

УДК 543.544:543.8

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОСНОВНОГО КОМПОНЕНТА (РАСТВОРИТЕЛЯ) В КАЧЕСТВЕ ВНУТРЕННЕГО СТАНДАРТА ПРИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПРИМЕСЕЙ

© 2003 г. С. В. Черепица*, С. М. Бычков*, А. Н. Коваленко*, А. Л. Мазаник*,
Н. М. Селёмина**, О. Б. Серединская***

*Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета,
220050 Беларусь, Минск, ул. Бобруйская, 11

**Минский винно-водочный завод “Кристалл”
220030 Беларусь, Минск, ул. Октябрьская, 15

***Открытое акционерное общество “Невинномысский Азот”
357030 Невинномысск–7, ул. Низяева, 1

Поступила в редакцию 05.09.2001 г., после доработки 19.02.2002 г.

Предложен метод газохроматографического определения примесей с использованием основного компонента в качестве внутреннего стандарта. Показано, что такой метод позволяет получить достаточно высокие метрологические характеристики.

В хроматографии довольно часто приходится иметь дело с анализом смесей, представляющих собой основное вещество (растворитель) и сопутствующие ему примеси. Задача хроматографического анализа заключается в установлении концентрации основного вещества и концентраций регламентируемых примесей. Концентрации примесей определяют по возможности, методом добавки внутреннего стандарта (ВС) [1]. 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 [2] на водку и ГОСТ 5964–93 [3] на спирт этиловый регламентирует содержание альдегидов, высших спиртов и эфиров на уровне нескольких миллиграмм на литр безводного спирта, а это составляет порядка десятитысячных процента. Относительная сложность выполнения этого требования в ряде случаев вынуждает исследователей отказаться от метода ВС и применять метод внешнего стандарта или метод абсолютной градуировки, предусмотренный ГОСТ Р 51698–2000 [4].

В работе [5] была высказана идея о возможности хроматографического определения концентраций микропримесей в техническом бензоле, компонент которого используется в качестве ВС.

Использование основного компонента (растворителя) в качестве ВС позволяет отказаться от довольно сложной процедуры ввода ВС в исследуемый образец, как это требуется, например, по ТУ 6–11–0209955–1–88 [6].

С целью получения количественных характеристик предлагаемого метода были выполнены две серии экспериментальных исследований с аттестованными смесями. Измерения были выполнены в ЦОТК ОАО “Невинномысский Азот” и в контрольной лаборатории Минского винно-водочного завода “Кристалл”. Данные лаборатории аккредитованы в системе испытательных и поверочных лабораторий Госстандарта. Аттестованные смеси приготавливались весовым методом с использованием хроматографически чистых веществ в соответствии с требованиями МИ 2334–95 [7]. Первая аттестованная смесь по своему компонентному составу были близка к товарной продукции, выпускаемой по ТУ 6–11–0209955–1–88. Вторая аттестованная смесь соответствовала этиловому спирту, применяемому в производстве водок на Минском винно-водочном заводе “Кристалл”. В обоих случаях погрешность содержания компонентов исследуемых примесей в приготовленных аттестованных смесях не превышала 1%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения в ЦОТК ОАО “Невинномысский Азот” были выполнены на хроматографе Цвет–100 с пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Регистрацию хроматограмм проводили с помощью

Таблица 1. Экспериментальные данные по использованию основного компонента (ОК) в качестве внутреннего стандарта (ВС) при анализе примесей в винилацетате (ВА)

