

# Analýza lihu s využitím plynové chromatografie

Ing. LUBOŠ PROCHÁZKA, CSc., Výzkumný ústav konzerváren a lihovarů, Praha

663.5 663.551

Ing. JIŘÍ ČULÍK, Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, Praha

**Klíčová slova:** *ethanol, líh, organické příměsi, plynová chromatografie, separační účinnost, citlivost, detekční limit, optimální parametr, methanol, acetaldehyd, příměs*

## ÚVOD

Závazné postupy analytického hodnocení lihu jsou stanoveny v ČSN 66 0805 „Metody zkoušení lihu“, která je v platnosti od roku 1967. Na základě této normy je obsah sledovaných organických příměsí v lihu stanovován klasickými analytickými metodami — titračními a kolorimetrickými, zahrnujícími při stanovení aldehydů a vyšších alkoholů reakce pouze skupinové.

Moderní analytická chemie se opírá především o využití přístrojové techniky s automatickým vyhodnocováním získaných údajů. Klasické analytické metody jsou

postupně nahrazovány citlivějšími, selektivnějšími a přesnějšími metodami instrumentálními.

## OBEČNÁ ČÁST

Kvalitativní i kvantitativní analýza směsí těkavých organických látek se v současné době provádějí nejčastěji metodou plynové chromatografie. Pro účely analytického hodnocení lihu (popř. i lihovin) nabyla tato metoda na významu po zavedení plamenového ionizačního detektoru FID. Tento detektor, ve srovnání s prvotně používaným tepelně vodivostním (kataro-



metrem), je necitlivý na vodu a umožňuje stanovení sledovaných organických příměsí v lihu v dostatečně nízkých koncentracích s velkou přesností.

Uplatnění metody plynové chromatografie v lihovarské analytice má své opodstatnění. Hlavními kritérii, podmiňujícími tuto volbu, jsou rychlost analýzy a možnost současného stanovení všech sledovaných složek. Dalšími přednostmi metody jsou analýza po přímém nástřiku a potřeba minimálního množství vzorku (1–10  $\mu$ l). Tak jsou prakticky eliminovány chyby, vznikající při manipulaci se vzorkem a při jeho úpravě pro vlastní stanovení. Při chromatografické analýze je dále správnost i přesnost výsledků podstatně méně ovlivňována individuální analytickou zručností, volbou metody stanovení a čistotou používaných chemikálií než při analýze klasickými metodami. To jsou fakta, která nelze z hlediska stále vzrůstajících požadavků na kontrolu jakosti výroby opominout.

Z praktického hlediska je návrh postupu analýzy lihu metodou plynové chromatografie podmíněn využitelností v podnicích i závodech lihovarského průmyslu. Limitujícími faktory se z tohoto pohledu stávají jak přístrojová a materiálová dostupnost, tak i jednoduchost a reprodukovatelnost metodiky, která by se po ověření měla stát základem návrhu nové normy hodnocení lihu.

## EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Ke všem provedeným zkouškám se s ohledem na uvedené důvody použilo nejdostupnějšího tuzemského plynového chromatografu CHROM 5 (výrobce Laboratorní přístroje Praha, ČSSR). Protože některé laboratoře jsou ještě vybaveny starším provedením tohoto přístroje — bez programátoru teploty (CHROM 4), byla snaha optimalizovat v konečné fázi podmínky analýzy pro izotermní režim. V této souvislosti je však nutno uvést, že detekční limity sledovaných složek jsou při použití přístroje CHROM 4 všeobecně vyšší.

Používalo se skleněných náplňových kolon délky 2 500 mm s prodlouženým koncem pro přímý nástřik. Jejich výhodou, ve srovnání s kovovými kolonami, je možnost sledovat rovnoměrnost naplnění i změny, které mohou v průběhu používání v náplni nastat.

Dosud se pro analýzu směsí nižších alkoholů, aldehydů a esterů využívalo většinou techniky plynové rozdělovací chromatografie (GLC). Při aplikaci této metody se kolony plní nosiči, pokrytými kapalnou stacionární fází. Nejpoužívanějšími nosiči jsou Chromosorb W, Chromaton N a novější Inerton. Jako zakotvené fáze byly pro uvedenou směs látek zkoušeny nejčastěji Carbowax 1500 (smočení 10 %), Carbowax 20 M (smočení 10 %) a Halcomid M18 (smočení 15 %).<sup>\*</sup> Na těchto fázích se dělí látky hlavně na základě rozdílnosti bodu varu a polarit.

