Особенности идентификации летучих примесей этилового спирта по газохроматографическим индексам удерживания

¹А.И. Десятова, ²Н.Г. Ковалева, ³Д.А. Пономарев, *¹И.Г. Зенкевич

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Российская Федерация, 198504, Санкт-Петербург, Университетский просп., 26

²ООО «Экросхим», Российская Федерация, 194044, Санкт-Петербург, Евпаторийский пер., 7А

³Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет, Российская Федерация, 194021, Санкт-Петербург, Институтский пер., 5

*Адрес для переписки: Зенкевич Игорь Георгиевич, E-mail: izenkevich@yandex.ru

Поступила в редакцию 29 октября 2019 г., после исправления – 24 ноября 2019 г.

Подтверждены ограничения «стандартного» алгоритма определения газохроматографических индексов удерживания (ИУ) для идентификации элюируемых до основного компонента летучих примесей этилового спирта на стандартных полярных неподвижных фазах (полиэтиленгликоли). Их основной причиной является перекрывание пиков реперных *n*-алканов C₆ – C₉ с сигналами большинства компонентов примесей на колонках с полярными неподвижными фазами. Вследствие этого идентификацию примесей этанола до настоящего времени чаще всего проводят сравнением профилей хроматограмм характеризуемых образцов и модельных смесей. Показано, что в подобных случаях для вычисления ИУ в качестве реперных компонентов можно использовать любые всегда присутствующие в образцах и надежно опознаваемые соединения с известными значениями ИУ, например ацетон (ИУ 819 ± 6) и метанол (903 ± 9) в сочетании с информацией о «мертвом времени удерживания». Именно вычисление ИУ позволило выявить несколько групп трудно разделяемых компонентов, а также идентифицировать ранее не упоминавшиеся в составе примесей этанола соединения: диэтилацеталь формальдегида (860 ± 7) и винилэтиловый эфир (667 ± 10). Идентификация винилэтилового эфира дополнительно подтверждена анализом образца, обогащенного этим компонентом в результате взаимодействия этанола, содержащего остаточные количества воды, с карбидом кальция. Кроме того, винилэтиловый эфир может присутствовать в образце этанола, абсолютированного по известной лабораторной методике кипячением с прокаленным оксидом кальция. Оценка количественного содержания примесей выполнена методом внутреннего стандарта с использованием в качестве стандартов ацетона и метанола.

Ключевые слова: Этиловый спирт, примеси, газохроматографический анализ, идентификация, винилэтиловый эфир, диэтилацеталь формальдегида.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2019, vol. 23, no. 4, pp. 517-524

DOI: 10.15826/analitika.2019.23.4.013

Identification features of volatile impurities in ethyl alcohol using gas chromatographic retention indices

¹Alena I. Desyatova, ²Nina G. Kovaleva, ³Dmitrii A. Ponomarev, *¹Igor G. Zenkevich

¹St. Petersburg State University, Institute for Chemistry, Universitetskii prosp., 26, St. Petersburg 198504, Russian Federation

²«Ekroskhim», Evpatoriiskii by-str., 7A, St. Petersburg 194044, Russian Federation

³St. Petersburg State Forest Technical University, Institutskii by-str., 5, St. Petersburg 194021, Russian Federation

*Corresponding author: Igor G. Zenkevich, E-mail: izenkevich@yandex.ru

Submitted 29 October 2019, in revised form 24 November 2019

The restrictions of the commonly used determination algorithm of gas chromatographic retention indices (RI) for the volatile impurities identification of ethyl alcohol being eluted prior to the principal constituent on the standard polar stationary phases (polyethylene glycols) are confirmed. The main reason of these restrictions seems to be the interfering *n*-alkanes $C_6 - C_9$ reference with the most of impurities. Due to this reason the identification of ethanol impurities to date preferably is based on comparing the profiles of chromatograms of target samples and those of model mixtures. It is shown that RI calculation in similar cases can be based on the data for the non-alkane reference constituents with known RI values that are always contained in the samples, namely acetone ($RI\ 819 \pm 6$) and methanol (819 ± 6), in combination with the hold-up time value. Just the RI calculation permits us to reveal few groups of difficult to separate constituents as well as to identify some constituents previously not mentioned among ethanol impurities such as formaldehyde diethyl acetal ($RI\ 860 \pm 7$) and ethyl vinyl ether (667 ± 10). The identification of ethyl vinyl ether is also confirmed by the analysis of the sample enriched with this ether in the result of the treatment of ethanol, containing small amounts of water, by calcium carbide. In addition, the presence of ethyl vinyl ether is suggested in the sample of absolute ethanol prepared according to the known laboratory method by boiling with anhydrous calcium oxide. The evaluation of quantitative content of impurities is fulfilled using the internal standard method with acetone and methanol as standards.

