

ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ Й ІНЖЕНЕРНА БІОТЕХНОЛОГІЯ

УДК 54.08

С.П. Ярмоленко

ГРАДУЮВАННЯ ХРОМАТОГРАФА ТА МЕТОД ВИМІРЮВАННЯ ПРОБ

Національний авіаційний університет

У статті розглянуто застосування газового хроматографа для кількісного визначення складних сумішей і сполук, які не розпадаються і не міняють свій хімічний склад при переводі їх в газоподібний стан. Градування хроматографа здійснюється за кількома комплектами градуювальних водно-етанольних розчинів, які містять основний компонент – етанол та різні мікрокомпоненти, з таким вмістом цільових мікрокомпонентів, що перекривають вимірюваний діапазон. Опрацювання результатів вимірювання здійснюють за допомогою програмного забезпечення персонального комп'ютера, який входить до складу комплексу хроматографа.

Ключові слова: газохроматографічний метод, етиловий спирт, горілки, альдегіди, метиловий спирт, вищі спирти, вуглеводи, леткі кислоти, кумарин, фурфурол, дібутилфталат, контрольно-вимірювальні прилади, масова концентрація, об'ємна частка, контроль відтворності.

Вступ

Для аналізу компонентів складних сумішей, їх розкладу на складові компоненти, ідентифікації і кількісного визначення застосовують газовий хроматограф.

Газохроматографічним методом визначають тільки такі сполуки, які не розкладаються і не міняють свій хімічний склад при їх переводі в газоподібний стан.

Для аналізу готової продукції спиртового та лікєро-горілочного виробництва можна використовувати хроматографії, які мають полум'яно-іонізаційний детектор. В цих хроматографах є в основному два типи колонок: насадкові, що заповнені інертним носієм, на який нанесена плівка нерухомої фази, та капілярні, в яких нерухома фаза нанесена у вигляді тонкої плівки безпосередньо на стінку колонки.

Досліджуваний зразок надходить в колонку в потоці газоносія, переміщується вздовж колонки і виходить з неї. Внаслідок взаємодії між зразком і нерухомою фазою окремі компоненти зразка переміщуються по колонці з різною швидкістю і порядок їх елювання з колонки визначається ступенем їх утримування нерухомою фазою.

Для аналізу етилового спирту або горілки можуть використовуватись як насадкові, так і капілярні колонки.

Найбільш розповсюдженими марками хроматографіє, які використовуються в спиртовій та лікєро-горілочній промисловості, є "Агат", "ЛХМ-80", серія "Цвет" та "Кристалл" (Росія), а також "Вега" (Італія) і "Х'юлетт-Паккард"(США). З використанням цих хроматографіє можна аналізувати складні ефіри, альдегіди, метиловий спирт, вищі спирти, вуглеводи, леткі кислоти, кумарин, фурфурол, дібутилфталат та інші [1].

Система повірки контрольно-вимірювальних приладів

Встановлені в лабораторії контрольно-вимірювальні прилади необхідно тримати в чистоті, періодично обмітати їх м'якою щіткою, не зсовуючи деталей приладів. Для кращого зберігання приладів рекомендується тримати їх в футлярах або накривати чохлами із щільного матеріалу.

При користуванні приладом протягом всього робочого дня треба перевіряти і коректувати нульову точку перед початком роботи та декілька разів на день. Після виконання замірів прилади повинні бути повернені у початковий стан, а електричні - відключені від джерела струму. При виявленні неполадок в роботі приладу необхідно ремонтувати його в спеціальних майстернях.

Згідно з державним стандартом "Організація і порядок проведення перевірки, ревізії і експертизи засобів вимірювання" і доданого до нього переліку робочих засобів вимірювань, які підлягають державній повірці (з вказанням її періодичності), встановлено визначений порядок, який є обов'язковим для всіх підприємств, установ та організацій, які виготовляють, ремонтують та застосовують ці прилади. Контрольно-вимірювальні засоби, які не занесені в номенклатурний перелік, підлягають відомчій метрологічній повірці. Всі

засоби вимірювань повинні підлягати первинній, періодичній, позачерговій та інспекційній повірці.

