

Использование этанола в качестве внутреннего стандарта при хроматографическом количественном определении примесей в водке и этиловом спирте

Черепица С.В., Бычков С.М., Коваленко А.Н., Мазаник А.Л., Селёмина Н.М.

<http://www.unichrom.com/> lar@inp.minsk.by

Предложен метод количественного определения примесей с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта. Анализ экспериментальных данных указывает на высокие метрологические характеристики предложенного метода.

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 внутреннего стандарта (ВС). Как правило, процедура введения ВС сопряжена с определенными трудностями. 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 концентрации определяемых примесей составляют тысячные и менее доли процента. Например, ГОСТ 5363-93 /1/ на водку и ГОСТ 5964-93 /2/ на спирт этиловый регламентирует содержание альдегидов и высших спиртов (сивушные масла) 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.

В работе /4/ была высказана идея эффективности хроматографического измерения концентраций микропримесей в техническом бензоле, компонент которого используется в качестве ВС. Реализация данной методики выполнения измерений стала возможной благодаря внедрению систем регистрации хроматографического сигнала с динамическим диапазоном более семи десятичных порядков, позволяющим уверенно регистрировать и пики примесей и пик основного вещества без искажений. Использование основного компонента (растворителя) в качестве ВС позволяет отказаться от довольно сложной процедуры ввода ВС в исследуемый образец, как это требуется, например, по ГОСТ 2706-2-74 /5/ и по ТУ 6-11-0209955-1-88 /6/. Методика использования основного компонента в качестве внутреннего стандарта внедрена и широко используется при проведении регламентных измерений в ЦОТК Гродненского ПО "Азот" и ОАО "Невинномысский Азот".

С целью получения количественных характеристик предлагаемого метода именно для анализа токсичных примесей в водке и спирте этиловом была выполнена серия экспериментальных исследований с аттестованными смесями. Измерения были выполнены в контрольной лаборатории Минского винно-водочного завода "Кристалл". Аттестованные смеси соответствовали этиловому спирту, применяемому в производстве водок на Минском винно-водочном заводе "Кристалл".

Измерения проводились на хроматографе HP6890 с пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Использовалась капиллярная колонка HP-INNOWax Polyethylene Glycol № HP 19095N-126 внутренним диаметром 0,53 мм, длиной 60 м и толщиной пленки 1,0 мкм. С целью получения оптимального разрешения была выбрана следующая температурная программа: изотерма 50 °С в течение 4 мин, до 130 °С скорость нарастания температуры 4 °С/мин, затем до 200 °С скорость нарастания температуры 10 °С/мин и при достигнутой температуре изотерма в течение 2 мин. Расход газа носителя азота через колонку составлял 0,67 см³/с, расход водорода и воздуха составлял 0,5 см³/с и 5 см³/с соответственно. Деление потока на входе в колонку составляло 1:12. Объем вводимой пробы 1 мкл.

Вначале были найдены коэффициенты отклика детектора для исследуемых компонентов. Численные значения коэффициентов находили из измеренных данных аттестованной смеси с известным содержанием искомых примесей. Было проведено шесть измерений аттестованной смеси. В расчет были приняты этанол, изо-бутанол и изо-амилол. Экспериментально найденные значения коэффициентов приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Экспериментальные данные по определению коэффициентов отклика исследуемых компонентов в этиловом спирте

Компонент	К отклик абс [мг/(пА*с)] x10 ⁻⁸	К отклик отн [К отклик исслед. компонент / К отклик этанол]
1	2	3
Этанол	3,83	1,000
изо-бутанол	2,34	0,610
изо-амилол	2,26	0,591

Далее количественное содержание примесей в приготовленных аттестованных смесях рассчитывали методом градуировки по ГОСТ 30536-97 и методом ВС. В последнем случае в качестве ВС был выбран этиловый спирт. Полученные экспериментальные данные приведены в таблице 2.

Смеси № 3 и № 4 были приготовлены из смесей № 1 и № 2, соответственно, путем добавления к 10 мл последних по 14 мл воды. Объемное содержание этанола в смесях № 3 и № 4 составило 40 %, что соответствует требованиям на водку по ГОСТ 5363-93.

Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что расхождение величин измеренных концентраций исследуемых примесей в четырех аттестованных смесях, рассчитанных двумя способами, с использованием в качестве ВС основного компонента этанола и по ГОСТ 30536-97, не превосходит 10 %.

Изменение концентрации этилового спирта в исследуемой пробе привело к существенному возрастанию ошибки измерений по ГОСТ 30536-97. В тоже время, предлагаемый метод с использованием в качестве ВС основного компонента этанола оказался практически не чувствительным к изменению концентрации этанола в пробе, так как ПИД не чувствителен к воде и нормировка проводится на этиловый спирт.

Таким образом, наличие современных компьютерных систем регистрации и обработки хроматографических данных позволяет разрабатывать и внедрять в контрольные лаборатории методики выполнения хроматографических количественных измерений с использованием основного компонента смеси в качестве внутреннего стандарта. Это обеспечивает увеличение точности и воспроизводимости хроматографических измерений.

В заключение авторы выражают признательность за обсуждение полученных материалов В.В.Бражникову, Ш.Р.Фаткудиновой и Я.И.Яшину.

Таблица 2.

**Экспериментальные данные содержания токсичных примесей в этиловом спирте и водке,
измеренные по ГОСТ 30536-97 и методом внутреннего стандарта с использованием
в качестве последнего этилового спирта.**

Компонент	Аттестованная смесь №1 конц-ия изо-бутанола 0,5 мг/л конц-ия изо-амилола 1,5 мг/л (концентрация этанола 95,9 %)			Аттестованная смесь №2 конц-ия изо-бутанола 0,75 мг/л конц-ия изо-амилола 2,25 мг/л (концентрация этанола 95,9 %)			Аттестованная смесь №3 конц-ия изо-бутанола 0,5 мг/л конц-ия изо-амилола 1,5 мг/л (концентрация этанола 40,0 %)			Аттестованная смесь №4 конц-ия изо-бутанола 0,75 мг/л конц-ия изо-амилола 2,25 мг/л (концентрация этанола 40,0 %)		
	Площадь, пА*с	С, мг/л по ГОСТ и отклонение от значения по аттестату, %	С, мг/л по ВС и отклонение от значения по аттестату, %	Площадь, пА*с	С, мг/л по ГОСТ и отклонение от значения по аттестату, %	С, мг/л по ВС и отклонение от значения по аттестату, %	Площадь, пА*с	С, мг/л по ГОСТ и отклонение от значения по аттестату, %	С, мг/л по ВС и отклонение от значения по аттестату, %	Площадь, пА*с	С, мг/л по ГОСТ и отклонение от значения по аттестату, %	С, мг/л по ВС и отклонение от значения по аттестату, %
1	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
этанол	1 730 000	-	-	1 670 000	-	-	784 000	-	-	769 000	-	-
изо-бутанол	1,52	0,533 (6,5)	0,517 (3,5)	2,07	0,724 (-3,4)	0,729 (-2,8)	0,661	0,232(-53,7)	0,496 (-0,7)	1,01	0,354 (-52,8)	0,773 (3,1)
изо-амилол	4,53	1,538 (2,5)	1,493 (-0,4)	7,10	2,409 (7,1)	2,423 (7,7)	2,26	0,767 (-48,9)	1,644 (9,6)	3,32	1,127 (-49,9)	2,462 (9,4)

ЛИТЕРАТУРА.

1. ГОСТ 5363-93. Водка. Правила приемки и методы анализа.
2. ГОСТ 5964-93. Спирт этиловый. Правила приемки и методы анализа.
3. ГОСТ 30536-97. Водка и спирт этиловый. Газохроматографический метод определения содержания токсичных микропримесей.
4. Черепица С.В., Бычков С.М., Гациха С.М., Коваленко А.Н., Мазаник А.Л., Макоед Н.М. Экспертная компьютерная система регистрации, хранения и обработки спектрометрической информации ЮНИХРОМ 97. Метрология и приборостроение, №2/3, 2000, С.14-21.
5. ГОСТ 2706.2-74. Углеводороды ароматические бензольного ряда. Хроматографический метод определения содержания основного вещества и примесей в бензоле, толуоле и ксилоле.
6. ТУ 6-11-0209955-1-88. Винацетат-ректификат.
7. МИ 2334-95 Смеси аттестованные. Общие требования к разработке.