Keywords: Ethyl alcohol, impurities, gas chromatographic analysis, identification, vinyl ethyl ether, formaldehyde diethyl acetal.

ВВЕДЕНИЕ

Этиловый спирт относится к веществам, максимально подробно охарактеризованным разнообразными аналитическими данными, что обусловлено его широким применением в химической и пищевой промышленности. Детально рассмотрен состав примесей в различных образцах этанола и спиртосодержащих продуктов. Количество публикаций, посвященных вопросам газохроматографической идентификации примесей, настолько велико, что из их числа целесообразно ограничиться указанием лишь нескольких работ отечественных авторов [1-5] и ГОСТ 32039-2013 [6]. В обзоре [5] приведен подробный список возможных примесей этанола, и поэтому сложно представить себе выявление среди них каких-то ранее не упоминавшихся компонентов.

Определению примесей этанола присущ ряд специфических заслуживающих упоминания особенностей. Абсолютные времена удерживания для их идентификации не применяют из-за отсутствия межлабораторной воспроизводимости, обусловленного неизбежными вариациями режимов разделения даже при использовании колонок с однотипными (чаще всего – полярными) неподвижными фазами. Если же говорить об индексах удерживания, то, несмотря на достаточную «популярность» этой концепции в газовой хроматографии [7], их значения неожиданно редко привлекают для идентификации примесей этилового спирта. До настоящего времени для этих целей чаще всего используют рисунки хроматограмм [2, 5].

Такой способ имеет свою историю, особенности и области применения. Представление результатов хроматографического анализа в виде хроматограмм по сравнению с другими приемами (например, списками обнаруженных аналитов в табличной форме) отличается наглядностью. По этой причине его широко используют в рекламных каталогах компаний, производящих хроматографическое оборудование (чаще всего на примерах модельных смесей).

В некоторых руководствах (например, [8]) методики определения и хроматографического разделения примесей иллюстрированы именно рисунками хроматограмм. Нельзя исключить, что в основе «популярности» этого способа лежит «человеческий фактор». Действительно, если химики-аналитики имеют дело с образцами приблизительно одного и того же состава с более или менее воспроизводимыми соотношениями компонентов, анализируемыми в близких условиях, то через некоторое время они начинают «узнавать» пики просто по контурам хроматограмм без привлечения более сложных алгоритмов идентификации. По-видимому, именно эта особенность позволяет достаточно эффективно использовать рисунки хроматограмм для определения примесей в этиловом спирте. В неявном виде, правда, этот способ подразумевает следующую стадию: хроматографический анализ образцов сравнения для подтверждения совпадения их времен удерживания со временами удерживания обнаруженных компонентов в конкретных условиях разделения.

Сравнение контуров хроматограмм возможно даже при некоторых вариациях условий разделения, когда инвариантами становятся относительные времена удерживания. Фактически это эквивалентно одновременной идентификации нескольких компонентов образцов [9, 10].

Однако если анализируемые образцы содержат ранее не обнаруживавшиеся, не учтенные или еще не идентифицированные компоненты, то подход, основанный на сравнении хроматограмм, отчетливо демонстрирует свои объективные ограничения. Тогда, в том числе при анализе примесей этилового спирта, необходимо обращаться к более «строгим» методам, прежде всего – к использованию газохроматографических индексов удерживания на стандартных полярных неподвижных фазах. Настоящая работа посвящена особенностям применения индексов удерживания для решения этой задачи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для анализа использовали два образца технического этилового спирта ООО «Гатчинский спиртовой завод» разного времени производства, метанол («х.ч.», ЗАО «Вектон»), ацетон («х.ч.», для хроматографии), диэтиловый эфир («х.ч.», ООО «Кузбассоргхим») и карбид кальция (ООО «ПрофСнаб», Санкт-Петербург). Этилвиниловый эфир (в спиртовом растворе) получали взаимодействием этилового спирта (~4 мл) с карбидом кальция (~0.4 г) при комнатной температуре в течение ~15 минут, после чего надосадочный раствор анализировали.

Газохроматографический анализ образцов этанола проводили на газовом хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000.2 с пламенно-ионизационным детектором и колонкой OPTIMA WAXplus с полярной полиэтиленгликолевой неподвижной фазой длиной 30 м, внутренним диаметром 0.32 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 0.25 мкм. Режим анализа: изотерма при 40 °С в течение 3.5 минут, далее нагрев до 180 °С со скоростью 10 град/мин, температура испарителя 180 °С, температура детектора 230 °С, газ-носитель гелий, объемная скорость 1.86 мл/мин (линейная скорость 40.1 см/с). Объем дозируемых проб 0.5 мкл (микрошприц МШ-1). Изотермические индексы удерживания примесей вычисляли по индексам удерживания двух всегда присутствующих в этаноле компонентов: ацетона и метанола. Оценку содержания примесей проводили методом внутреннего стандарта по соотношениям площадей пиков до и после прибавления к 1.0 мл этанола по 1.0 мкл ацетона и метанола. В качестве оценки «мертвого» времени удерживания ($t_0 = 2.314$ мин) использовали время удерживания метана, определяемое дозированием 0.1 мл бытового газа, разбавленного воздухом в 100 раз.