Первинна повірка проводиться при випуску засобів вимірювання в обіг з виробництва та ремонту. Первинна повірка засобів вимірювання, які підлягають обов'язковій державній повірці, повинна проводитися органами Державної метрологічної служби на контрольно-повірочних пунктах.

Періодична повірка засобів вимірювань, які знаходяться в експлуатації, повинна проводитися через визначені міжповірочні інтервали, які встановлені з розрахунком забезпечення справності засобів вимірювань на період між повірками.

Позачергова повірка здійснюється при експлуатації та зберіганні засобів вимірювань незалежно від термінів періодичної повірки, коли необхідно впевнитися в справності, при пошкодженні повірочної пломби, тавра та втрат документів, які підтверджують проходження засобами вимірювань періодичної повірки. Позачергову повірку рекомендується проводити перед вводом в експлуатацію нових засобів вимірювань, які надходять з ремонту, зі складу після зберігання їх, після транспортування, а також при прийнятті рішень про передачу засобів вимірювань в ремонт.

Інспекційна повірка проводиться для виявлення справності засобів вимірювань, які випускаються з виробництва або ремонту і знаходяться в обігу, при проведенні метрологічної ревізії на підприємствах.

Придатними для користування признають засоби вимірювань, які не мають зовнішніх пошкоджень, знаходяться в справному стані, мають в наявності пломби та непрострочене тавро.

Калібровочні засоби вимірювань - піпетки, мірні колби, бюретки, спиртоміри повіряють при їх випуску на заводі-виготовлювачі. Повірці на місцях вони не підлягають[1].

На заводах, які мають відділи КВП, контроль за станом вимірювальних засобів покладається на них.

Градуювання хроматографа

Для градуювання використовують стандартні атестовані зразки градуювальних водно-етанольних розчинів, виготовлених згідно з чинними нормативними документами або атестовані зразки градуювальних водно-етанольних розчинів, виготовлені аналітиком, з чистих речовин з вмістом основного компонента не менше 98 %.

Хроматограф градуюють за кількома комплектами градуювальних водно-етанольних розчинів, які містять основний компонент – етанол та різні мікрокомпоненти.

Градуювання хроматографа здійснюють, застосовуючи градуювальні водно-етанольні розчини з таким вмістом цільових мікрокомпонентів, що перекривають вимірюваний діапазон.

Градуювальні водно-етанольні розчини витримують до введення в інжектор хроматографа за температури (20±2) °С в кімнаті або у водяній бані не менше 30 хвилин.

Записують хроматограми кожного градуювального розчину. Реєструють час утримування і площі (висоти) піків мікрокомпонентів.

Типові хроматограми градуювальних водно-етанольних розчинів представлені на рисунках 1 та 2.

