

УДК 543.544.32:547.262

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭТИЛОВОГО СПИРТА С КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ МЕТОДОМ РЭЛЕЕВСКОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ

В.А.Крылов, А.В.Митин, О.Ю.Чернова, Е.В.Пылова*

Совместная аналитическая лаборатория: Нижегородский государственный университет – SHIMADZU,

603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, химический факультет

**Институт химии высокочистых веществ РАН,*

603950, Нижний Новгород, Тропинина, д. 49

krylov@ihps.nnov.ru

Поступила в редакцию 15 июля 2005 г.

Разработан метод эффективного концентрирования примесей рэлеевской дистиляцией. Определен интервал скоростей испарения спирта, позволяющий достигать значений коэффициента концентрирования примесей 13,5-98. Пределы обнаружения нормированных примесей н-пропанола, изобутанола, н-бутанола, изоамилола и н-амилола составили 0,03-0,002 мг/л, а детектирующей примеси диэтилфталата - 0.001 мг/л.

Крылов Валентин Алексеевич - доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии химического факультета Нижегородского государственного университета им Н.И. Лобачевского, заведующий лабораторией аналитической химии высокочистых веществ Института химии высокочистых веществ РАН.

Область научных интересов: аналитическая химия высокочистых веществ, экоаналитика.

Автор около 200 публикаций.

Митин Александр Вячеславович – ассистент кафедры аналитической химии химического факультета Нижегородского государственного университета им Н.И. Лобачевского.

Область научных интересов: анализ пищевых продуктов и объектов окружающей среды.

Автор 4 статей.

Чернова Ольга Юрьевна - старший научный сотрудник лаборатории аналитической химии высокочистых веществ Института химии высокочистых веществ РАН.

Область научных интересов: аналитическая химия высокочистых веществ.

Автор более 30 публикаций.

Пылова Елена Викторовна – ассистент кафедры аналитической химии химического факультета Нижегородского государственного университета им Н.И. Лобачевского.

Область научных интересов: анализ объектов окружающей среды.

Автор 3 статей.

Чистота этилового спирта очень важна в производстве вино-водочной продукции. По примесному составу этилового спирта возможно установление источника его происхождения. Пределы обнаружения примесей, достигаемые в газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором находятся на уровне 0,1 мг/л и позволяют надежно контролировать в очищенном ректификацией спирте метанол, ацетальдегид и изопропанол [1, 2]. Содержание остальных, как правило, ниже чувствительности анализа, из-за чего невозможно сделать однозначные выводы о пищевых качествах этилового спирта. Гораздо большими возможностями обладает хромато-масс-спектрометрический метод, но из-за высокой стоимости приборного оснащения он мало доступен [3].

Возможным путем снижения газохроматографических пределов обнаружения примесей в этиловом спирте является использование предварительного концентрирования [4]. В литературе описаны методы фронтального концентрирования примесей с применением цеолитов и силикагеля в качестве адсорбентов [5, 6]. Эти методы не нашли широкого применения из-за каталитической активности цеолитов [5] и низкой эффективности концентрирования сивушных масел при использовании силикагеля [6]. Возможно концентрирование примесей методом ректификации. Однако это требует применения специальной сложной аппаратуры, и, кроме того,

при температуре ректификационного концентрирования возможно протекание побочных реакций с участием этилового спирта, приводящих к образованию ложных примесей ацетальдегида и ряда сложных эфиров.

Нами разработан простой метод концентрирования вышекипящих примесей в этиловом спирте с применением рэлеевской дистилляции [7]. Рэлеевская дистилляция проста в аппаратном оформлении и может быть осуществлена при температурах близких к комнатной. При испарении спирта примеси меньшей летучести накапливаются в жидком концентрате. Процесс дистилляционного концентрирования описывается уравнением Рэлея:

$$K_k = \frac{C_k}{C_0} = (V_k / V_0)^{\frac{\alpha-1}{\alpha}}, \quad (1)$$

где K_k – коэффициент концентрирования; V_k и V_0 – объемы концентрата и исходной пробы; C_k и C_0 – концентрация примесей в концентрате и исходной смеси; α – коэффициент распределения примесей между паром и жидкостью.