Хромато-масс-спектрометрический анализ компонентов, элюируемых до пика основного компонента (этанол) был проведен на хромато-масс-спектрометре Shimadzu QP-2010 SE с ионизацией электронами (ИЭ) и колонкой Stabilwax (Restek, США) длиной 30 м, внутренним диаметром 0.32 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 0.50 мкм. Продолжительность анализа (до выхода пика этанола) составляла 2.25 минуты. Режим анализа: изотерма 50 °С, температура испарителя 180 °С, температура детектора 200 °С, газ-носитель гелий, расход 1.82 мл/мин (линейная скорость 53.5 см/с), объем дозируемых проб 0.5 мкл (микрошприц МШ-1).

Обработка результатов. Примеси этанола характеризовали изотермическими индексами удерживания (Ковача); в качестве реперных компонентов выбирали всегда присутствующие в образцах и надежно опознаваемые ацетон и метанол. Для вычисления индексов и статистической обработки данных использовали ПО Excel (Microsoft Office, 2016) и программу QBasic. В качестве источника справочных данных по индексам удерживания ис-

пользовали базу данных NIST [11]. Интегрирование площадей пиков примесей при оценке их содержания проводили в автоматическом режиме; сигналы с высотами менее 0.07 мВ не учитывали.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранжирование известных примесей этилового спирта по значениям газохроматографических индексов удерживания на стандартных полярных фазах. Первой стадией обсуждения представляется систематизация известных данных по составу примесей этилового спирта и их индексам удерживания на стандартных полярных неподвижных фазах. В табл. 1 в порядке увеличения индексов удерживания на стандартных полярных неподвижных фазах (полиэтиленгликоли) от приблизительно 600 (диэтиловый эфир) до 930 (этанол) перечислены такие примеси, упоминавшиеся в публикациях [1-6]. Именно эта область хроматограмм содержит сигналы наиболее разнообразных по химической природе компонентов; элюируемые после этанола соединения, среди которых преобладают спирты C_3-C_5 , в настоящей работе мы не рассматривали.

С целью повышения надежности оценок все оценки газохроматографических индексов удерживания (RI) продублированы. В базе NIST 17 [11] сводки экспериментальных значений RI охарактеризованы медианами и отклонениями от них (так называемый размах). Поскольку такой способ применяют относительно редко, дополнительно указаны обычные среднеарифметические значения RI и их стандартные отклонения, вычисленные статистической обработкой всех доступных на сайте <http://webbook.nist.gov> [11] экспериментальных значений RI. В целом, несмотря на некоторые незначительные отличия, результаты этих способов статистической обработки приемлемо согласуются друг с другом. Сразу же необходимо отметить, что в эту таблицу включены два компонента, ранее не упоминавшиеся в числе примесей этилового спирта и идентифицированные в настоящей работе (см. обсуждение далее). Без значений размаха или стандартных отклонений указаны единичные литературные данные. Курсивом выделены названия редко обнаруживаемых соединений, присутствие которых в составе примесей этанола менее вероятно.

Первый требующий обсуждения момент связан с принципиальными ограничениями возможностей индивидуальной идентификации 16 компонентов, перечисленных в табл. 1 и элюируемых до этанола в диапазоне RI приблизительно 600 – 900 ед. индекса¹. Среднее значение стандартных отклонений ($\langle s_{RI} \rangle$) этих компонентов (без учета единичных данных) равно 18. Максимальное число компонентов ($N_{\text{макс}}$),

1 Речь идет именно об идентификации, а не о разделении компонентов, возможности которого определяются эффективностью используемой хроматографической колонки.