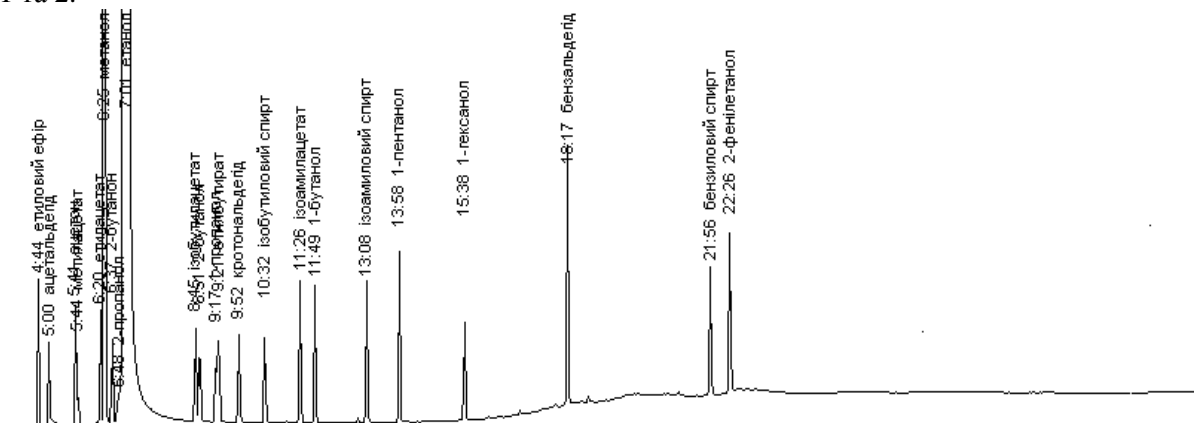


Рис. 1. Хроматограма градуювального водно-етанольного розчину 1

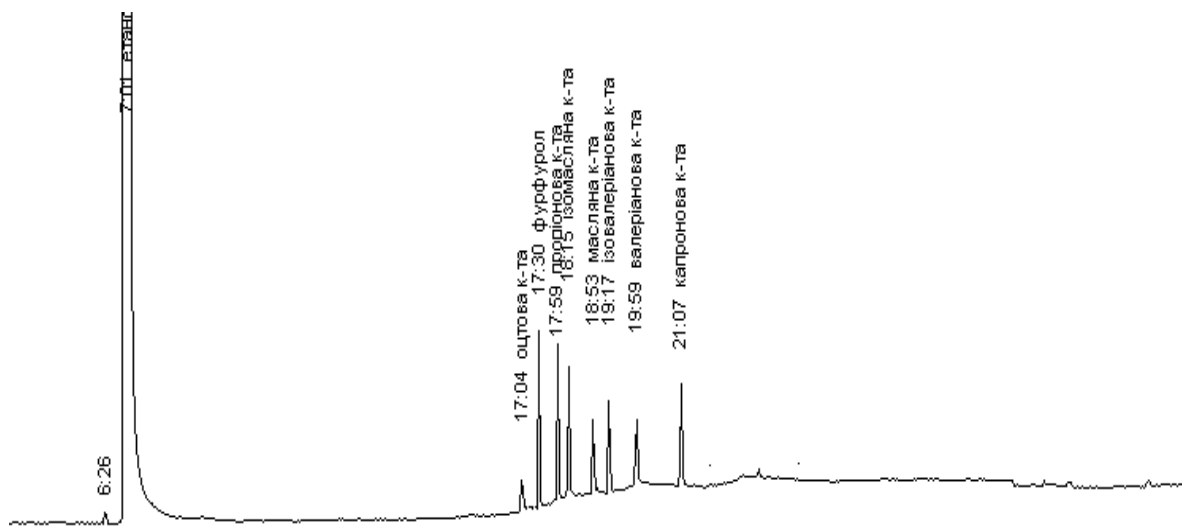


Рис. 2. Хроматограма градувального водно-етанольного розчину 2

Вимірювання кожного рівня концентрацій повторюють. Для будування градувальної залежності застосовують метод найменших квадратів та засоби обчислювальної техніки (комп'ютери, відповідні програми для опрацювання та візуалізації даних). Заносять в програму приписані значення вмісту етанолу та мікрокомпонентів в градувальному розчині та величину об'єму введеної проби. Використовуючи комп'ютерні програми або вираховуючи згідно з ГОСТ 8.207, перевіряють значення СКВ (середнє квадратичне відхилення) площі (висоти) піка кожного мікрокомпонента. Якщо результати трьох повторень задовольняють вимогу СКВ менше ніж 8 %, то градування одного концентраційного рівня завершено. Якщо ні, проводять наступне введення проби. Якщо результати незадовільні, аналізують причини, що привели до цього, і усувають їх. По завершенні градування одного концентраційного рівня проводять аналогічно градування другого (третього) концентраційного рівня.

Градування за кількома сумішами здійснюють згідно з інструкцією до програмного забезпечення хроматографа.

