partition Chromatography. Application to Essential Oils and Other Volatile Materials, J. of the Soc. of Cosmetic Chemists, 8, 316-327 (1957).
  94. Tswett, M., Zur Kenntnis der Phaeophyceenfarbstoffe, Ber. Deutsch. Botan. Ges., 24, 233-244 (1906).
  95. Tswett, M., Physikalisch-Chemische Studien über das Chlorophyll. Die Adsorptionen, Ber. Deutsch. Botan. Ges., 24, 316-323 (1906).
  96. Tswett, M., Adsorptionanalyse und Chromatographische Methode. Anwendung auf die Chemie des Chlorophylls, Ber. Deutsch. Botan. Ges., 24, 384-393 (1906).
  - 96a. Tuey, G. A. P., Gas Chromatography and its Application to Perfumery Materials, Soap Perf. and Cosmetics, 31, 353-361 (1958).
  97. Van de Kamer, J. H., Gerritsma, K. W. and Wansink, E. J., Gas-Liquid Partition Chromatography. The Separation and Micro-Estimation of Volatile Fatty Acids from Formic Acid to Dodecanoic Acid, Biochem. J., 61, 174 (1955).
  98. West, P. W., Sen, B. and Gibson, N. A., Gas-Liquid Chromatographic Analysis Applied to Air Pollution Sampling, Anal. Chem., 30, 1390-1396 (1958).
  99. Wick, E. L. and Cairncross, S. E., A Chemical and Flavor Study of Off-Flavor Due to Artificial Pepper, Food Tech, 10, 423-427 (1956).
  100. Wiebe, A. K., Elution Time and Resolution in Vapor Chromatography, J. of Phys. Chem., 60, 685-688 (1956).
  101. Wirth, H., Qualitative and Quantitative Micro-Gas-Analysis by the Desorption-Heat-Conductivity Method, Microchim. Acta, 40, 15-20 (1952).
  102. Wiseman, W. A., Gas Chromatography and the Perfumer, Perf. and Ess. Oil Record, 48, 380-385 (1957).