Таблица 1

Газохроматографические индексы удерживания (по возрастанию на стандартных полярных полиэтиленгликолевых неподвижных фазах) компонентов, упоминавшихся в качестве примесей этилового спирта. Курсивом выделены названия редко обнаруживаемых соединений

Table 1

Gas chromatographic retention indices (in the ascending order on the standard polar polyethylene glycol stationary phases) of components mentioned as impurities in the samples of ethanol. The names of rarely detected compounds are printed in *italics*

Компонент	Мол. формула	Мол. масса, Да	RI* (NIST 17) [11]	RI ± s _{RI} (усреднение литературных данных)
<i>Диэтиловый эфир</i>	C ₄ H ₁₀ O	74	607 ± 25	595 ± 24
<i>Винилэтиловый эфир***</i>	C ₄ H ₈ O	72	667 ± 10	677**
Ацетальдегид	C ₂ H ₄ O	44	702 ± 12	699 ± 20
<i>Диметилацеталь формальдегида</i>	C ₃ H ₈ O ₂	76	740**	740**
<i>Пропаналь</i>	C ₃ H ₆ O	58	798 ± 14	793 ± 24
<i>Ацетон****</i>	C ₃ H ₆ O	58	819 ± 6	820 ± 14
<i>Изобутаналь</i>	C ₄ H ₈ O	58	819 ± 9	821 ± 13
<i>Этилформиат</i>	C ₃ H ₆ O ₂	74	824 ± 9	824 ± 14
<i>Метилацетат</i>	C ₃ H ₆ O ₂	74	828 ± 6	826 ± 19
<i>Диэтилацеталь формальдегида***</i>	C ₅ H ₁₂ O ₂	104	859**	860 ± 7
<i>Бутаналь</i>	C ₄ H ₈ O	72	877 ± 13	876 ± 21
Этилацетат	C ₄ H ₈ O ₂	88	893 ± 17	886 ± 14
<i>Диэтилацеталь ацетальдегида</i>	C ₆ H ₁₄ O ₂	118	892 ± 28	895 ± 16
<i>Метанол</i>	CH ₄ O	32	903 ± 8	899 ± 16
<i>2-Бутанон</i>	C ₄ H ₈ O	72	907 ± 11	902 ± 19
2-Пропанол	C ₃ H ₈ O	60	927 ± 15	928 ± 25
Этанол	C ₂ H ₆ O	46	932 ± 8	Примеси, элюируемые после сигнала основного компонента, не рассматривали
<i>2-Бутанол</i>	C ₄ H ₁₀ O	74	1025 ± 11	
<i>1-Пропанол</i>	C ₃ H ₈ O	60	1036 ± 9	
<i>Кротоновый альдегид</i>	C ₄ H ₆ O	70	1039 ± 7	
Изобутанол	C ₄ H ₁₀ O	74	1092 ± 9	
<i>2-Пентанол</i>	C ₅ H ₁₂ O	88	1119 ± 10	
<i>1-Бутанол</i>	C ₄ H ₁₀ O	74	1142 ± 11	
Изопентанол	C ₅ H ₁₂ O	88	1209 ± 9	

Примечания: *) Медиана ± размах; **) Единичные литературные данные указаны без стандартных отклонений; ***) Соединения, включенные в таблицу по результатам настоящей работы; ****) Жирным шрифтом выделены компоненты, выбранные в качестве реперных при вычислении индексов удерживания.

которые могут быть однозначно идентифицированы в некотором диапазоне ΔRI, не превышает:

$$N_{\text{макс}} \approx \Delta RI / (2 \cdot s_{RI}), \quad (1)$$

что в рассматриваемом нами случае составляет (900 – 600) / (2·18) ≈ 8. Поскольку же число компонентов в этой области хроматограмм вдвое больше (16), то часть из них не удастся не только идентифицировать, но даже разделить. Несколько групп таких компонентов легко выявить в табл. 1 по значениям RI: группу № 1 образуют четыре компонента: ацетон, этилформиат, метилацетат и изобутаналь, № 2 – этилацетат и диэтилацеталь ацетальдегида,

№ 3 – метанол и метилэтилкетон и № 4 – изопропиловый спирт и собственно этанол. В отдельных случаях для повышения однозначности результатов идентификации можно исключить из рассмотрения редко упоминаемые (названия набраны курсивом) и, следовательно, менее вероятные соединения, если их присутствие специально не подтверждено. К ним относятся, например, перекрывающиеся с ацетоном изомерные сложные эфиры C₃H₆O₂ и изобутаналь, а также 2-бутанон, параметры удерживания которого совпадают с RI метанола. По-видимому, принципиально невозможно разделить такую пару как этилацетат и диэтилацеталь ацетальдегида; для выявления примеси второго компонента требуется

либо привлечение масс-спектрометрических данных, либо использование колонок иной полярности.