V poslední době se k dělení jednoduchých organických látek využívá stále častěji techniky plynové adsorpční chromatografie (GSC). Mezi nejpoužívanější sorbenty patří zahraniční Porapacky, Chromosorby a Carbowaxy a také tuzemské Separony. Jednotlivé složky směsi se na těchto látkách dělí hlavně na základě rozdílných molekulových hmotností a polarit.

V první části experimentální práce byla zkoušena možnost využití techniky GLC. Na koloně, naplněné Chromosorbem W s 10 % Carbowaxu 20 M, se sledovala účinnost dělení a detekční limity organických příměsí lihu. K tomuto účelu byly připraveny řady roztoků methanolu, acetaldehydu, ethylacetátu, 1-propanolu, 1-butanolu, 2-methyl-1-propanolu (isobutylalkoholu) a 3-methyl-1-butanolu (isoamylalkoholu) v 96 % lihu v rozsahu koncentrací 5–100  $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ . Kombinací základních roztoků pak bylo možno připravit modelové roztoky znečištěného kvasného lihu. Na těchto roztocích byly experimentálně stanoveny optimální podmínky analýzy.

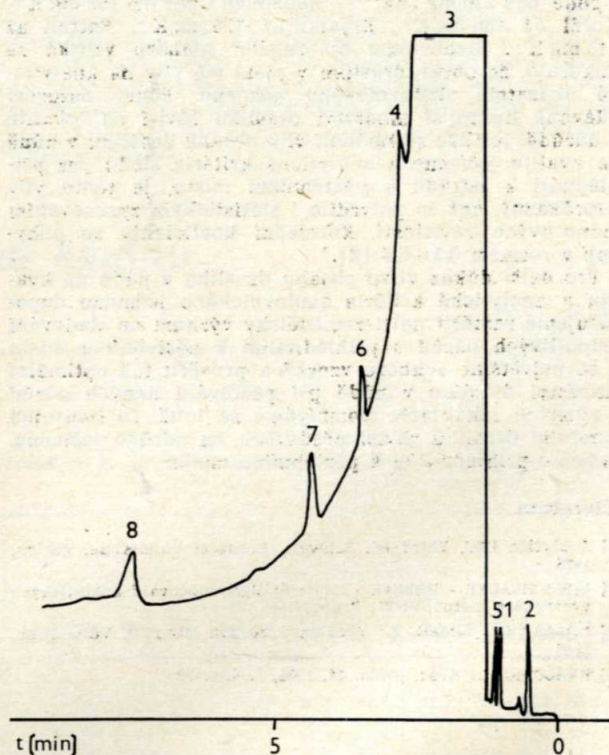
V druhé části experimentální práce byla prověřena aplikovatelnost techniky GSC s náplněmi Porapack P,

Porapack Q, Separon CHN a Separon BD. K optimalizaci analýzy lihu se použily stejné modelové roztoky.

## VÝSLEDKY A DISKUSE

Stanovení optimálních podmínek GLC analýzy na Carbowaxu 20 M bylo poměrně obtížné. Separační proces je v tomto systému negativně ovlivňován velkou odezvou ethanolu, která je důsledkem relativně nízké pracovní teploty náplně (asi 100 °C). Za optimalizovaných podmínek dosahovaly nejnižší stanovitelné koncentrace složek, blízkých teplotou varu ethanolu (hlavně ethylacetát a 1-propanol), maximálně hodnoty 10  $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ . Problematiké bylo mimo jiné i dělení methanolu a ethylacetátu, které mají na použité náplni téměř shodné retenční časy. V poslední fázi optimalizace analýzy bylo nutno řešit i dobu analýzy, která je za izotermního režimu příliš dlouhá, a tím je stanovení 3-methyl-1-butanolu nepřesné.

Charakteristický chromatogram modelového roztoku, obsahujícího sledované příměsi 96 % lihu ve shodné koncentraci 20  $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , je uveden na obr. 1. Pro analýzu



Obr. 1. Chromatogram modelového roztoku lihu na Carbowaxu 20 M

na Carbowaxu 20 M byly stanoveny tyto optimální podmínky: Teplota termostatu 60–120 °C (nárůst 5 °C  $\cdot \text{min}^{-1}$ ), teplota nástřiku i detektoru 200 °C, průtok nosného plynu dusíku 30  $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , vodíku 40  $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , vzduchu 500  $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , tlak před kolonou 1,6  $\cdot 10^5$  Pa, nástřik vzorku 3  $\mu$ l, použitá citlivost elektrometru 32  $\times 10$ .

