

УДК 006.83(045)

С.П. ЯРМОЛЕНКО

*Національний авіаційний університет, Київ, Україна*

## ГАЗОХРОМАТОГРАФІЧНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ТОКСИЧНИХ МІКРОДОМІШОК

У теперішній час при визначенні показників якості мікрокомпонентів використовують застарілі тривалі методи, які потребують удосконалення. Газова хроматографія – це фізико-хімічний метод розділення, при використанні різних типів колонок. На базі газових хроматографів можна вирішувати різноманітні задачі з подальшою ідентифікацією і кількісним визначенням вмісту мікродомішок. В цьому матеріалі описаний газохроматографічний метод визначення вмісту токсичних мікродомішок в горілках та спирті енановому, з використанням капілярних колонок. Опрацювання результатів вимірювання здійснюють за допомогою програмного забезпечення персонального комп'ютера, який входить до складу комплексу хроматографа.

**Ключові слова:** спектральні та хроматографічні методи оцінки якості, газова хроматографія, газохроматографічний аналіз, градувальні суміші, діаграми Шухарта.

### Вступ

**Постановка проблеми.** Протягом багатьох років ведеться робота по створенню методології прискорення оцінки якості вимірювань, що базується на інтеграції електрохімічних, спектральних та хроматографічних методах.

В умовах нестабільності спиртовмісної сировини пріоритетним є прискорений моніторинг сировинних спиртовмісних сумішей з вузлів обліку. Основні показники якості мікрокомпонентів визначаються стандартизованими, методами, що мають невисоку точність та швидкодію. Необхідність мають розробки методик виконання вимірювань (МВВ), альтернативних застарілим ДСТУ, викликані підвищенням точності вимірювань, розширенням діапазону роботи впровадження комп'ютерної техніки.

Висока точність вимірювання і достовірність наукових результатів має велике значення, як в інженерній, так і науковій діяльності. На сьогодні існує кілька способів підвищення точності вимірювань: підвищення точності засобів вимірювання (ЗВ), удосконалення методів вимірювання, і, якщо це можливо, підвищення числа повторних вимірювань.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** Газова хроматографія є фізико-хімічним методом розділення, з використанням кварцових капілярних колонок і при виборі оптимальних умов газохроматографічного аналізу, що дозволяє проводити розділення компонентів сумішей, що досліджуються з високою ефективністю [1, 2].

В процесі різноманітної діяльності людей, ін-

дивідуально кожної людини, і у взаємодії спільноти виникає багато задач, для вирішення яких необхідно мати достатню кількість і якість інформації про ту, чи іншу властивість об'єктів матеріального світу (явище, процес, речовина, параметр продукції та ін.).

Один із головних способів отримання інформації – вимірювання і методи вимірювання.

Багатократні вимірювання однією і тією ж величиною зустрічаються:

- при атестації і повірці ЗВ, вимірювальних каналів, інформаційних вимірювальних систем,
- при контролі технологічних процесів,
- при випробуванні виробів,
- при необхідності проведення експериментального статистичного опису перемінних величин,
- в науково-дослідницьких роботах [1].

### Основний матеріал

**Постановка задачі.** Розробити повний газохроматографічний метод визначення вмісту токсичних мікродомішок. Апаратурно-методичний комплекс на базі газового хроматографа, який поєднує швидку пробопідготовку, високу якість і надійність обладнання, простоту експлуатації та управління, збір, обробку, зберігання інформації з висновками хроматограм, результатів ідентифікації і кількісних розрахунків з виводом на дисплей комп'ютера і з роздруківкою результатів аналізу у вигляді звіту встановленої форми, роблять можливим ідентифікацію і кількісне визначення мікрокомпонентів з мінімальними затратами часу і праці [2].

Ідея методу ґрунтується на газохроматографічному розділенні мікрокомпонентів у дослідній пробі і наступному їх детектуванні полум'яно-іонізаційним детектором. Мікродомішки розділяються шляхом розподілу компонентів між нерухомою (стаціонарною) та рухомою (газ-носіє) фазами.