Особенности определения индексов удерживания и идентификация ранее не охарактеризованных компонентов. Поскольку область элюируемых до этанола компонентов уже «перегружена» по числу потенциально присутствующих в ней веществ, то стандартный способ определения индексов удерживания в результате добавления к анализируемым образцам реперных *n*-алканов $C_6 - C_9$ в данном случае неприменим. Их хроматографические пики будут перекрываться с пиками тех или иных примесей, что следует из значений их RI в табл. 1. Следовательно, необходимо использование альтернативного способа вычисления RI, основанного на выборе в качестве реперов неалкановых компонентов, всегда присутствующих в образцах этанола. Так как режим анализа включал начальный изотермический участок (до выхода пика этилового спирта), то для всех элюируемых в нем компонентов можно вычислять логарифмические индексы (Ковача) [7], для чего можно ограничиться данными всего о двух легко опознаваемых реперных компонентов в сочетании с информацией о «мертвом» времени хроматографической системы ($t_0 = 2.314$ минуты). Их названия в табл. 1 выделены жирным шрифтом: ацетон (RI = 820 ± 14 , пик № 4) и метанол (RI = 899 ± 16 , пик № 8). Аналогичный способ вычисления индексов удерживания на основании значений RI компонентов анализируемых образцов был использован, например, в работе [12] и других. Индивидуальность хроматографических пиков ацетона и метанола подтверждена результатами хроматомасс-спектрометрического анализа. Дополнительно подтверждено присутствие CO_2 , ацетальдегида и этилацетата. Примесь диэтилацетата ацетальдегида, потенциально перекрывающаяся с этилацетатом, не обнаружена.

Фрагмент хроматограммы одного из имеющихся в нашем распоряжении образцов этилового спирта, иллюстрирующий разделение примесей, элюируемых до основного компонента, приведен на рис. 1. Два сигнала на этой хроматограмме (№№ 3 и 5) принадлежат компонентам, ранее не упоминавшимся среди возможных примесей этилового спирта. Рассмотрим более подробно значения их индексов удерживания.

Значение 858 ± 3 попадает в диапазон RI [826 – 876], в котором ранее не обнаруживали никаких примесей. Этот компонент не может относиться к рядам спиртов (RI метанола 899 ± 16) или карбонильных соединений, так как RI изобутанола меньше (819 ± 9), а бутанола – больше (876 ± 21) величины 858. Проверка различных возможностей заставляет остановиться на ацеталах карбонильных соединений, $RCH(OR')_2$. Ранее среди примесей этанола предполагали присутствие диэтилацетата ацетальдегида (RI 895 ± 16) и диметилацетата формальдегида (RI 740). Первая структура представляется достаточно вероятной,

Рис. 1. Фрагмент хроматограммы этанола на колонке со стандартной полярной фазе, содержащий сигналы примесей, элюируемых до этилового спирта (изотермический участок, $T = 40^\circ C$). Компоненты: 1 – соответствует «мертвому» времени (возможно, этилен), 2 – винилэтиловый эфир, 3 – ацетальдегид, 4 – ацетон, 5 – диэтилацеталь формальдегида, 6 – бутаналь, 7 – этилацетат + диэтилацеталь ацетальдегида, 8 – метанол, 9 – этанол (основной компонент). Компоненты 4 и 8 использованы в качестве реперных при вычислении изотермических индексов удерживания. Компоненты 3, 5 и 6 ранее не упоминались в числе возможных примесей этилового спирта.

Fig. 1. The fragment of the chromatogram of ethanol on the column with standard polar stationary phase including peaks of impurities eluted prior to the ethyl alcohol (isothermal regime, $T = 40^\circ C$). Constituents: 1 – corresponds to the hold-up time (tentatively, ethylene), 2 – ethyl vinyl ether, 3 – acetaldehyde, 4 – acetone, 5 – formaldehyde diethyl acetal, 6 – butanal, 7 – ethyl acetate + acetaldehyde diethyl acetal, 8 – methanol, 9 – ethanol (principal component). Compounds 4 and 8 are selected as reference points for the calculation of Kovats' retention indices. Constituents 3, 5, and 6 are not previously mentioned among possible impurities of ethanol.

так как и спиртовая «составляющая» ацетала, и остаток карбонильного соединения содержат по два атома углерода, что равно числу атомов углерода в этаноле. Вторая же структура по такому критерию маловероятна; в реальных образцах это соединение обнаруживали чрезвычайно редко, подтверждением чего служит лишь единичное значение его RI в базе данных [7]. Такой ацеталь является производным спирта и карбонильного соединения, содержащих только по одному атому углерода. Более того, существование диметилацетата формальдегида в избытке этилового спирта вряд ли возможно из-за замещения метокси-групп этоксиальными. Следовательно, такое соединение можно исключить из рассмотрения и представить себе вместо этого «промежуточный» вариант – структуру ранее не обнаруживавшегося диэтилацетата формальдегида. Справочное значение индекса удерживания такого ацетала (860 ± 7) хорошо совпадает с экспериментальной величиной 858 ± 3 .

Рис. 2. Фрагмент начального участка хроматограммы примесей образца абсолютного этилового спирта на колонке со стандартной неполярной неподвижной фазой в режиме программирования температуры. Компоненты: 1 – примесь, появившаяся после кипячения спирта с оксидом кальция, 2 – изобутиловый спирт, 3 – 1-бутанол, C_6 и C_7 – реперные n -алканы.