Перевіряють градувальну залежність за контрольним зразком так часто, як це дозволяє критерій контролювання якості вимірювання – відносна різниця градувальних коефіцієнтів для поточного та попереднього аналізу не повинна перевищувати 10 %. В якості контрольного зразка використовують градувальну суміш. Для наочності будують контрольні діаграми Шухарта згідно з ДСТУ ISO 8258.

Проведення вимірювань

1. Дослідження проби

Зразок витримують до введення в інжектор хроматографа за температури (20 ± 2) °C в кімнаті або на водяній бані не менше ніж 30 хвилин.

У випаровувач (інжектор) мікрошприцом вводять 1 мм^3 зразка і проводять хроматографічне розділення. Ідентифікацію піків проводять за часом утримання стандартних речовин. Реєструють піки, що відповідають основному компоненту та кожному мікрокомпоненту градувального розчину, вимірюють площі (висоти) піків основних компонентів та мікрокомпонентів.

Проводять два паралельних дослідження проби. Здійснюють оперативний контроль збіжності. У разі перевищення нормативу оперативного контролю збіжності дослідження повторюють.

Для уточнення ідентифікації сумнівних піків необхідно проводити додаткові дослідження зразка і градувального розчину з цільовими компонентами в інших умовах хроматографування (інші температури колонки, швидкості потоку газа-носія, використання колонки з фазою іншої полярності), дослідження суміші зразка з розчином цільового компонента або використовувати газохроматографічний метод з мас-спектрометричним детектуванням.

2. Опрацювання результатів вимірювань

Опрацьовують результати вимірювань, використовуючи програмне забезпечення персонального комп'ютера, який входить до складу комплексу хроматографа, у відповідності до інструкції з експлуатування. Кількісний вміст мікрокомпонента знаходять, користуючись комп'ютерною програмою за градуовальною залежністю.

За результат вимірювання приймають середнє арифметичне значення двох паралельних визначань, допустима різниця між якими не повинна перевищувати норматив оперативного контролю збіжності d_n , значення якого наведено в таблиці 2, та обчислене з такою кількістю значущих цифр, щоб остання цифра результату була першою значущою цифрою границі абсолютної похибки.

Для перерахунку на безводний спирт результати вмісту в об'ємі проби перемножують на коефіцієнт Π , який визначають за формулою

$$\Pi = \frac{100}{\varphi}, \quad (1)$$

де φ – об'ємна частка етанолу в досліджуваній пробі, %;

100 – об'ємна частка етанолу в безводному спирті, %.

Результати вимірювань вмісту основного компонента та мікрокомпонентів виражають у таких одиницях:

- етанол – об'ємна частка у відсотках ;
- метанол – об'ємна частка у відсотках в перерахунку на безводний спирт;
- для інших мікрокомпонентів – масова концентрація в перерахунку на безводний спирт, мг/дм³.

Результат визначання вмісту кожного мікрокомпонента в пробі представляють у вигляді

$$(\varphi_{сер} \pm \Delta_{\varphi})\% \text{ та } (\rho_{сер} \pm \Delta_{\rho}) \text{ мг/дм}^3, \quad (2)$$

де $\varphi_{сер}$ – середнє арифметичне значення двох результатів паралельних визначань об'ємної частки метанолу %;

$\rho_{сер}$ – середнє арифметичне значення двох результатів паралельних визначань масової концентрації мікрокомпонента, мг/дм³;

Δ_{φ} , Δ_{ρ} – довірчі границі абсолютної похибки вимірювання вмісту мікрокомпонента:

$$\Delta_{\varphi} = 0,01\delta\varphi_{сер} \text{ або } \Delta_{\rho} = 0,01\delta\rho_{сер}, \quad (3)$$

де δ – довірчі границі відносної похибки вимірювання вмісту відповідного мікрокомпонента, % (наведені в таблиці 1).

3. Норми похибки вимірювань

Методика виконання вимірювань забезпечує виконання вимірювань з відносними похибками, які не перевищують наведених у таблиці 1.