Смесь	Компонент	Конц-ия по аттестату, %	Площадь средняя, пА × с	s_r , %	c_{TY} , %	$d(c_{AC} - c_{TY})$, %	$c_{ВС(ОК)}$, %	$d(c_{AC} - c_{ВС(ОК)})$, %	$d(c_{TY} - c_{ВС(ОК)})$, %
Аттестованная смесь АС-1	Ацетальдегид	0.065	72.8	2.5					
	Ацетон	0.324	595.8	3.0					
	Винилацетат	97.642	111847.5	3.4					
	Бензол	0.700	2662.5	3.4					
	<i>n</i> -Октан	1.269	4385.4	3.7					
Неаттестованная смесь	Ацетальдегид		0.2	19.5	0.0002		0.00018		3.7
	Ацетон		10.6	2.1	0.006		0.00591		3.7
	Винилацетат		108822.5	1.8	99.923		99.92532		-0.003
	Бензол		40.5	5.0	0.011		0.01095		3.7
	<i>n</i> -Октан	0.0598	193.8	3.9	0.060		0.05765		3.7
Контрольная аттестованная смесь АС-2	Ацетальдегид	0.021	23.4	2.5	0.0211	1.36	0.0206	3.5	2.2
	Ацетон	0.211	393.6	2.1	0.2171	-2.89	0.2123	-0.6	2.2
	Винилацетат	99.0646	112772.5	2.5	99.0454	0.02	99.0665	-0.002	-0.02
	Бензол	0.227	901.2	2.7	0.2404	-5.92	0.2351	-3.6	2.2
	<i>n</i> -Октан	0.476	1621.9	3.7	0.4760	0.00	0.4655	2.2	2.2

Примечание. Неаттестованная смесь – исходный винилацетат.

системы UniChrom 97 [4]. В блоках АЦП системы UniChrom 97 имеются встроенные прецизионные усилители малых токов с микропроцессорным переключением диапазонов усиления, что позволяет снимать сигнал непосредственно с выхода пламенно-ионизационного детектора хроматографа. В данном случае имеет место уверенная регистрация пиков микропримесей с концентрацией на уровне 10^{-5} отн. % и пика основного вещества (растворителя) без зашкаливания. Динамический диапазон регистрации концентраций исследуемых компонентов составляет 10^7 . Хроматографическая колонка длиной 3 м и внутренним диаметром 3.5 мм и была заполнена сорбентом Хромосорб W(NAW) с 10% неподвижной жидкой фазой ПЭГ-1000. Измерения выполнялись в изотермическом режиме при температуре термостата колонок 80°C . Расход газа носителя (аргона) составляли 1.5 мл/с; расходы водорода и воздуха составляли 1.3 и 4.2 мл/с, соответственно.

Измерения в лаборатории по контролю производства Минского вино-водочного завода "Кристалл" были выполнены на хроматографе HP6890 с ПИД. Использовали капиллярную колонку HP-INNOWax Polyethylene Glycol No. HP 19095N-126 длиной 60 м, с внутренним диаметром 0.53 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 1.0 мкм. С целью получения оптимального разре-

шения была выбрана следующая температурная программа: изотермический режим 50°C в течение 4 мин, затем нагрев до 130°C со скоростью нарастания температуры 4 град/мин, затем нагрев до 200°C со скоростью нарастания температуры 10 град/мин и далее изотермический режим в течение 2 мин. Расход газа носителя азота через колонку составлял 0.067 мл/с, расходы водорода и воздуха составляли 0.5 мл/с и 5 мл/с, соответственно. Деление потока на входе в колонку составляло 1 : 12. Объем вводимой пробы 1 мкл. Ввод пробы осуществляли с помощью автоматического устройства HP7673.

Таблица 2. Экспериментальные данные по определению относительных массовых коэффициентов отклика детектора $K_{отн}$ для исследуемых компонентов $K_{ик}$ в этиловом спирте в соответствии с ГОСТ Р 51698-2000. $K_{отн} = K_{ик}/K_{этанол}$

Компонент	$K_{ик} \times 10^{-9}$, мг/пА × с	$K_{отн}$
Этанол	0.595	1.00
Изо-Бутанол	0.39	0.66
Изо-Пентанол	0.33	0.55

Таблица 3. Экспериментальные данные о содержании токсичных примесей в этиловом спирте и водке, измеренные по ГОСТ Р 51698-2000 и с использованием в качестве внутреннего стандарта (ВС) этилового спирта. Концентрация этанола (%) в аттестованных смесях: № 1 – 95.9 (0.5 мг/л *изо*-C₄ + 1.5 мг/л *изо*-C₅); № 2 – 95.9 (0.75 мг/л *изо*-C₄ + 2.25 мг/л *изо*-C₅); № 3 – 40.0 (0.5 мг/л *изо*-C₄ + 1.5 мг/л *изо*-C₅); № 4 – 40.0 (0.75 мг/л *изо*-C₄ + 2.25 мг/л *изо*-C₅). В скобках дано отклонение концентрации от значения по аттестату, %