Fig. 2. Initial fragment of the chromatogram of absolute ethanol on the column with the standard non-polar stationary phase in the temperature programming regime. Constituents: 1 – impurity formed after the boiling of ethanol with calcium oxide, 2 – isobutanol, 3 – 1-butanol, C_6 and C_7 – reference n -alkanes

Второй ранее не идентифицированный компонент (RI 663 в одном из образцов) элюируется до ацетальдегида и, следовательно, относится к весьма летучим соединениям. Число подобных аналитов крайне ограничено; к ним относится, например, диэтиловый эфир, но справочное значение его RI меньше (около 600). Единственной оставшейся возможностью представляется структура винилэтилового эфира $CH_2=CH-O-CH_2CH_3$.

Доводом в пользу возможности образования подобного эфира послужили результаты анализа еще одного образца этилового спирта после его абсолютирования по лабораторной методике [13, с. 134] кипячением с прокаленным оксидом кальция. На рис. 2 приведен фрагмент хроматограммы полученного продукта на WCOT-колонке со стандартной неполярной неподвижной фазой в режиме программирования температуры. Хроматомаcспектрометрический анализ этого образца в момент его получения оказался недоступным, так что предположения о составе примесей можно было сформулировать на основании только хроматографических данных.

Пик с $RI \sim 490$ (компонент 1) в исходном спирте отсутствовал и появился только после абсолютирования. По справочным значениям RI на стандартных неполярных фазах [7] этот компонент может быть отнесен всего к четырем возможным соединениям: 2-пропанолу (RI 486 $\pm$ 9), ацетону (472 $\pm$ 12), диэтиловому эфиру (485 $\pm$ 10) и/или винилэтиловому эфиру (495 $\pm$ 11). Первые два варианта можно исключить, так как в исходном спирте эти компоненты отсутствовали, а их образование в процессе абсолютирования невозможно. Следовательно, остаются всего

два альтернативных варианта летучих примесей: диэтиловый и/или винилэтиловый эфиры. Оксид кальция при нагревании может проявлять свойства дегидратирующего агента, так что диэтиловый эфир может получаться непосредственно из этанола. Образование же винилэтилового эфира возможно из ацетальдегида через стадию образования промежуточного нестабильного моноэтилацетала с его последующей дегидратацией:

Справочное значение RI винилэтилового эфира на стандартных полярных фазах в базе данных NIST [7] равно 667 ± 10 . Такое совпадение с экспериментально определенной величиной (663) означает достаточно надежную идентификацию этого компонента.

Для дополнительного подтверждения возможности присутствия винилэтилового эфира в качестве примесей этилового спирта был приготовлен раствор этого эфира в спирте. Для этого этанол при комнатной температуре обработали мелкодисперсным карбидом кальция. Через ~15 минут раствор над осадком непрореагировавшего карбида кальция и $Ca(OH)_2$ проанализировали. При взаимодействии карбида кальция с остаточными количествами воды в этаноле образуется ацетилен, который в щелочной среде (создаваемой образующимся в реакции гидроксидом кальция) взаимодействует с этиловым спиртом:

На хроматограмме полученного раствора до пика ацетальдегида регистрируются сигналы двух новых компонентов. Первый из них – ацетилен, параметры удерживания которого практически совпадают с «мертвым» временем. Пик второго компонента расположен приблизительно посередине между «мертвым» временем и пиком ацетальдегида. Единственным компонентом полученной реакционной смеси с таким положением на хроматограмме оказывается винилэтиловый эфир. Более точная оценка значений RI невозможна, так как времена удерживания компонентов в близкой к «мертвому» времени области крайне «чувствительны» к их количествам.

Для оценки количественного содержания примесей был использован метод внутреннего стандарта: к 1.0 мл образцов этилового спирта микрошприцем МШ-1 или МШ-10 добавляли по 1.0 мкл тех же компонентов, что использовали в качестве реперных при вычислении ИУ: ацетона и метанола. Для более точных определений объем образцов этанола должен быть увеличен минимум

Таблица 2

Примеси в образцах этилового спирта, элюируемые до основного компонента и оценки их содержания

Table 2

Impurities of ethyl alcohol eluted prior to the principal component and evaluations of their content