Таблиця 1

Відносні похибки вимірювань

Мікрокомпонент, одиниця вимірювання вмісту	Діапазон вимірювання вмісту	Довірчі границі відносної похибки вимірювань, δ за $P=0,95$, %
Усі мікрокомпоненти, крім метанолу, масова концентрація, мг/дм ³	від 0,5 до 1,0 включно	± 20
	понад 1,0 до 10,0 включно	± 15
	понад 10,0 до 1000	± 10
Метанол, об'ємна частка, %	від 0,0001 до 0,001 включно	± 20
	понад 0,001 до 0,1 включно	± 15
	понад 0,1 до 0,2 включно	± 10

4. Контролювання якості вимірювань

Значення нормативів контролю характеристик похибки визначення масової концентрації або об'ємної частки наведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Значення нормативів контролю характеристик похибки визначення масової концентрації або об'ємної частки

Мікрокомпонент, одиниця вимірювання вмісту	Діапазон вимірювань вмісту	Значення нормативів контролю		
		збіжності d_n , $n=2$, $P=0,95$, %	внутрішньо-лабораторної відтворності D_n , $m=2$, $P=0,95$, %	довірчі границі відносної похибки методу K_n , $P=0,95$, %
Усі мікрокомпоненти, крім метанолу, масова концентрація, мг/дм ³	Від 0,5 до 1,0 включно	20	25	20
	Понад 1,0 до 10,0 включно	15	20	15
	Понад 10,0 до 1000 включно	10	15	10
Метанол, об'ємна частка, %	Від 0,0001 до 0,001 включно	20	30	20
	Понад 0,001 до 0,1 включно	15	20	15
	Понад 0,1 до 0,2 включно	10	15	10

Оперативне контролювання збіжності проводять за допомогою порівняння різниці результатів двох паралельних визначень у разі виконання кожного дослідження зразка з нормативом контролю збіжності. Умови збіжності передбачають виконання дослідження одного й того ж зразка за одних і тих же самих умов, одним виконавцем, на одному приладі.

Збіжність результатів паралельних визначень d вважається задовільною, якщо виконується умова

$$d = \frac{100(\rho_1 - \rho_2)}{\rho_{\text{сеп}}} \leq d_n \text{ та } d = \frac{100(\varphi_1 - \varphi_2)}{\varphi_{\text{сеп}}} \leq d_n \quad (4)$$

де ρ_1, ρ_2 – більший і менший результат із двох паралельних визначень для кожного мікрокомпонента, крім метанолу, виконаних в умовах збіжності, мг/дм³;

$\rho_{\text{сеп}}$ – середнє арифметичне двох результатів паралельних визначень для кожного мікрокомпонента, крім метанолу, виконаних в умовах збіжності, мг/дм³;

φ_1, φ_2 – більший і менший результат із двох паралельних визначень об'ємної частки метанолу, виконаних в умовах збіжності, %;

$\varphi_{\text{сеп}}$ – середнє арифметичне результатів двох паралельних визначень об'ємної частки метанолу, виконаних в умовах збіжності, %;

d_n – норматив контролю збіжності, наведений у таблиці 2.

У разі перевищення нормативу оперативного контролю збіжності дослідження повторюють, а у разі повторного перевищення вказаного нормативу аналізують причини, що привели до отримання незадовільних результатів контролю, і усувають їх.

Контролювання відтворності в лабораторії здійснюють періодично, але не рідше одного разу за три місяці. Через кожні 50 проб хроматографують лабораторний контрольний зразок. В якості такого використовують реальний спирт або горілчаний напій. Вміст мікрокомпонентів у ньому повинен бути близький до вмісту їх в аналізованих зразках.

Два паралельні зразки аналізують згідно з методикою, використовуючи різні партії реактивів, різний час проведення аналізу, залучаючи різних аналітиків, на різних приладах. Отримують два результати аналізу ($\rho_1, \rho_2; \varphi_1, \varphi_2$) в умовах внутрішньо лабораторної відтворності.