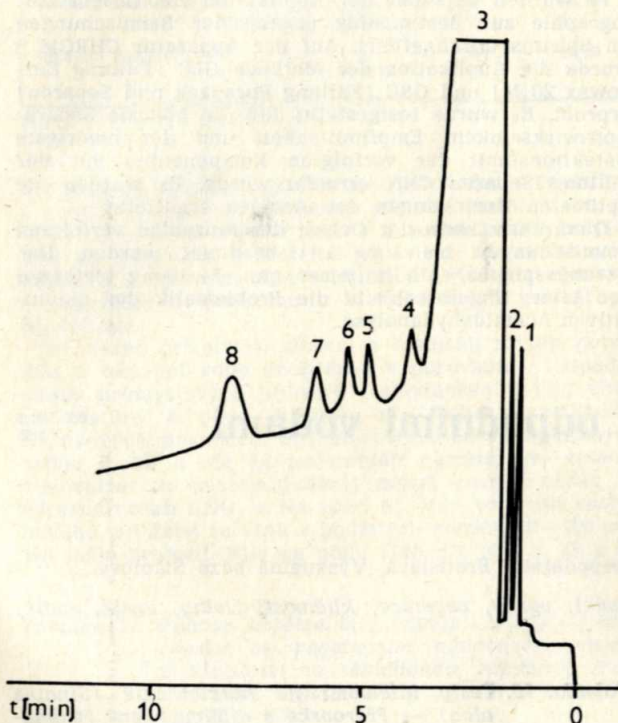
Při GSC analýze se především projevila vyšší pracovní teplota náplně snížením odezvy ethanolu. V důsledku toho se dosáhlo větší separační účinnosti kolon pro složky blízké svým vlastnostem ethanolu a optimalizace se mohla provádět v širších rozmezích nastavitelných parametrů (teplota, průtok nosného plynu, velikost nástřiku, citlivost elektrometru). Separační proces nasorpčních náplních je významně ovlivněn také skutečností, že sledované látky se dělí přednostně na základě stoupající molekulové hmotnosti, což má podstatný vliv na pořadí chromatograficky rozdělených složek. Zatímco při GLC analýze se složky dělí v pořadí: acetaldehyd

\* Všechny uvedené náplně připravuje a dodává Lachema, k. p., Brno.



— methanol — ethylacetát — ethanol — 1-propanol, při GSC analýze je pořadí: methanol — acetaldehyd — ethanol — 1-propanol — ethylacetát. Posun ethylacetátu až za 1-propanol pozitivně ovlivňuje nejen jeho vlastní, při GLC analýze problematické stanovení, nýbrž tato změna pořadí zjednodušuje vyhodnocování celého chromatogramu. Výhodnější se v dané skupině látek jeví i obrácení pořadí dvojice acetaldehyd — methanol, zvláště pro zlepšení dělení těchto látek od ethanolu.

Na obr. 2 je záznam chromatogramu modelového roztoku příměsí o koncentraci  $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  každé složky při GSC analýze na Porapacku P. Optimální podmínky této analýzy: teplota termostatu  $120\text{--}170^\circ\text{C}$  (nárůst  $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ), teplota nástřiku i detektoru  $250^\circ\text{C}$ , průtok nosného plynu argonu  $40 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , vodíku  $58 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , vzduchu  $450 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , tlak před kolonou  $2,5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ , nástřik vzorku  $1 \mu\text{l}$ , citlivost elektrometru  $1 \times 32$ .