Из уравнения (1) видно, что коэффициент концентрирования определяется коэффициентом распределения α и заметно зависит от степени сжатия пробы V_k/V_0 . Принимая в качестве практически достижимой степени сжатия пробы $V_k/V_0 = 1/100$, получаем, что даже при умеренных коэффициентах распределения $\alpha = 2-10$, характерных для нормируемых ГОСТ Р 51652-2000 сивушных масел, коэффициент концентрирования K_k может достигать соответственно 10 – 60. Это существенно для снижения пределов обнаружения данных веществ.

Относительная погрешность определения примесей с концентрированием выражается:

$$\Theta_{C_0} = \sqrt{\Theta_{C_k}^2 + \Theta_g^2 \left(\frac{\alpha-1}{\alpha}\right)^2 + \Theta_a^2 \left(\frac{\ln g}{\alpha}\right)^2}, \quad (2)$$

где $g = V_k/V_0$, Θ_{C_k} , Θ_g , Θ_a – погрешности определения C_k , g и α .

Погрешность определения Θ_g выражается как:

$$\Theta_g = \sqrt{\Theta_{V_0}^2 + \Theta_{V_k}^2},$$

где Θ_{V_0} и Θ_{V_k} погрешности определения V_0 и V_k .

С использованием взвешивания исходного спирта и концентрата относительная погрешность Θ_g не превышает 0,01. Относительная погрешность определения примесей в концентрате составляет 0,1–0,15, а коэффициента распределения 0,05–0,10. Таким образом, даже при долях неиспаренной жидкости $V_k/V_0 = 0,01-0,03$ суммарная относительная погрешность определения

примесей не превышает 0,11–0,18.

Экспериментальная часть

Дистилляционное концентрирование этилового спирта осуществляли в приборе, изображенном на рис. 1. Основными деталями аппарата для дистилляционного концентрирования являются сосуд 3, в котором находится перегоняемый спирт, приемная колба 8 и тройник 6 для вакуумирования. Стеклообразный сосуд 3 выполнен в виде цилиндра диаметром 12 см с плоским дном, в котором имеется углубление для сбора концентрата объемом 0,5–0,8 мл. Изоляция спирта от окружающей среды осуществлялась с помощью бесшмазочных кранов 4, 6, 7, изготовленных из стекла и фторопласта. Отдельные детали установки соединялись с помощью коротких отрезков хлорвинилового трубки 5. Для перемешивания спирта во время испарения использовалась никелевая магнитная мешалка 2, запаиваемая в тонкостенный стеклянный капилляр. Скорость вращения мешалки составляла 50–70 оборотов в минуту. При больших скоростях наблюдалось образование пузырей, приводивших к неравновесному уносу спирта. Перед экспериментом с помощью форвакуумного насоса 2НВР-5ДМ вакуумировали сосуд-приемник 8, а затем при закрытом кране 7 откачивали остаточный воздух из сосуда 3 со спиртом. Объем спирта в концентрате 3 определяли по массе спирта разностным методом взвешиванием на весах Sartorius A200S. Объем исходного спирта обычно составлял 30 – 70 мл. Дистилляционное концентрирование проводили до остаточной массы концентрата 0,24 – 0,39 г, что соответствовало объему 0,31 – 0,52 мл.

