

Применение данного метода позволяет повысить метрологические параметры и существенно упростить процедуру хроматографических измерений

## АВТОРЫ

**С.В. Черепица** — заведующий лабораторией аналитических исследований Белорусского государственного университета (БГУ), канд. физ.-мат. наук

**С.М. Бычков** — младший научный сотрудник БГУ

**С.В. Гациха** — старший научный сотрудник БГУ

**А.Н. Коваленко** — научный сотрудник БГУ

**А.Л. Мазаник** — старший научный сотрудник БГУ

**Н.М. Селемина** — инженер-химик РУП «Минский вино-водочный завод «Минск Кристалл»

# ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ВНУТРЕННЕГО СТАНДАРТА

*Метод характеризуется отсутствием процедуры ввода вещества внутреннего стандарта (ВС) в пробу. Как следствие, на основе предлагаемого метода можно существенно упростить процедуру выполнения хроматографических измерений по многим государственным и международным стандартам, предполагающим использование ВС.*

## Введение

В хроматографии довольно часто приходится иметь дело с анализом смесей, представляющих собой одно основное вещество (растворитель) и сопутствующие примеси. Задача хроматографического анализа заключается в установлении концентрации основного вещества и концентраций регламентируемых примесей. Определение концентраций примесей проводят, по возможности, методом добавки вещества ВС. Однако процедура введения ВС сопряжена с определенными трудностями [1]. Во-первых, необходимо быть заранее уверенным, что вещество, вводимое в качестве ВС, не присутствует изначально в анализируемой смеси. Во-вторых, регламентирующие документы предусматривают, чтобы количество вводимой добавки было по порядку величины сравнимо с искомыми примесями. Но во многих случаях кон-

центрации определяемых примесей составляют тысячные и менее доли процента. Например, ГОСТ 5363-93 [2] на водку и ГОСТ 5964-93 [3] на спирт этиловый регламентируют содержание альдегидов, высших спиртов и эфиров на уровне нескольких миллиграмм на литр безводного спирта, а это составляет порядка десятитысячных процента. Проблематичность выполнения этого требования вынуждает отказаться от метода ВС и применять метод внешнего стандарта абсолютной градуировки, который заложен в ГОСТ Р 51698-2000 [4].

## Теория

Определение концентраций примесей и основного компонента (растворителя) выполняется в два этапа. На первом этапе, априори, концентрация  $X_i$  (%) растворителя, выбираемого в качестве ВС, принимается равной 100%.

Концентрация  $X_i^{(0)}$  (%)  $i$ -го компонента в пробе описывается следующим выражением:

$$X_i^{(0)} = \frac{K_i \cdot S_i \cdot 100}{S_{sol}}, \quad (1)$$

где  $S_i$  и  $S_{sol}$  — площади пиков  $i$ -го компонента и растворителя, соответственно;

$K_i$  — коэффициент относительного отклика детектора для  $i$ -го компонента.

Численные значения относительных коэффициентов отклика детектора  $K_i$  получаются из хроматографических данных аттестованных смесей с известными концентрациями ВС и исследуемых примесей:

$$K_i = \frac{S_{st}^{cert} \cdot X_i^{cert}}{S_i^{cert} \cdot X_{st}^{cert}}, \quad (2)$$

где  $S_i^{cert}$  и  $S_{st}^{cert}$  — площади пиков  $i$ -го компонента и ВС, соответственно;

$X_i^{cert}$  и  $X_{st}^{cert}$  — концентрации  $i$ -го компонента и ВС, соответственно.

Уточненное значение концентрации ВС определяется следующим уравнением:

$$X_{sol} = 100 - \sum_{i \neq j} X_i^{(0)}, \quad (3)$$

где индекс суммирования  $j$

Таблица 1  
Массовые концентрации токсичных микропримесей в аттестованных смесях Mix-1 и Mix-2

Компонент	Массовая концентрация, mg/L	
	Mix-1	Mix-2
Ethanol	750000	750000
1—propanol	16,318	32,635
2—butanol	16,077	32,154
1—butanol	16,412	32,825
2—amilol	16,415	32,830

mg/L — миллиграмм на литр безводного спирта

соответствует ВС. Тогда концентрации примесей вычисляются по формуле (1) с уточненным значением  $X_{sol}$  из уравнения (3). Результирующее выражение может быть записано в следующем виде:

$$X_i = K_i \cdot 100 \cdot \left( 1 - \sum_{i \neq j} K_j \cdot \frac{S_j}{S_{sol}} \right) \cdot \frac{S_i}{S_{sol}}. \quad (4)$$