Компонент	№ 1			№ 2		
	Площадь, пА × с	с, мг/л по ГОСТ	с, мг/л по ВС	Площадь, пА × с	с, мг/л по ГОСТ	с, мг/л по ВС
Этанол	1730000	–	–	1670000	–	–
<i>изо</i> -Бутанол	1.52	0.533 (6.5)	0.517 (3.5)	2.07	0.724 (–3.4)	0.729 (–2.8)
<i>изо</i> -Пентанол	4.53	1.538 (2.5)	1.493 (–0.4)	7.10	2.423 (7.1)	2.423 (7.7)
Компонент	№ 3			№ 4		
	Площадь, пА × с	с, мг/л по ГОСТ	с, мг/л по ВС	Площадь, пА × с	с, мг/л по ГОСТ	с, мг/л по ВС
Этанол	784000	–	–	769000	–	–
<i>изо</i> -Бутанол	0.661	0.232 (–53.7)	0.496 (–0.7)	1.01	0.354 (–52.8)	0.773 (3.1)
<i>изо</i> -Пентанол	2.26	0.767 (–48.9)	1.644 (9.6)	3.32	1.127 (–49.9)	2.462 (9.4)

Примечания: *изо*-C₄ – *изо*-бутанол, *изо*-C₅ – *изо*-пентанол.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Численные значения относительных массовых коэффициентов K_i отклика детектора находили из данных по хроматографическому анализу аттестованной смеси с известными значениями массовых долей определяемых веществ и вещества внутреннего стандарта по следующей формуле:

$$K_i = \frac{S_{st}^{at} X_i^{at}}{S_i^{at} X_{st}^{at}}, \quad (1)$$

где S_i^{at} и S_{st}^{at} – площади хроматографических пиков i -го определяемого вещества и вещества внутреннего стандарта в аттестованной пробе, соответственно, X_i^{at} и X_{st}^{at} – массовые доли i -го определяемого вещества и вещества внутреннего стандарта, соответственно.

Массовую долю определяемого вещества X_i (%) в пробе находили по следующей формуле

$$X_i = K_i S_i X_{st} / S_{st}, \quad (2)$$

где S_i и S_{st} – площади хроматографических пиков i -го определяемого вещества и вещества внутреннего стандарта в исследуемой пробе, соответственно, X_{st} – массовая доля вещества внутреннего стандарта в пробе.

Вначале были найдены относительные массовые коэффициенты отклика детектора для определяемых компонентов. Численные значения ко-

эффициентов находили из измеренных данных аттестованной смеси с известным содержанием искомым примесей. Было проведено по четыре измерения каждой аттестованной смеси.

Количественное содержание примесей рассчитывали методом ВС двумя способами. В первом случае в качестве ВС был выбран n -октан в соответствии с ТУ 6–11–0209955–1–88. Во втором случае в качестве ВС был выбран основной компонент винилацетат.

Расчет концентраций определяемых примесей и основного компонента проводили методом итераций в два этапа. На первом этапе априори величину массовой концентрации X_{st}^0 основного компонента, выбираемого в качестве внутреннего стандарта, принимали равной 100%. Рассчитывали концентрации примесей по формуле (2). На втором этапе уточняли величину массовой концентрации основного компонента по следующей формуле:

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

где суммирование происходит по всем компонентам примесей. Индекс суммирования j отвечает основному компоненту. Основной компонент в суммировании не учитывается. Затем рассчитывали концентрации примесей по формуле (2), в которую подставляли уточненное значение величины X_{st} , полученное из формулы (3).