Тривалість аналізу з використанням насадкових колонок - не більше 10 хвилин, а капілярних – 15 ... 30 хвилин.

Для проведення вимірювань використовуються наступні матеріали, реактиви та апаратура

Газовий хроматограф з полум'яно-іонізаційним детектором, з рівнем флуктуаційних шумів нульового сигналу не більше  $2 \cdot 10^{-14}$  А, з дрейфом нульового сигналу детектора не більше  $2 \cdot 10^{12}$  А/рік, з межею детектування не більше  $2 \cdot 10^{12}$  гС/с.

Колонка газохроматографічна насадкова скляна довжиною 200 см, внутрішнім діаметром 3 мм.

Комп'ютер або інтегратор, який має програмне забезпечення, розроблений на мові С++.

Мікрошприць місткістю  $10 \text{ мм}^3$  по нормативному документу (НД).

Газ-носіє – гелій, зріджений в балоні за ГОСТ 9293, або азот особливої чистоти за ГОСТ 9293. Допускається використовувати генератори азоту.

Водень технічний марки А за ГОСТ 3022. Допускається використовувати генератори водню.

Повітря зріджене за ГОСТ 17433. Допускається використовувати компресор любого типу, який забезпечує необхідний тиск та чистоту повітря.

Носіє твердий – целіт-545 з частками розміром 0,20...0,25 мм по НД. Допускається застосування інших твердих носіїв, які забезпечують аналогічне розділення.

Фаза нерухома – поліетиленгліколь – ПЗГ-300. Допускається застосування інших фаз, які забезпечують аналогічне розділення.

Склянка для зберігання градуовальної суміші любого типу з пробкою, яка забезпечує герметичність.

Скляна паличка. Допускається застосування апаратури, матеріалів та реактивів з характеристиками не нижче вказаних.

**Для хроматографії, які забезпечені капілярними колонками.** Газовий хроматограф з полум'яно-іонізаційним детектором, з рівнем флуктуаційних шумів нульового сигналу не більше  $2 \cdot 10^{12}$  А, з дрейфом нульового сигналу детектора не більше  $2 \cdot 10^{12}$  А/г, з межею детектування не більше  $2 \cdot 10^{12}$  гС/с.

Колонка газохроматографічна капілярна НР-

РРАР (СІЛА) 50м x 0,32мм x 0,52 мм. Допускається застосування інших капілярних колонок з аналогічними технічними характеристиками, які забезпечують аналогічне розділення.

Комп'ютер або інтегратор, який має програмне забезпечення.

Газ-носіє – гелій за НД.

Газ-носіє – азот зріджений в балоні за ГОСТ 9293 або азот особливої чистоти за ГОСТ 9293.

Водень технічний марки А за ГОСТ 3022. Допускається використовувати генератори водню.

Повітря зріджене за ГОСТ 17433. Допускається використовувати компресори любого типу, які забезпечують необхідний тиск та чистоту повітря.

Мікрошприць місткістю  $10 \text{ мм}^3$  за НД.

Вода дистильована за ГОСТ 6709.

Спирт етиловий ректифікований за ГОСТ 5962.

Оцтовий альдегід за ГОСТ 9585, х.ч.

Метилловий ефір оцтової кислоти, х.ч.

Пропіоновий альдегід, х.ч.

Етиловий ефір оцтової кислоти, х.ч.

Метанол-яд, для хроматографії.

Пропанол-1, для хроматографії.

Спирт ізобутиловий за ГОСТ 6016.

Бутанол-1, для хроматографії.

Спирт ізоаміловий за ГОСТ 5830, х.ч.

Колба 2-100-2 за ГОСТ 25336.

Піпетки 1-2-2-10, 1-1-2-0,1 за ГОСТ 29227.

Секундомір за НД.