Относительная погрешность метода определяется следующим уравнением:

$$\frac{X_i^{(real)} - X_i^{(calc)}}{X_i^{(real)}} = - \frac{(1 - X_{sol})^2}{X_{sol}^2}. \quad (5)$$

Анализ уравнения (5) показывает, что при концентрации основного компонента, равной 99%, вносимая относительная погрешность данного метода составляет 0,01%. Даже при

концентрации, равной 94%, вносимая относительная погрешность составляет всего 0,41%. Необходимо отметить, что при измерении на пламенно-ионизационном детекторе (ПИД) паспортные данные на СКО для серийных хроматографов не менее 1%.

#### Экспериментальные исследования

Экспериментальные исследования влияния вариаций параметров работы хроматографа, имитация его нестабильности на точностные характеристики предлагаемого нового метода были проведены в лаборатории контроля РУП «Минского винно-водочного завода «Минск Кристалл». Аттестованные смеси с заданным содержани-

Таблица 2  
Параметры выполненных 10 измерений

Номер измерения	Номер аттестованной смеси	Количество вводимой пробы, мкл	Поток воздуха, мл/мин	Поток водорода, мл/мин
1	Mix-1	1,6	280	26
2	Mix-1	1,6	280	26
3	Mix-2	1,6	280	26
4	Mix-2	1,6	280	26
5	Mix-2	2,6	280	26
6	Mix-2	0,8	280	26
7	Mix-2	0,8	280	26
8	Mix-2	1,6	280	20
9	Mix-2	1,6	220	26
10	Mix-2	1,6	330	26

Таблица 3

**Зависимость отклика, площади хроматографического пика и исследуемого компонента от условий анализа**

Компонент	Номер измерения (см. табл. 2)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Площадь пика, pA·min									
Ethanol	21095	21514	15547	14789	31077	8830	7580	13553	18307	13244
1-propanol	0,482	0,496	0,739	0,686	1,339	0,414	0,360	0,616	0,836	0,594
2-butanol	0,561	0,557	0,842	0,800	1,588	0,506	0,420	0,710	0,962	0,694
1-butanol	0,523	0,526	0,794	0,766	1,513	0,514	0,413	0,691	0,913	0,681
2-amilol	0,491	0,479	0,753	0,697	1,374	0,490	0,391	0,654	0,834	0,633

ем токсичных микропримесей были приготовлены весовым методом из хроматографически чистых веществ. Количественные характеристики массовых концентраций токсичных микропримесей в аттестованных смесях Mix-1 и Mix-2 приведены в табл. 1.

Измерения проводились на хроматографе HP 6890 с ПИД. Капиллярная колонка HP 19095N-126 с внутренним диаметром 0,53 мм, длиной 60 м и толщиной пленки 1,0 мкм. В качестве газа-носителя использовался азот. С целью получения оптимального разрешения была выбрана следующая температурная программа: изотерма 50 °C

в течение 4 мин, затем нагрев до 130 °C со скоростью нарастания температуры 4 °C/мин, затем нагрев до 200 °C со скоростью нарастания температуры 10 °C/мин и при достигнутой температуре изотерма в течение 4 мин. Расход газа-носителя через колонку составлял 0,4 см<sup>3</sup>/мин, расход водорода и воздуха — 30 и 300 см<sup>3</sup>/мин соответственно. Сброс 1:12. Ввод пробы осуществлялся автоматическим жидкостным дозатором HP 7673.

Измерения 1 и 2 были выбраны для определения коэффициентов отклика детектора. С целью имитации сильной нестабильности работы хроматографа, измерения

3—10 были выполнены с различными условиями работы ПИД и с разными объемами вводимой пробы.

Площадь пика этанола изменяется от 7580 pA·min до 31077 pA·min, более чем в 4 раза.

Корректно говорить о градуировке не представляется возможным.

Вполне приличный результат при вариации отклика детектора непосредственно на 1-пропанол, более чем в 3,7 раза.