Анализ полученных экспериментальных данных, представленных в табл. 1, показывает, что расхождение величин концентраций исследуемых примесей, рассчитанных двумя способами, с использованием в качестве ВС октана по ТУ 6-11-0209955-1-88 и основного компонента (растворителя) винилацетата, не превосходит 6%. Отметим, что значения концентраций, рассчитанных вторым способом, отличаются от аттестованных соответствующих значений не более чем на 3.5%.

Процедура нахождения относительных массовых коэффициентов отклика детектора для определяемых компонентов в лаборатории завода "Кристалл" была аналогична описанной выше в случае анализа примесей в винилацетате. Численные значения коэффициентов находили из измеренных данных аттестованной смеси с известным содержанием искомым примесей. Было проведено шесть измерений аттестованной смеси. В качестве внутреннего стандарта был выбран этанол. В расчет были приняты этанол, *изо*-бутанол и *изо*-пентан. Экспериментально найденные значения коэффициентов приведены в табл. 2.

Далее количественное содержание примесей в приготовленных аттестованных смесях рассчитывали методом градуировки по ГОСТ Р 51698-2000 и методом ВС. В последнем случае в качестве ВС был выбран этиловый спирт. Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 3.

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 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 Р 51698-2000, не превосходит 10%.

Изменение концентрации этилового спирта в исследуемой пробе привело к существенному возрастанию ошибки измерений по ГОСТ Р 51698-2000. В то же время, предлагаемый метод с использованием в качестве ВС основного компонента этанола оказался практически нечувствительным к изменению концентрации этанола в пробе.

Таким образом, наличие современных компьютерных систем с расширенным динамическим диапазоном регистрации выходного хроматографического сигнала позволяет использовать основной компонент смеси в качестве внутреннего стандарта. Это позволяет существенно упростить всю процедуру выполнения хроматографического измерения. Например, появляется возможность при проведении хроматографических измерений токсичных микропримесей в водке и спирте этило-

вом отказаться от периодических построений градуировочных графиков по набору аттестованных смесей [8], так как значения относительных массовых коэффициентов K_i отклика детектора являются постоянными для конкретного прибора, и их достаточно один раз определить по аттестованной смеси.

Рассмотренный выше метод планируется применить также при анализе компонентного состава природного горючего газа по ГОСТ 23781-87 [9] и по ISO 6974 [10], а также содержания воды и никотина в конденсате дыма по ГОСТ 30622.1-98 [11], ГОСТ 30570-98 [12] и по ISO 10362-1-91 [13], ISO 10315-91 [14].

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сакодынский К.И., Бражников В.В., Волков С.А., Зельвенский В.Ю., Ганкина Э.С., Гатц В.Д. Аналитическая хроматография., М.: Химия, 1993. 463 с.
2. ГОСТ 5363-93. Водка. Правила приемки и методы анализа.
3. ГОСТ 5964-93. Спирт этиловый. Правила приемки и методы анализа.
4. ГОСТ Р 51698-2000. Водка и спирт этиловый. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей.
5. Черепица С.В., Бычков С.М., Гацуха С.М., Коваленко А.Н., Мазаник А.Л. Экспертная компьютерная система регистрации, хранения и обработки спектрометрической информации ЮНИХРОМ 97. Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. 2001. № 3. С. 68.
6. ТУ 6-11-0209955-1-88. Винилацетат-ректификат.
7. МИ 2334-95 Смеси аттестованные. Общие требования к разработке.
8. Помазанов В.В., Петров А.П. Перспективы использования метода газовой хроматографии. Партнеры и конкуренты. 2000. № 8. С. 21.
9. ГОСТ 23781-87. Газы горючие природные. Хроматографический метод определения компонентного состава.
10. ISO 6974. Natural gas – Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography.
11. ГОСТ 30622.1-98. Сигареты. Определение содержания воды в конденсате дыма. Метод газовой хроматографии.
12. ГОСТ 30570-98. Сигареты. Определение содержания никотина в конденсате дыма. Метод газовой хроматографии.
13. ISO 10362-1-91. Cigarettes – Determination of water in smoke condensates. Part 1. Gas-chromatographic method.
14. ISO 10315-91. Cigarettes – Determination of nicotine in smoke condensates. Gas-chromatographic method.