Термометр рідинний скляний за ГОСТ 28498.

Склянка для зберігання градуовальної суміші любого типу з пробкою, яка забезпечує герметичність.

Допускається застосування апаратури, матеріалів та реактивів з характеристиками не нижче вказаних.

**Підготовка до аналізу. Приготування насадки та стабілізація насадкової колонки.** Беруть наважку необхідної маси твердого носія (результати зважування, в грамах, записують з точністю до другого десяткового знаку).

В скляний стаканчик місткістю  $50 \text{ см}^3$  беруть наважку нерухомої рідкої фази в кількості 17 % від маси твердого носія, розчиняють в ацетоні, переносять в фарфорову чашку місткістю  $250 \text{ см}^3$  і присипають твердий носіє. Фарфорову чашку з утвореною суспензією ставлять в витяжну шафу і при кімнатній температурі випарюють розчинник, періодично помішуючи скляною паличкою. Об'єм розчинника повинен приблизно дорівнювати об'єму твердого носія. Потім чашку поміщають в сушильну шафу при температурі  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  на 3 години.

Готова насадка повинна бути сипучою і не мати грудочок.

Колонку заповнюють готовою насадкою. В двухметрову колонку діаметром 3 мм повинно поміститися (7,0 + 0,5) г.

Заповнену колонку поміщають в термостат хроматографа і, не приєднуючи до детектора, продувають газом-носієм з швидкістю 1,8...2,7 дм<sup>3</sup>/г при температурі 80°C протягом 8 годин. Потім колонку з'єднують з детектором і перевіряють стабільність нульової лінії при робочій температурі термостата колонок.

Монтаж, наладку і вихід хроматографа на робочий режим проводять у відповідності з інструкцією, яка додається до приладу.

**Стабілізація капілярної колонки.** Капілярну колонку поміщають в термостат хроматографа і, не з'єднуючи з детектором, продувають газом-носієм з швидкістю 0,072...0,144 дм<sup>3</sup>/г при температурі термостата колонок 80°C протягом 8 годин. Потім колонку з'єднують з детектором і перевіряють стабільність нульової лінії при робочій температурі термостата колонок.

Монтаж, наладку і вихід хроматографа на робочий режим проводять у відповідності з інструкцією, яка додається до приладу.

**Приготування градувальних сумішей.** Прилад градуують по штучних сумішах методом абсолютного градування. Склад градувальної суміші повинен бути близьким до проб, які аналізують.

При відсутності атестованої градувальної суміші, речовин які визначаються в горілках та спирті, її готують з чистих речовин з масовою часткою основного компоненту не менше 98% на ректифікованому спирті або на водно-спиртовому розчині.

Для аналізу з використанням капілярних колонок градувальна суміш повинна містити наступні чисті речовини: оцтовий альдегід, пропіоновий альдегід, метиловий ефір оцтової кислоти, етиловий ефір оцтової кислоти, метиловий спирт, пропанол-1, ізобутиловий спирт, бутанол-1, ізоаміловий спирт.

Для аналізу з використанням насадкових колонок градувальна суміш повинна містити одну чисту речовину - метиловий спирт.

Приготування вихідної градувальної суміші об'ємною часткою компонентів 0,1%

**Приготування вихідної градувальної суміші для аналізу спирту.** В мірну колбу з пришліфованою пробкою місткістю 100 см<sup>3</sup> наливають 50 см<sup>3</sup> етилового ректифікованого спирту і вносять піпетками місткістю 0,1 см<sup>3</sup> по 0,1 см<sup>3</sup> кожної чистої речовини. Вміст колби перемішують, доводять

до мітки етиловим ректифікованим спиртом і витримують при температурі 20 °С протягом 25 хвилин. При необхідності об'єм колби доводять до мітки етиловим ректифікованим спиртом і перемішують.