В табл. 4 представлены массовые концентрации исследуемых примесей, рассчитанные традиционным способом в соответствии с ГОСТ Р 51698-2000 и по методу ВС, где в качестве послед-

Таблица 4

**Массовые концентрации исследуемых примесей, рассчитанные традиционным способом в соответствии с ГОСТ Р 51698-2000 и по методу ВС**

Компонент	Массовая концентрация исследуемых примесей, mg/L										СКО, %
	По аттестату	Номер измерения (см. табл. 2)								Среднее значение	
		3	4	5	6	7	8	9	10		
<i>Метод ВС (ВС — этанола)</i>											
1-propanol	32,635	33,82	33,00	30,65	33,35	33,78	32,31	32,50	31,89	32,66	3,3
2-butanol	32,154	33,24	33,21	31,36	35,18	34,01	32,13	32,23	32,15	32,94	3,7
1-butanol	32,825	34,09	34,57	32,49	38,85	36,35	34,01	33,29	34,32	34,75	5,7
2-amilol	32,830	34,97	34,00	31,92	40,07	37,24	34,82	32,89	34,52	30,05	7,3
<i>Метод абсолютной градуировки (ГОСТ Р 51698-2000)</i>											
1-propanol	32,635	24,66	22,90	44,68	13,81	12,01	20,54	27,91	19,81	23,289	43,5
2-butanol	32,154	24,24	23,03	45,71	14,57	12,09	20,43	27,68	19,97	23,465	43,9
1-butanol	32,825	24,86	23,98	47,36	16,09	12,93	21,62	28,59	21,32	24,594	42,4
2-amilol	32,830	25,50	23,58	46,52	16,59	13,24	22,13	28,24	21,44	24,653	40,7

него используется этанол. В первом случае СКО рассчитанных концентраций для всех исследуемых компонентов превышают 40%. В случае использования этанола в качестве ВС максимальное СКО составляет 7,3%, что удовлетворяет требованиям ГОСТ Р 51698-2000. И это притом, что отклик сигнала детектора для всех компонентов при неизменной их массовой концентрации изменялся, более чем в 3,5 раза.

Таким образом, применение современных компьютерных систем с расширенным динамическим диапазоном регистрации выходного сигнала хроматографического сигнала позволяет использовать основной компонент смеси в качестве ВС. Это существенно упрощает всю процедуру выполнения хроматографического анализа. Например, появляется возможность при проведении хроматографических измерений токсичных микропримесей в водке и спирте этиловом отказаться от периодических построений градуировочных графиков с использованием аттестованных смесей [4], так как значения относительных массовых коэффициентов отклика детектора являются постоянными для конкретного прибора и их достаточно один раз определить по аттестованной смеси.

### Заключение

Применение данного метода позволяет повысить метрологические параметры и существенно упростить процедуру хроматографических измерений, например, следующих стандартов:

— ISO 6974-84 «Natural gas — Determination of hydrogen, inert gases and hydrocarbons up to C8 — Gas chromatographic method». В данном случае возможно от-

