

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 дистилляцией. 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 денатурирующей 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;  $\alpha$  – коэффициент распределения примесей между паром и жидкостью.

Из уравнения (1) видно, что коэффициент концентрирования определяется коэффициентом распределения  $\alpha$  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:

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

где  $g = V_k/V_0$ ,  $\Theta_{C_k}$ ,  $\Theta_g$ ,  $\Theta_\alpha$  – погрешности определения  $C_k$ ,  $g$  и  $\alpha$ .

Погрешность определения  $\Theta_g$  выражается как:

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

где  $\Theta_{V_0}$  и  $\Theta_{V_k}$  погрешности определения  $V_0$  и  $V_k$ .

С использованием взвешивания исходного спирта и концентрата относительная погрешность  $\Theta_g$  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 хлорвиниловой трубки 5. Для перемешивания спирта во время испарения использовалась никелевая магнитная мешалка 2, запаянная 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 2НВП-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.

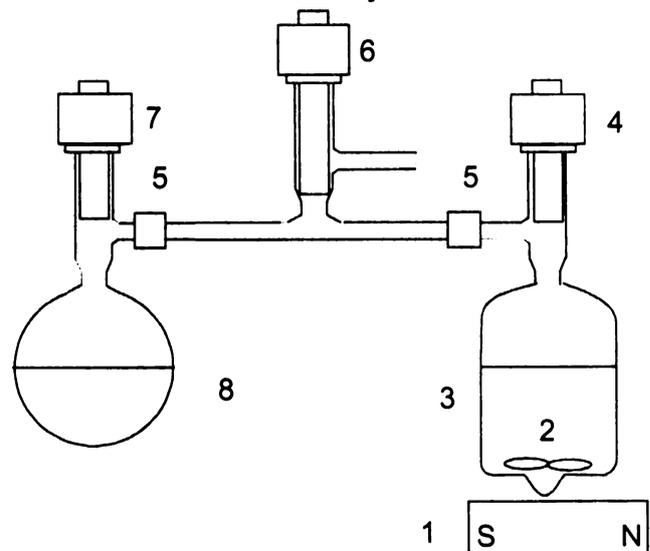


Рис.1. Прибор для концентрирования вакуумной дистилляцией. 1 – магнитная мешалка; 2 – никелевая мешалка; 3 – концентратор; 4, 6, 7 – бесшмазочные краны; 5 – соединительные трубки; 8 – приемник

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 ректификованный 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, доочищенных 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 ( $d_r = 0,5$  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.

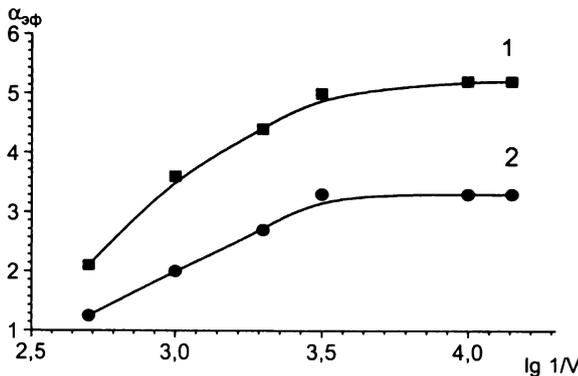


Рис.2. Зависимость эффективного коэффициента распределения  $\alpha_{эф}$  от скорости перегонки  $V_n$   
1 - для *n*-бутанола, 2 - для изобутанола.

Видно, что с уменьшением скорости испарения от  $2 \cdot 10^{-3}$  мл/см<sup>2</sup>с до  $7 \cdot 10^{-5}$  мл/см<sup>2</sup>с величины коэффициента распределения возрастают в 1,5 – 2 раза. Равновесное значение коэффициента распределения достигается при скорости испарения  $\leq 3 \cdot 10^{-4}$  мл/см<sup>2</sup>с. Эксперименты по концентрированию примесей в реальных образцах проводились при скорости испарения (2-3)  $10^{-4}$  мл/см<sup>2</sup>с. 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  $233 \pm 20$ . 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 °С)

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

\*Для  $V_r/V_o = 0,01$

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

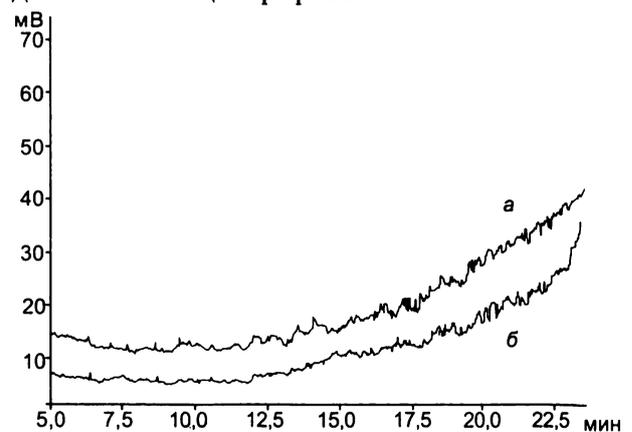


Рис.3. Хроматограммы доочищенного гидролизного(а) и пищевого(б) спиртов до концентрирования

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.

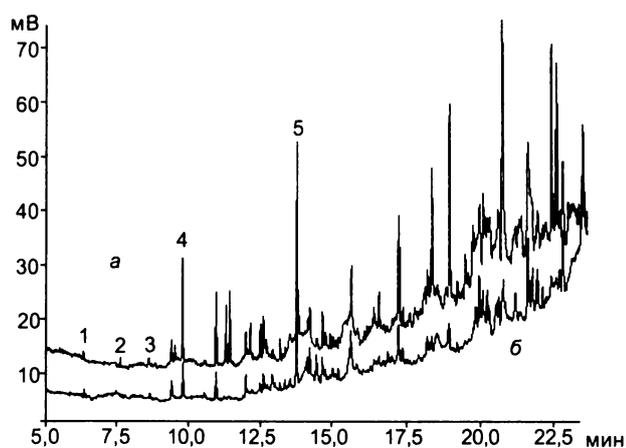


Рис.4. Хроматограммы доочищенного гидролизного (а) и пищевого (б) спиртов после концентрирования 1-н-пропанол, 2-изобутанол, 3-н-бутанол, 4-изоамиловый спирт, 5-уксусная кислота

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	относительный	относительный
	предел, мг · 10 <sup>-8</sup>	без концен- трирования, мг/л	с концентри- рованием, мг/л
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	6,0	0,3	0,03
i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	2,0	0,1	0,004
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	2,0	0,1	0,003
i-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	2,0	0,1	0,002
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	4,0	0,2	0,003
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	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°C, время контактирования составляло 3 часа. Отсутствие статистически значимых изменений свидетельствует о надежности оценки предела обнаружения с концентрированием.

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

#### ЛИТЕРАТУРА

1. 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 абсолютном 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.Шалыгин. 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

\* \* \* \* \*