**Приготування вихідної градувальної суміші для аналізу горілок.** В мірну колбу з пришліфованою пробкою місткістю 100 см<sup>3</sup> наливають 50 см<sup>3</sup> водно-спиртового розчину з об'ємною часткою ректифікованого етилового спирту 40% і вносять піпетками місткістю 0,1 см<sup>3</sup> по 0,1 см<sup>3</sup> кожної чистої речовини. Вміст колби перемішують, доводять до мітки водно-спиртовим розчином з об'ємною часткою ректифікованого етилового спирту 40% і витримують при температурі 20 °С протягом 25 хвилин. При необхідності об'єм колби доводять до мітки тим же водно-спиртовим розчином і перемішують.

Приготування градувальних сумішей з об'ємною часткою компонентів 0,01, 0,001 і 0,0001% оснований:

*для аналізу спирту* на розбавленні вихідної градувальної суміші для аналізу спирту ректифікованим етиловим спиртом;

*для аналізу горілок* на розбавленні вихідної градувальної суміші для аналізу горілок водно-спиртовим розчином з об'ємною часткою ректифікованого етилового спирту 40%.

Приготування градувальної суміші проводять в нормальних умовах при температурі навколишнього повітря 18-22°C в витяжній шафі.

Градувальну суміш зберігають в холодильнику в герметично-закритому посуді. Термін зберігання 6 місяців.

**Проведення аналізу.** Газовий хроматограф включають до роботи у відповідності з інструкцією з його експлуатації і встановлюють параметри хроматографування.

Умови хроматографування з насадковими колонками

*Газохроматографічна колонка:*

матеріал – скло;

довжина – 2 м;

внутрішній діаметр – 3 мм.

*Насадка:*

твердий носій – целіт-545 з частками розміром (0,20...0,25) мм;

нерухома фаза – ПЗГ-300, 17% від маси твердого носія;

температура термостата – (55...65) °С;

температура випаровувача (інжектора) – (150...200) °С.

*Детектор іонізації в полум'ї (ДШ):*

температура детектора – (150...200) °С;

витрата повітря – 18 дм<sup>3</sup>/год;

витрата водню – 1,8 дм<sup>3</sup>/год;  
 газ-носії – азот зріджений;  
 швидкість потоку газу-носія – (1,8...2,7)  
 дм<sup>3</sup>/год;

об'єм проби – (1...2) мм<sup>3</sup>.

Аналіз градувальних сумішей проводять не менше ніж раз на тиждень для забезпечення правильного градування приладу.

**Аналіз зразка.** На інтеграторі або комп'ютері для розрахунку даних в режимі діалогу, згідно інструкції по експлуатації інтегратора або комп'ютера, що додається до приладу, створюють метод, який визначає операції та умови, які повинні забезпечуватися по ходу обслуговування розгонки зразка, який аналізують. Для кількісного обрахунку даних складають калібрівочний масив по методу абсолютного градування з врахуванням кількості мікродомішок, які містяться в водно-спиртовому розчині для аналізу горілок та в ректифікованому спирті - для аналізу спирту, на котрих готують градувальні суміші, і будують послідовність для автоматичного пробовідбірника.

В випаровувач (інжектор) вводять 1 мм<sup>3</sup> зразка горілки або спирту і здійснюють хроматографічне розділення суміші. Реєструють піки в області часу утримання, яке відповідає компонентам градувальної суміші. Проводять два паралельних аналізу зразка.

**Обробка результатів. Показники точності методики виконання вимірювань.** Результати вимірювань вмісту мікродомішок виражають в наступних одиницях:

– метилового спирту в процентах по об'єму безводного спирту (% об.б.с);

– альдегідів, ефірів, сивушного масла - в мг/дм<sup>3</sup> безводного спирту (мг/дм<sup>3</sup> б.с).

*Розрахунок об'ємної частки компонентів, які визначають*

Записують результати вимірювань, отримані на інтеграторі або комп'ютері.