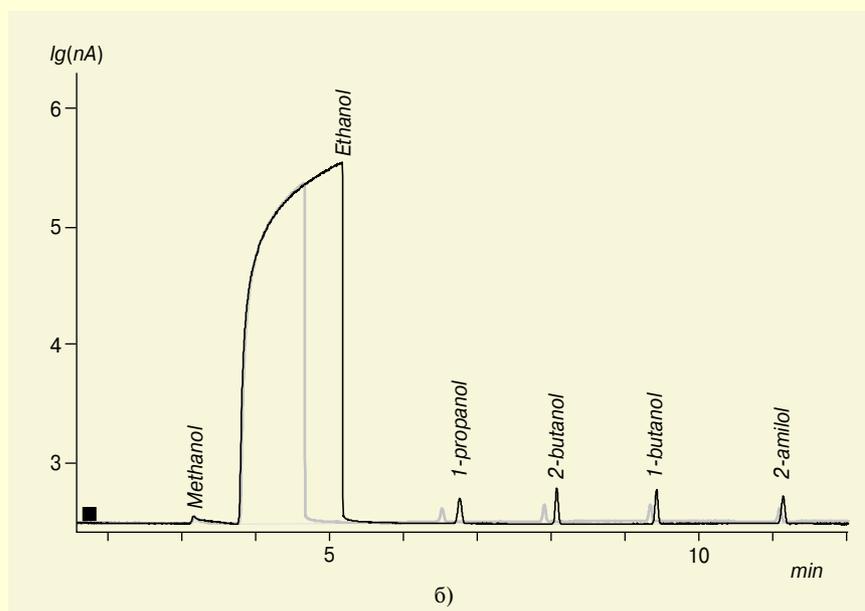
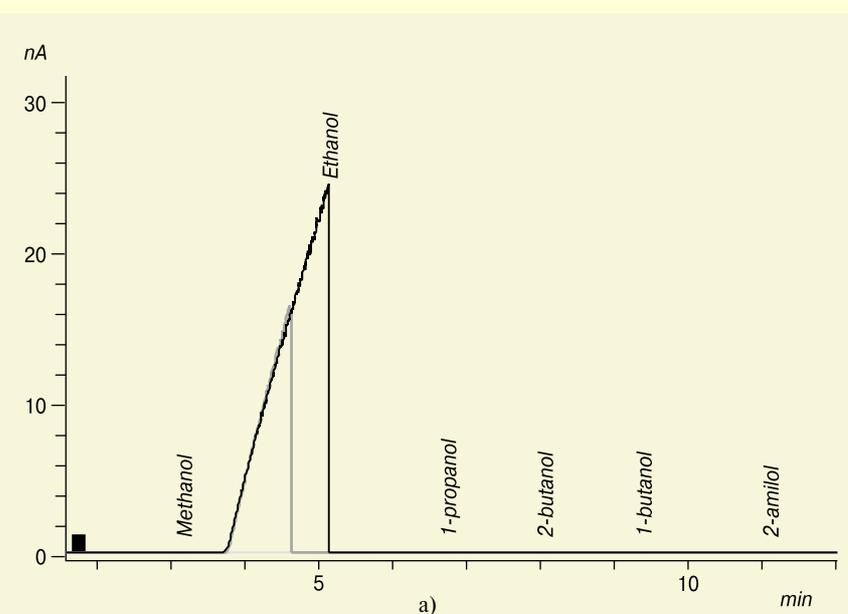


Рис. 1. Хроматограммы измерений 7 и 9, отклики на этанол в которых наиболее сильно отклоняются от среднего значения по всем измерениям от 3-го до 10-го (см. табл. 2), представлены для наглядности в линейном (рис. 1а) и логарифмическом (рис. 1б) масштабе.

казаться от применения многокомпонентных калибровочных смесей. Метан как ВС!

— ИСО, ASTM и ГОСТ. Определение примесей в капролактаме, аноне, аноле, метаноле, этаноле, водке, пропаноле и т.д.

— ГОСТ 2706.2-74 «Углеводороды ароматические бензольного ряда. Хроматографический метод определения основного

вещества и примесей в бензоле, толуоле и ксилоле».

Данный метод уже широко и успешно эксплуатируется в ОАО «Гродненский Азот», ОАО «Невинномысский Азот», ОАО «Черкасский Азот», ОАО «Щекоазот», ОАО «Северодонецкий Азот», РУП «Минский вино-водочный завод «Минск Кристалл», ФГП «Че-