Відносна різниця між двома результатами аналізу D не повинна бути більшою значення нормативу контролювання відтворності

$$D = \frac{100(\rho_1 - \rho_2)}{\rho_{\text{сер}}} \leq D_n \text{ та } D = \frac{100(\varphi_1 - \varphi_2)}{\varphi_{\text{сер}}} \leq D_n, \quad (5)$$

де ρ_1, ρ_2 – більший і менший результат із двох паралельних визначень для кожного мікрокомпонента, крім метанолу, виконаних в умовах відтворності, мг/дм³;

$\rho_{\text{сер}}$ – середнє арифметичне двох результатів паралельних визначень для кожного мікрокомпонента, крім метанолу, виконаних в умовах відтворності, мг/дм³;

φ_1, φ_2 – більший і менший результат із двох паралельних визначень об'ємної частки метанолу, виконаних в умовах відтворності, %;

$\varphi_{\text{сер}}$ – середнє арифметичне результатів двох паралельних визначень об'ємної частки метанолу, виконаних в умовах відтворності, %;

D_n – норматив контролю відтворності, наведений у таблиці 2.

У разі перевищення нормативу контролювання відтворності дослідження повторюють, а у разі повторного перевищення вказаного нормативу аналізують причини, що привели до отримання незадовільних результатів контролю, і усувають їх.

Внутрішньо лабораторне контролювання границі відносної похибки методу K здійснюють періодично, але не рідше одного разу за три місяці з використанням відповідного контрольного зразка. В якості такого використовують стандартний зразок згідно [2]. Вміст мікрокомпонентів у ньому повинен бути близький до їх вмісту в аналізованих зразках.

$$K = \frac{100(\rho - \rho_{\text{сз}})}{\rho_{\text{сз}}} \leq K_n \text{ та } K = \frac{100(\varphi - \varphi_{\text{сз}})}{\varphi_{\text{сз}}} \leq K_n, \quad (6)$$

де ρ – результат визначень масової концентрації кожного мікрокомпонента у стандартному зразку, крім метанолу, мг/дм³;

$\rho_{\text{сз}}$ – атестоване значення масової концентрації мікрокомпонента у стандартному зразку, крім метанолу, мг/дм³;

φ – результат визначень об'ємної частки метанолу у стандартному зразку, %;

$\varphi_{\text{сз}}$ – атестоване значення об'ємної частки метанолу у стандартному зразку, %;

K_n – норматив контролю границі відносної похибки, наведений у таблиці 2.

Зовнішньо лабораторне контролювання границі відносної похибки методу K здійснюють періодично, але не рідше одного разу на рік у рамках міжлабораторних випробовувань або програм професійного тестування з використанням відповідного тестового матеріалу. В якості такого використовують стандартний зразок згідно з [2]. Вміст мікрокомпонентів у ньому повинен бути близький до їх вмісту в аналізованих зразках.

Висновки

В статті розкрито методику градування хроматографа, що здійснюється за кількома комплектами градувальних водно-етанольних розчинів, які містять основний компонент – етанол та різні мікрокомпоненти, з таким вмістом цільових мікрокомпонентів, що перекривають вимірюваний діапазон. Опрацювання результатів вимірювання здійснюють за допомогою програмного забезпечення персонального комп'ютера, який входить до складу комплексу хроматографа.

Список літературних джерел

1. Український науково-дослідний інститут спирту і біотехнології продовольчих продуктів (УкрНДІспиртбіопрод) «Організація хіміко-технологічного контролю лікєро-горіччаного виробництва» В.К. Янчевський, В.П. Ковальчук, З.Д. Кравчук, В.М. Попова, С.І. Олійник, Л.М. Резвіната, Т.І. Опанасюк.
2. ТУ У 18.426–99 Розчини водно-етанольні типові.
3. ДНАОП 0.00-1.07–94 Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением. Затв. Держнагляд Охоронпраці України 18.10.94р.№104.