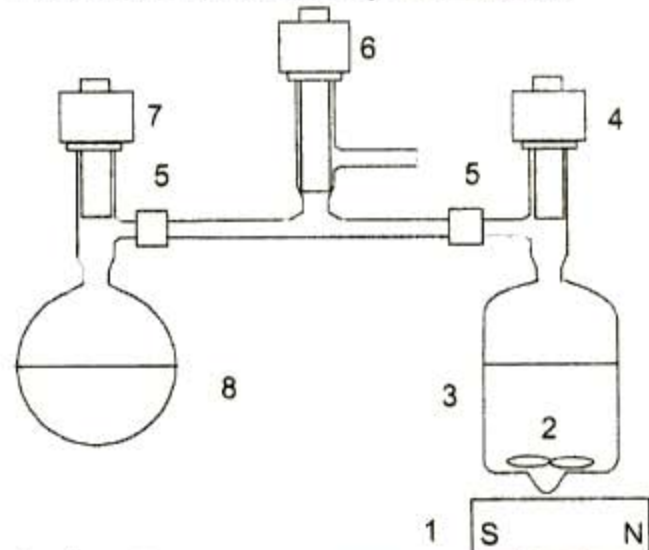


Рис. 1. Прибор для концентрирования вакуумной дистилляцией. 1 – магнитная мешалка; 2 – никелевая мешалка; 3 – концентратор; 4, 6, 7 – бесшмазочные краны; 5 – соединительные трубки; 8 – приемник

Скорость испарения спирта регулировалась интенсивностью нагревания сосуда испарителя и охлаждением приемника конденсата. Температура испарителя составляла 20-30 °С, конденсатора - 0 °С. В качестве модельного вещества использовался пищевой спирт ГОСТ Р 51652-2000 ("Спирт этиловый ректифицированный из пищевого сырья. Технические условия"). В спирт вводились примеси *n*-пропанола (х.ч.), изобутанола (ГОСТ 6016-77), *n*-бутанола (х.ч.), изоамилола (ГОСТ 5830-79) и *n*-амилола (х.ч.). Концентрирование примесей проводилось также как из технического спирта (ГОСТ 18300-87), так и из пищевого, очищенного ректификацией [8].

Газохроматографический анализ спирта проводился на хроматографе Shimadzu 14 В с пламенно-ионизационным детектором. Разделение примесей осуществлялось в колонке HP FFAP 60 м x 0,32 мм ($d_f = 0,5$ мкм). Условия анализа составляли: температура испарителя 190 °С; температура колонки - 75 °С (7 мин), нагрев 15 °С/мин до 220 °С (28 мин), объем вводимой пробы составлял 1 мкл. В качестве газа-носителя использовался азот ($V = 1,2$ мл/мин), деление потока газа-носителя было равным 1:50.

Результаты и их обсуждение

На рис.2 представлена зависимость эффективного коэффициента распределения примесей от скорости испарения спирта.

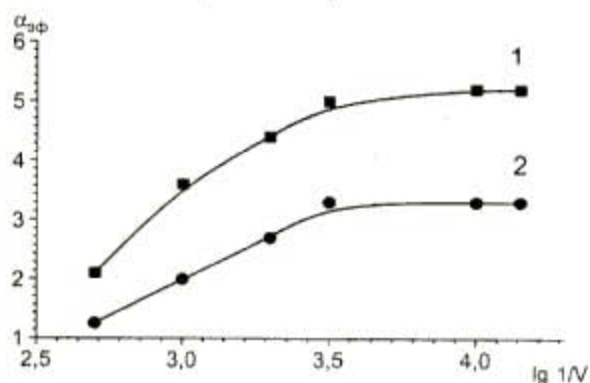


Рис.2. Зависимость эффективного коэффициента распределения $\alpha_{эф}$ от скорости перегонки V_n . 1 - для *n*-бутанола, 2 - для изобутанола.

Видно, что с уменьшением скорости испарения от $2 \cdot 10^{-3}$ мл/см²с до $7 \cdot 10^{-3}$ мл/см²с величины коэффициента распределения возрастают в 1,5 - 2 раза. Равновесное значение коэффициента распределения достигается при скорости испарения $\leq 3 \cdot 10^{-4}$ мл/см²с. Эксперименты по концентрированию примесей в реальных образцах проводились при скорости испарения (2-3) 10^{-4} мл/см²с. В табл. 1 представлены экспериментальные значения коэффициентов концентрирования приме-

сей и рассчитанные на их основе по выражению (1) коэффициенты распределения, там же приведены их литературные значения для температуры, близкой к установленной в экспериментах. Видно, что наблюдается хорошее согласие экспериментальных и литературных значений. Коэффициенты распределения определялись в интервале концентраций примесей 0,03 - 10 мг/л. Статистически значимого различия не обнаружено, что подтверждает независимость коэффициентов распределения молекулярных примесей от концентрации в области микросодержаний [7]. Значения коэффициента концентрирования для примесей сивушных масел велики и составляют 13,5 - 64,2. Возможность концентрирования денатурирующих добавок продемонстрирована на примере примеси диэтилфталата. В качестве модели использовался очищенный спирт с добавкой диэтилфталата ($3 \cdot 10^{-1}$ мг/л). Из таблицы видно, что величина коэффициента распределения для диэтилфталата составляет 233 ± 20 . Это позволяет достигать коэффициента концентрирования на уровне двух порядков и он фактически определяется степенью сжатия пробы.