Образец	t_R , мин	RI	C_x , мг/л	Компонент	RI _{справ} (Табл. 1)
№ 1	2.50	704	4 ₁ *	Ацетальдегид	702 ± 12
	2.74	R1	1.0 ₄	Ацетон	819 ± 6
	2.89	860	9.6 ₂₅	Диэтилацеталь формальдегида	860 ± 7
	2.96	877	3.2 ₄ × 10 ²	Бутаналь	876 ± 21
	3.04	893	8.7 ₁₃	Этилацетат	893 ± 17
	3.10	R2	5.1 ₅ × 10 ²	Метанол	903 ± 8
№ 2	2.46	663	4.1 ₁	Винилэтиловый эфир	667 ± 10
	2.52	709	4.4 ₁	Ацетальдегид	702 ± 12
	2.76	R1	2.3 ₁ × 10 ²	Ацетон	819 ± 6
	3.00	878	9.2 ₁	Бутаналь	876 ± 21
	3.078	892	9.1 ₁	Этилацетат	893 ± 17
	3.14	R2	1.8 ₁ × 10 ²	Метанол	903 ± 8

Примечание: *) в подстрочных индексах указаны стандартные отклонения (в единицах последней указанной значащей цифры), вычисленные усреднением всех результатов для данного образца.

на порядок. Концентрацию компонента C_x оценивали по усредненным значениям площадей пиков $S_x \pm s(S_x)$ методом внутреннего стандарта:

$$C_x \pm s(C_x) \approx [S_x \pm s(S_x)] C_{\text{станд}} / S_{\text{станд}} \quad (1)$$

Даже без учета градуировочных коэффициентов значения C_x , определенные по разным внутренним стандартам, хорошо совпадают друг с другом. В табл. 2 объединены результаты идентификации примесей и оценки их количественного содержания в двух образцах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, подтверждено, что основными причинами распространенного варианта газохроматографической идентификации примесей этилового спирта сравнением профилей хроматограмм на колонках со стандартными полярными фазами являются достаточно постоянный состав таких примесей и объективно невысокая информативность индексов удерживания в этой области. Определение индексов стандартным способом, предполагающим добавление в образцы реперных *n*-алканов $C_6 - C_9$, затруднительно из-за их перекрытия с пиками компонентов примесей. В подобных случаях рекомендуется применять альтернативный алгоритм определения индексов с использованием в качестве реперных надежно опознаваемых и всегда присутствующих в этиловом спирте компонентов, например ацетона и метанола. Именно этим способом в имеющихся в распоряжении авторов образцах этилового спирта идентифицированы ранее не обнаруживавшиеся винилэтиловый эфир и диэтилацеталь формальдегида.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования Ресурсного образовательного центра по направлению «Химия» Института химии Санкт-Петербургского государственного университета. Авторы благодарят сотрудников Центра за содействие.

ACKNOWLEDGEMENTS

Current work was carried out using the equipment of "Chemistry" Resource Educational Centre at the Institute for Chemistry of St. Petersburg State University. The authors are grateful to the staff of the Center for assistance.

ЛИТЕРАТУРА

1. Березкин В.Г., Коломиец Л.Н., Татаринский В.С. Применение вытеснительного концентрирования для определения примесей в органических растворителях. Сообщение 1. Определение примесей в абсолютированном этиловом спирте // Журн. аналит. химии. 1969. Т. 24, № 7. С. 1095-1099.
2. Применение хроматографии и спектроскопии для идентификации подлинности спиртных напитков / С.А. Савчук [и др.] // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56, № 3. С. 246-264.
3. Крылов В.А., Митин А.В., Чернова О.Ю., Пылова Е.В. Газохроматографический анализ этилового спирта с концентрированием примесей методом Рэлеяской дистилляции // Аналитика и контроль. 2006. Т. 10, № 1. С. 20-23.
4. Прямое определение количественного состава примесей в алкогольной и спиртосодержащей продукции / С.В. Черепица [и др.] // Белорусский государственный университет. Деп. В ГУ «БелИСА» 31.01.2013 г., № Д20133. 231 с.

5. Рудаков О.Б. Хроматографический анализ этанола: аттестованные методики и новые подходы // Лаборатория и производство. 2018. № 1. С. 120-132.
6. ГОСТ 32039-2013. Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический метод определения подлинности. М.: Стандартинформ. 2014. 10 с.
7. Zenkevich I.G. Kovats' Retention Index System. Encyclopedia of Chromatography / Ed. J. Cazes. 3rd Edn. New York: Taylor & Francis. 2010. V. 2. P. 1304-1310.
8. Другов Ю.С., Родин А.А. Мониторинг органических загрязнений природной среды. 500 методик. 2009. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 894 с.
9. Зенкевич И.Г., Ещенко А.Ю. Одновременная хроматографическая идентификация нескольких компонентов в смесях на основании корреляции их абсолютных или относительных времен удерживания в разных режимах // Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63, № 5. С. 504-513.
10. Зенкевич И.Г., Ещенко А.Ю. Сравнение абсолютных и относительных времен удерживания в разных режимах хроматографического анализа. Одновременная идентификация нескольких компонентов сложных образцов // В сб. «Хроматография на благо России». М.: Граница, 2007. 688 с. С. 163-173.
11. The NIST 17 Mass Spectral Library (NIST17/2017/EPA/NIH). Software/Data Version (NIST17); NIST Standard Reference Database, Number 69, June 2017. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899: <http://webbook.nist.gov> (дата обращения: октябрь 2019 г.).
12. Зенкевич И.Г., Ульянов А.В., Голуб С.Л., Буряк А.К. Хроматографическая составляющая идентификации продуктов превращений 1,1-диметилгидразина в присутствии серы // Журн. общей химии. 2014. Т. 84. Вып. 6. С. 923-931.
13. Мандельштам Т.В., Иоффе Б.В., Арцыбашева Ю.П., Болотов Б.А. Современные методы органического синтеза. Л.: Изд. ЛГУ. 1974. 152 с.