Obr. 2. Chromatogram modelového roztoku lihu na Porapacku P

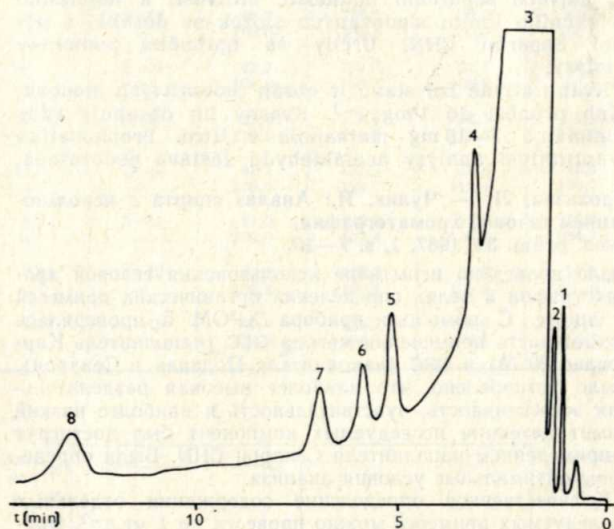
Obrázek 3 ukazuje chromatogram stejného modelového roztoku při GSC analýze na Separonu CHN za těchto optimalizovaných podmínek: teplota termostatu  $185^\circ\text{C}$ , teplota nástřiku  $190^\circ\text{C}$ , FID bez vyhřívání (dosahuje  $120\text{--}140^\circ\text{C}$ ), průtok nosného plynu dusíku  $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , vodíku  $27 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , vzduchu  $500 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , tlak před kolonou  $2,1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ , nástřik vzorku  $1 \mu\text{l}$ , citlivost elektrometru  $1 \times 64$ .

Porovnáním výsledků GLC a GSC analýzy lze dospět k závěru, že při použití sorpčních náplní se v dané směsi látek dosáhne jednak vyšší separační účinnosti a citlivosti, jednak nižší hodnoty detekčního limitu. Separální účinnost jednotlivých druhů sorpčních náplní je v daném systému přibližně stejná, nejnižší stanovitelná koncentrace jednotlivých příměsí — až  $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , byla dosažena na Separonu CHN. Ve prospěch této náplně hovoří i její použitelnost v izotermním režimu — analýza nepřesahuje 14 min a je dostatečně přesná.

Pro kvantitativní vyhodnocování obsahu jednotlivých příměsí je v daném případě nejvhodnější metoda vnějšího standardu. Kalibrační křivky standardních roztoků složek v 96 % lihu jsou lineární a dobře reprodukovatelné, látky jsou dostupné v dostatečné čistotě. Chromatografický záznam lze potom vyhodnotit i bez

použití integrátoru, pouze z výšky a šířky jednotlivých píků, což má význam např. pro provozní laboratoře.

Na základě měření vzorků různě znečištěného lihu se mohou vyslovit některé závěry. Nelze např. vyrobit kvasný líh bez methanolu, ani z něj methanol následně kvantitativně odstranit. Analyticky nejlepší



Obr. 3. Chromatogram modelového roztoku lihu na Separonu CHN

1 — methanol, 2 — acetaldehyd, 3 — ethanol, 4 — 1-propanol, 5 — ethylacetát, 6 — 2-methyl-1-propanol (isobutylalkohol), 7 — 1-butanol, 8 — 3-methyl-1-butanol (isoamylalkohol)

tuzemské lihy (Mladá Boleslav, Ostrava-Svinov) obsahují asi 7–10 mg methanolu v litru, což se zjistilo extrapolací kalibrační křivky a potvrdilo metodou standardního přidavku. S touto skutečností je nutno počítat při přípravě standardních roztoků.

Nedřešenou problematikou kvantitativní analýzy lihu zůstává stanovení obsahu acetaldehydu. Každý líh, i účelově chemicky upravený, poskytuje vždy v místě acetaldehydu při GSC analýze odezvu. Velikost této odezvy není konstantní, závisí mimo jiné na parametrech analýzy (teplotě nástřiku) a na velikosti nástřiku vzorku. Ani při dodržení stejných podmínek analýzy není reprodukovatelnost odezvy dobrá. Kalibrační křivka acetaldehydu není zcela lineární, její extrapolace na líh bez příměsí nedává konstantní hodnotu, rovněž metoda standardního přidavku dává různé výsledky. Kvantitativní analýza lihu je v důsledku toho nepřesná; při dodržení shodných podmínek analýzy lze jednotlivé vzorky pouze relativně porovnávat a absolutní obsahy pouze odhadovat. Příčinu uvedeného jevu lze vidět v možném průběhu tzv. acetalové reakce, která může být iniciována vysokou teplotou v nástřikové části kolony. Uvedená problematika by byla pravděpodobně nejsnáze řešitelná s použitím kapilárních separačních kolon.