Таблица 1

Результаты определения коэффициентов концентрирования и распределения примесей, нормируемых в этиловом спирте (T=22°C)

Примесь	K_x	α	α [9]
<i>n</i> -C ₃ H ₇ OH	13,5±1,2	2,3±0,3	2,4±0,1
<i>i</i> -C ₄ H ₉ OH	24,7±2,2	3,3±0,4	-
<i>n</i> -C ₄ H ₉ OH	41,2±3,9	5,2±0,7	5,0±0,25
<i>i</i> -C ₅ H ₁₁ OH	63,7±5,8	10,2±1,3	-
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ OH	64,2±5,9	10,4±1,4	10,0±1,0
C ₆ H ₅ (COOC ₂ H ₅)	98,1±9,6	233±20	-

*Для $V/V_0 = 0,01$

На рис.3 представлены хроматограммы очищенного пищевого и гидролизного спиртов [8] до и после концентрирования.

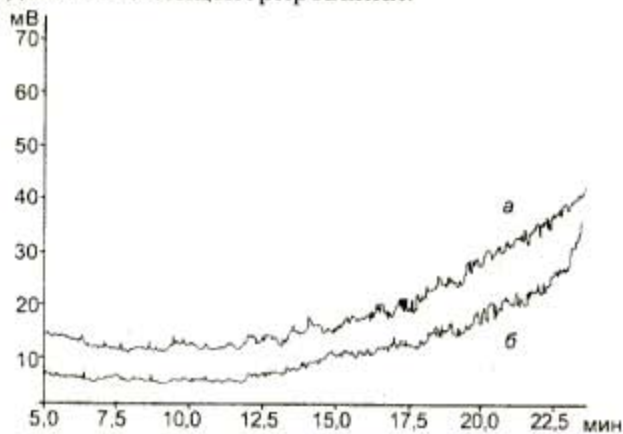


Рис.3. Хроматограммы очищенного гидролизного(а) и пищевого(б) спиртов до концентрирования

Степень сжатия пробы V_k/V_0 составляла 0,01 – 0,0097. Из рисунка видно, что в исходных образцах спирта примеси не зарегистрированы. После концентрирования определены примеси н-пропанола, изобутанола, н-бутанола, изоамилового спирта и уксусной кислоты (рис 4). Соотношение сигнал-шум для обнаруженных примесей составило 4:1 - 25:1, а концентрация – 0.01-0.04 мг/л. Из хроматограмм также видно, что в концентратах содержатся неидентифицированные примеси, менее летучие, чем изоамилол.

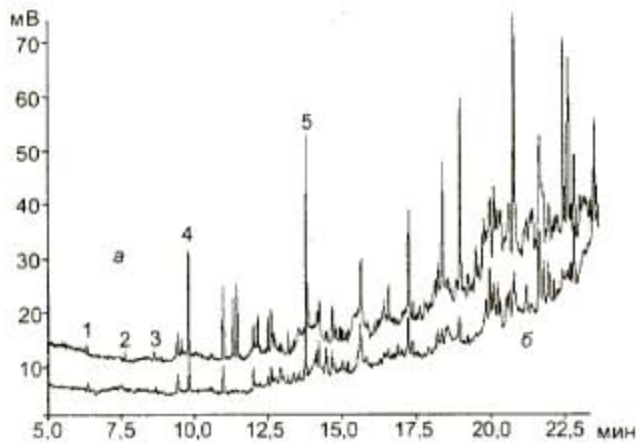


Рис.4. Хроматограммы очищенного гидролизного (а) и пищевого (б) спиртов после концентрирования 1-н-пропанол, 2-изобутанол, 3-н-бутанол, 4-изоамиловый спирт, 5-уксусная кислота

В табл. 2 представлены значения абсолютного (мг) и относительного (мг/л) пределов обнаружения примесей изученных веществ.