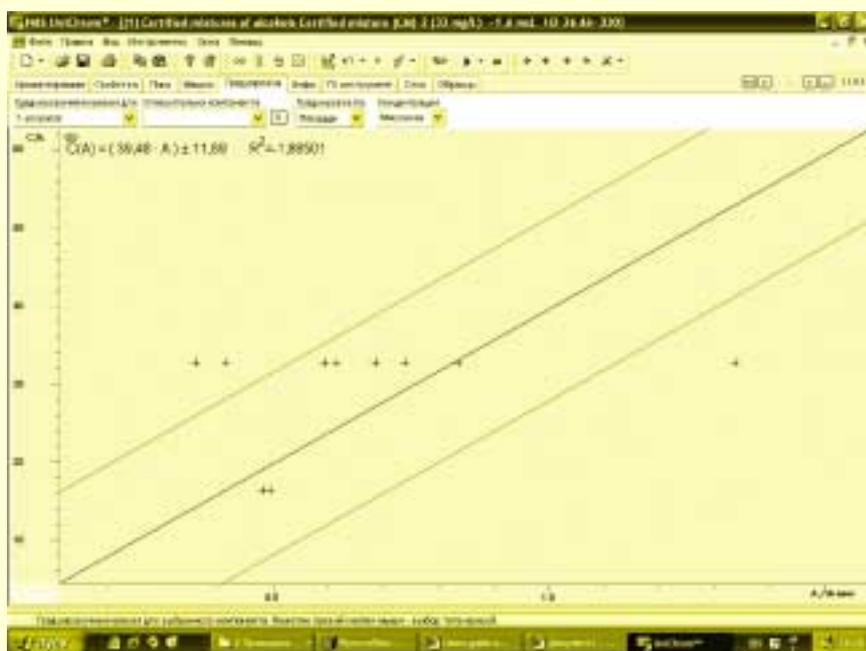


Рис. 2. Градуировочный график для 1-пропанола.

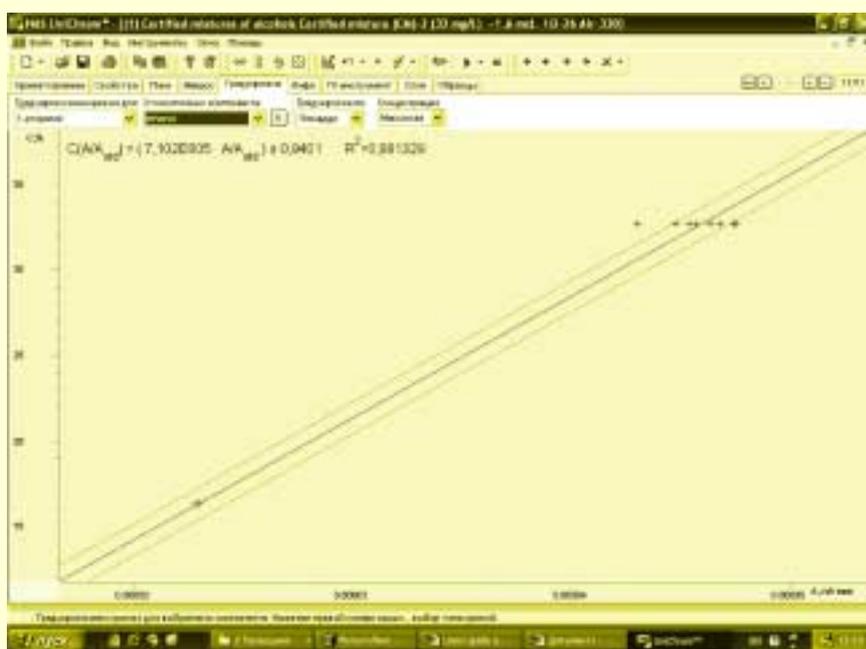


Рис. 3. Градуировочный график для 1-пропанола при включении нормировки каждой точки градуировки на основной компонент этанол.

боксарский ЛВЗ», ОАО «Новополоцкий НПЗ», ОАО «Мозырский НПЗ», ОАО «Лисичанскоргсинтез», ОАО «Могилевское ХИМВОЛОКНО».

— ISO 10315 «Cigarettes — Determination of nicotine in smoke condensates. Gas-chromatographic method». Данный метод уже второй год успешно эксплуатируется для тестирования всех сигарет в Беларуси в РУП «БелГИМ».

Авторы выражают искреннюю признательность за обсуждение результатов и полезные замечания Ш.Р. Фаткудиновой и Я.И. Яшину, а также всем многочисленным коллегам-исследователям, освоившим предложенный методический подход в повседневной работе своих контрольных лабораторий.

#### ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Сакодынский К.И., Бражников В.В., Волков С.А., Зельвенский В.Ю., Ганкина Э.С., Гатц В.Д. Аналитическая хроматография. — М.: Изд-во «Химия», 1993. — 463 с.
2. ГОСТ 5363-93. Водка. Правила приемки и методы анализа. — М.: Изд-во стандартов, 1994. — 27 с.
3. ГОСТ 5964-93. Спирт этиловый. Правила приемки и методы анализа. — М.: Изд-во стандартов, 1996. — 31 с.
4. ГОСТ Р 51698-2000. Водка и спирт этиловый. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей. — М.: Изд-во стандартов, 2001. — 11 с.