## ZÁVĚR

Na základě provedených zkoušek lze pro stanovení organických příměsí lihu metodou plynové chromatografie doporučit použití techniky GSC s náplní SEPARON CHN (výrobce Laboratorní přístroje Praha, ČSSR). Tento sorbent, původně vyvinutý pro kapalinovou chromatografii, tak nalézá vhodné uplatnění i v plynové chromatografii. Pro každou směs organických látek je však nutno stanovit vždy experimentálně optimální podmínky dělení. Z údajů, uvedených v této práci, je možno principiálně vycházet při analýzách surového i rafinovaného kvasného lihu i některých jeho výrobních frakcí (úkap, dokap, přiboudlina).

Lektoroval Ing. František Pudil, CSc.



**Procházka, L. — Čulík, J.: Analýza lihu s využitím plynové chromatografie.** Kvas. prům. **33**, 1987, č. 1, s. 7—10.

Ke stanovení organických příměsí v lihu se použilo plynové chromatografie. Na přístroji CHROM 5 se prověřila možnost aplikace metody GLC (náplň Carbowax 20 M) i GSC (náplně Porapack a Separon). Bylo zjištěno, že největší separační účinnosti, citlivosti a nejnižšího detekčního limitu sledovaných složek se dosáhlo s náplní Separon CHN. Určily se optimální podmínky analýzy.

Kvantitativně lze stanovit obsah jednotlivých sledovaných příměsí do  $1 \text{ mg.l}^{-1}$ . Kvasný líh obsahuje vždy minimálně 7—10 mg methanolu v litru. Problematika kvantitativní analýzy acetaldehydu zůstává nedořešena.

**Прохазка, Л. — Чулик, И.: Анализ спирта с использованием газовой хроматографии.** Кvas. прѳм. **33**, 1987, 1, s. 7—10.

Было проведено испытание использования газовой хроматографии в целях определения органических примесей в спирте. С помощью прибора ХРОМ 5 проверялась возможность применения метода GLC (наполнитель Карбовакс 20 М) и GSC (наполнители Порапак и Сепарон). Было установлено, что наиболее высокая разделительная эффективность, чувствительность и наиболее низкий лимит детекции исследуемых компонент был достигнут с применением наполнителя Сепарон CHN. Были определены оптимальные условия анализа.

Количественное определение содержания отдельных исследуемых примесей можно провести до  $1 \text{ мг.л}^{-1}$ . Бро-дильный спирт всегда содержит минимально 7—10 мг метанола в литре. Нерешенным остается вопрос количественного определения ацетальдегида.

**Procházka, L. — Čulík, J.: Alcohol Analysis Using Gas Chromatography.** Kvas. prům. **33**, 1987, No. 1, pp 7—10.

The determination of organic contaminants in alcohol was tested using gas chromatography. A possible application of the GLC method [the packing material was Carbowax 20 M] and the GSC method [with Porapack and Separon] was performed on the gas chromatograph CHROM 5. The best separation efficiency, sensitivity and low detection limit of the compounds tested was achieved with Separon CHN. The optimum conditions for the analysis were found. The level of the individual contaminants can be quantitatively determined up to  $1 \text{ mg.l}^{-1}$ . Alcohol from the fermentation usually contains about 7—10 mg of methanol per litre. The quantitative determination of acetaldehyde remains unresolved.

**Procházka, L. — Čulík, J.: Spiritusanalyse bei Applikation der Gaschromatographie.** Kvas. prům. **33**, 1987, Nr. 1, S. 7—10.

Es wurden Versuche der Applikation von Gaschromatographie zur Bestimmung organischer Beimischungen im Spiritus durchgeführt. Auf der Apparatur CHROM 5 wurde die Applikation der Methode GLC (Füllung Carbowax 20 M) und GSC (Füllung Porapack und Separon) erprobt. Es wurde festgestellt, daß die höchste Separationswirksamkeit, Empfindlichkeit und der niedrigste Detektionslimit der verfolgten Komponenten mit der Füllung Separon CHN erreicht wurde. Es wurden die optimalen Bedingungen der Analyse ermittelt.

Quantitativ kann der Gehalt der einzelnen verfolgten Beimischungen bis  $1 \text{ mg.l}^{-1}$  bestimmt werden. Der Gärungsspiritus enthält immer min. 7—10 mg Methanol pro Liter. Ungelöst bleibt die Problematik der quantitativen Acetaldehydanalyse.