REFERENCES

1. Berezkin V.G., Kolomiets L.N., Tatarinskii V.S. [Application of displacenebt concentrating for determination of impurities in organic solvents. I. Determination of impurities in the absolute ethyl alcohol]. *J. Analyt. Chem. (Russ.)*. 1969, vol. 24, no. 7, pp. 1095-1099 (in Russian).
2. Savchuk S.A., Vlasov V.N., Appolonova S.A., Arbuzov V.N., Vedenin A.N., Mezinov A.B., Grigor'yan B.R. Application of chromatography and spectrometry to the authentication of alcoholic beverages. *J. Analyt. Chem. (Russ.)*. 2001, vol. 56, no. 3, pp. 214-231. doi: 10.1023/a:1009446221123.

3. Krylov V.A., Mitin A.V., Chernova O.Yu., Pylova E.V. [Gas chromatographic analysis of ethyl alcohol with concentrating the impurities using Rayleigh distillation]. *Analitika i kontrol'*. [Analytics and control]. 2006, vol. 10, no 1, pp. 20-23 (In Russian).
4. Cherepitsa S.V., Zayats N.I., Kovalenko A.N., Kulevich N.V., Mazanik A.L., Makoev N.M., Sytova S.N. [Direct determination of quantitative composition of impurities in alcohols and spirits]. Belarus State Univ. Submitted to "BellSA" January 31, 2013, no. Д20133. 231 p. (In Russian).
5. Rudakov O.B. [Chromatographic analysis of ethanol: certified methods and new approaches]. *Laboratoriia i proizvodstvo*. [Laboratory and production]. 2018, no. 1, pp. 120-132 (In Russian).
6. GOST 32039-2013. *Vodka and ethyl alcohol from food raw materials. Gas chromatographic method of authenticity determination*. Moscow: Standartinform Press. 2014. 10 p. (In Russian).
7. Zenkevich I.G. Kovats' Retention Index System. *Encyclopedia of Chromatography* / Ed. J. Cazes. 3rd Edn. New York: Taylor & Francis. 2010, vol. 2, pp. 1304-1310.
8. Drugov Yu.S., Rodin A.A. Monitoring organicheskikh zagriaznenii prirodnoi sredy [Monitoring of organic impurities of environment. 500 description of analytical procedures]. 2009. Moscow: BINOM Press. 894 p. (In Russian).
9. Zenkevich I.G., Eshchenko A.Yu. Simultaneous chromatographic identification of a few components in mixtures based on a correlation between their absolute or relative retention times under different regimes. *J. Analyt. Chem. (Russ.)*. 2008, vol. 63, no. 5, pp. 459-467. doi: 10.1134/S1061934808050109.
10. Zenkevich I.G., Eshchenko A.Yu. Comparing the absolute and relative retention times in different regimes of chromatographic analysis. Simultaneous identification of several constituents of complex samples. In *Khromatografiia na blago Rossii* [Chromatography for the prosperity of Russia]. Moscow: "Granitsa" Press. 2007, 688 p. PP. 163-173 (In Russian).
11. The NIST 17 Mass Spectral Library (NIST17/2017/EPA/NIH). Software/Data Version (NIST17); NIST Standard Reference Database, Number 69, June 2017. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899: <http://webbook.nist.gov> (Accessed: October 2019).
12. Zenkevich I.G., Ul'yanov A.V., Golub S.L., Buryak A.K. Chromatographic component of identification of the transformation products of 1,1-dimethylhydrazine in the presence of sulfur. *Rus. J. General Chem.* 2014, vol. 84, no. 6, pp. 923-931. doi: 10.1134/S1070363214060097.
13. Mandel'shtam T.V., Ioffe B.V., Artsybasheva Yu.P., Bolotov B.A. *Sovremennye metody organicheskogo sinteza* [Contemporary methods of organic synthesis]. Leningrad: Leningrad State Univ. Press. 1974. 152 p. (In Russian).