1. Вязьмина Н.А. Применение методов газовой хроматографии для идентификации происхождения спирта / Н.А.Вязьмина, С.А.Савчук // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57, № 8. С. 813-819.
 2. Помазанов В.В. Перспективы использования метода газовой хроматографии / В.В.Помазанов, А.П.Петров // Партнеры и Конкуренты. 2000. №8. С. 25-28.
 3. Муратшин А.М. Определение происхождения спирта методом хромато-масс-спектрометрии / А.М.Муратшин, Е.Г.Галкин, А.Т.Нигматуллин и др. //Партнеры и Конкуренты. 2001. №2. С. 27-34.
 4. Савчук С.А. Применение хроматографии и спектрометрии для идентификации подлинности спиртных напитков / С.А.Савчук, В.Н.Власов, А.П.Апполонова и др. // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56, №3. С. 246-264.
 5. Грязнов В.П. Метод определения микропримесей этилового спирта и водки /В.П.Грязнов, Н.Г.Положенцева, Г.М.Сальникова и др. // Ферментно - спирто-

Таблица 2

Пределы газохроматографического обнаружения примесей в этиловом спирте, мг/л

примесь	абсолютный предел, мг · 10 ⁻⁸	относительный без концентрирования, мг/л	относительный сконцентрированием, мг/л
n - C ₃ H ₇ OH	6,0	0,3	0,03
i - C ₄ H ₉ OH	2,0	0,1	0,004
n - C ₄ H ₉ OH	2,0	0,1	0,003
i - C ₅ H ₁₁ OH	2,0	0,1	0,002
n - C ₅ H ₁₁ OH	4,0	0,2	0,003
C ₆ H ₄ (COOC ₂ H ₅) ₂	1,8	0,09	0,001

Предел обнаружения примесей с концентрированием находился из отношения абсолютного предела к максимальному объему пробы (100 мл) с учетом степени извлечения примесей. Возможное поступление загрязнений из аппаратуры в процессе концентрирования учитывалось осуществлением контакта 1 мл спирта с содержанием примесей ниже предела прямого обнаружения. Температура поддерживалась на уровне 30°С, время контактирования составляло 3 часа. Отсутствие статистически значимых изменений свидетельствует о надежности оценки предела обнаружения с концентрированием.

Таким образом, применение метода релееской дистилляции позволяет эффективно концентрировать в этиловом спирте примеси вышекипящих веществ и понизить пределы их обнаружения до 0,03-0,001 мг/л.

ЛИТЕРАТУРА

вая промышленность. 1968. №8. С. 9-12.
 6. Березкин В.Г. Применение вытеснительного концентрирования для определения примесей в органических растворителях. Сообщение 1. Определение примесей в абсолютированном этиловом спирте / В.Г.Березкин, Л.Н.Коломиец, В.С.Татаринский, // Журн. аналит. химии. 1969. Т. 24, №7. С. 1095-1099.
 7. Зельвенский Я.Д. Ректификация разбавленных растворов /Я.Д.Зельвенский, А.А.Титов, В.А.Шальгин. Л.: Химия, 1974. С. 15.
 8. Девярых Г.Г. Очистка этилового спирта ректификацией в режиме эмульгирования /Г.Г.Девярых, Л.Г.Мурский, А.В.Логинов и др. //Высококачественные вещества. 1988, № 6. С. 129-131.
 9. Еллиев Ю.Е. Получение и анализ чистых веществ /Ю.Е.Еллиев, В.И.Зверева. Горький: ГГУ, 1984. С. 70-73.
 10. Степин Б.Д. Методы получения особо чистых неорганических веществ / Б.Д.Степин, И.Г.Герштейн, Г.З.Блюм и др. Л.: Химия, 1969. С. 7

* * * * *