Для метилового спирту за остаточний результат вимірювань об'ємної частки приймають середнє арифметичне значень двох паралельних вимірювань, яке розраховують до третього десяткового знаку і округлене до другого десяткового знаку; для сортів спирту з об'ємною часткою метилового

спирту менше 0,001% – розраховане до четвертого десяткового знаку і заокруглене до третього десяткового знаку.

Розходження між кожним результатом вимірювань і середнім арифметичним значенням результатів не повинно перевищувати 10% середнього значення при довірчій імовірності P = 0,95.

*Розрахунок масової концентрації компонентів, які визначають*

Записують результати вимірювань, отриманих на інтеграторі або комп'ютері.

Результати аналізу альдегідів представляють як суму масових концентрацій, які ідентифіковані в зразку альдегідів, мг/дм<sup>3</sup> б.с.

Результати аналізу ефірів представляють як суму масових концентрацій, ідентифікованих в зразку ефірів, мг/дм<sup>3</sup> б.с.

Результати аналізу сивушного масла представляють як суму масових концентрацій, ідентифікованих в зразку компонентів сивушного масла, мг/дм<sup>3</sup> б.с.

За остаточний результат вимірювань масової концентрації приймають середнє арифметичне значення результатів двох паралельних вимірювань, розраховане до другого десяткового знаку і заокруглене до першого десяткового знаку.

Розходження між кожним результатом вимірювань і середнім арифметичним значенням результатів не повинно перевищувати 15% середнього значення при довірчій імовірності P = 0,95.

Градування хроматографа виконують за контрольним зразком так часто, як це дозволяє критерій контролю якості – відносна різниця градувальних коефіцієнтів для поточного та попереднього дослідження, яка не повинна перевищувати 10 %. В якості контрольного зразка використовують градувальну суміш. Для наочності будують контрольні діаграми Шухарта.

## Література

1. ТУ У 18.426-99 Розчини водно-етанольні типові.
2. ДНАОП 0.00-1.07-94 Правила устроювання і безпеки експлуатації судів, працюючих під тиском. Затв. Держнагляд Охорони праці України, 18.10.94 р., № 104.

Надійшла до редакції 18.05.2010

**Рецензент:** д-р техн. наук, проф., завідувач кафедри інформаційних технологій В.П. Квасніков, Національний авіаційний університет, Київ.

### ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ТОКСИЧЕСКИХ МИКРОПРИМЕСЕЙ

*С.П. Ярмоленко*

В настоящее время при определении показателей качества микрокомпонентов используют старые длительные методы, которые нуждаются в усовершенствовании. Газовая хроматография – это физико-химический метод разделения, при использовании различных типов колонок. На базе газовых хроматографов можно решать различные задачи с последующей идентификацией и количественным определением содержания микропримесей. В этом материале описан газохроматографический метод определения содержания токсических микропримесей в водке и спирте этиловому, с использованием капиллярных колонок.

**Ключевые слова:** спектральные и хроматографические методы оценки качества, газовая хроматография, газохроматографический анализ, градуировочные смеси, диаграммы Шухарта.

### GAS CHROMATOGRAPHY METHOD FOR DETERMINATION OF TRACE SUBSTANCES TOXIC

*S.P. Yarmolenko*

Currently, in determining the quality parameters of microcomponents using old long-term methods, which require improvement gas chromatography - a physical-chemical separation method, using different types of columns. On the basis of gas chromatographs can solve various problems with the subsequent identification and quantification of trace contents. This material is described gaschromatographic method for determining the content of toxic trace substances in the vodka and ethyl alcohol, using capillary columns

**Key words:** spectral and chromatographic methods for assessing quality, gas chromatography, gas chromatographic analysis, calibration mixtures, charts Shughart.

**Ярмоленко Сергій Петрович** – здобувач кафедри інформаційних технологій інституту інформаційно-діагностичних систем Національного авіаційного університету, Київ, Україна, e-mail: uki1111@rambler.ru.