

Захаров Максим Александрович, с.н.с., к.т.н.
ВНИИПБиВП - филиал ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова»
РАН, г. Москва

О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭТИЛОВОГО СПИРТА В КАЧЕСТВЕ ВНУТРЕННЕГО СТАНДАРТА ПРИ АНАЛИЗЕ АЛКОГОЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ МЕТОДОМ ГХ-МС

Аннотация. В статье рассматривается вопрос использования этилового спирта в качестве внутреннего стандарта при анализе алкогольной продукции методом ГХ-МС. Приведены два пути искусственного снижения чувствительности МС детектора по отношению к этанолу. Выделен путь, показывающий линейную зависимость на всем диапазоне измеряемых концентраций.

Ключевые слова: внутренний стандарт, газовая хроматография, масс-спектрометрия, количественный расчет.

Zakharov Maxim Alexandrovich, Senior Researcher, Candidate of Technical Science

All-Russian Scientific Research Institute of Brewing, Non-Alcoholic and Wine Industry – branch of V.M. Gorbatov Federal Research Center for Food Systems of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

ABOUT POSSIBILITY OF USING ETHYL ALCOHOL AS AN INTERNAL STANDARD IN ALCOHOL PRODUCTION ANALYSIS BY GC-MS METHOD

Annotation. The article discusses ethyl alcohol use as an internal standard in alcohol products analysis using GC-MS method. Given two ways to artificially reduce sensitivity of MS detector to ethanol. Selected path is showing linear relationship over entire range of measured concentrations.

Key words: internal standard, gas chromatography, mass spectrometry, quantitative calculation.

В последнее время, все более актуальным становится вопрос идентификации продукции современными методами, более быстрыми и точными, менее затратными. При их использовании сократится время ожидания результата анализа, повысится достоверность измерений, что в свою очередь увеличит конкурентоспособность современных методов относительно классических. В аналитической практике наибольшее распространение получили методы количественного расчета - абсолютная градуировка, внутренняя нормализация и внутренний стандарт. Наибольший интерес вызывает метод внутреннего стандарта. Суще-

ность метода заключается в том, что в анализируемую смесь вводят определённое количество стандартного вещества (вещества сравнения). Требования к веществу, используемому в качестве внутреннего стандарта:

- оно не должно входить в состав исследуемой смеси;
- оно должно быть инертным по отношению к компонентам анализируемой смеси и полностью смешиваться с ними;
- пик стандарта должен быть хорошо разрешённым и располагаться в непосредственной близости от пиков определяемых соединений.

Внутренний стандарт выбирается из числа соединений, близких по структуре и физико-химическим свойствам к компонентам анализируемой смеси. Метод применяется как при условии регистрации на хроматограмме всех компонентов анализируемой смеси, так и в случае не полностью идентифицированных смесей. Основная трудность заключается в выборе и точной дозировке стандартного вещества [1-6].

Предлагается определять количественное содержание летучих компонентов методом ГХ-МС с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта, что в свою очередь исключает подбор и сложный расчет предполагаемого вещества сравнения для внесения в анализируемую пробу. Использование данного метода в значительной степени увеличит качество, быстроту и надежность проводимых аналитических измерений.

Процесс калибровки при использовании предлагаемого метода выглядит аналогично классическому методу:

$$RRF_i^{Eth} = \frac{C_i^{st}}{A_i^{st}} \cdot \frac{A_{Eth}^{st}}{789300}, \quad (1)$$

где относительные коэффициенты отклика RRF_i^{Eth} (Relative Response Factor – RRF) i -го исследуемого летучего компонента относительно этанола, C_i^{st} – концентрация i -го исследуемого летучего компонента в мг/л в пересчете на безводный спирт (АА – Absolute Alcohol), A_i^{st} и A_{Eth}^{st} – отклики детектора на i -й исследуемый летучий компонент и этанол, соответственно.

Для предотвращения перегрузки масс-детектора при регистрации пика этанола были предложены два пути искусственного снижения чувствительности МС детектора по отношению к этанолу.

Первый и основной – это использование редких m/z фрагментов. Все современные масс спектрометры позволяют не только получать масс спектр вещества в выбранном диапазоне (например, 40-600 а.е.м.), но и создать программу для регистрации отдельно выбранных масс-зарядных фрагментов. Это традиционный подход к анализу, который позволяет значительно увеличить чувствительность метода. Молекулярная масса этанола – 46 а.е.м. Было предложено использовать фрагменты с m/z 47, что соответствует нефрагментированной молекуле, содержащей один тяжелый изотоп в своем составе. Что касается других компонентов, они также были распределены по группам, в зависимости от своей структуры, а, следовательно, и наиболее часто встречающимся фрагментам (Таблица 1).

Таблица 1 – Характеристика исследуемых летучих компонентов.

Вещество	Группа, №	Время, мин	m/z
ацетальдегид	1	0,00-8,8	29, 43
метилацетат			
этилацетат			
метанол	2	8,8-9,5	29, 31, 32
2-пропанол	3	9,5-10,1	27, 43, 45
этанол	4	10,1-12,0	47
1-пропанол	5	12,0-13,7	31, 41-43
изобутанол	6	14,8-20,0	31, 41-43, 55, 56
1-бутанол			
изоамилол			

На рисунке 1 представлена хроматограмма одной из приготовленных градуировочных смесей с высоким содержанием летучих компонентов. Как видно, на хроматограмме площади испытуемых компонентов могут быть сопоставимы с площадью этанола, хотя в реальности их содержание относительно этанола ниже в сотни и тысячи раз.

Вторым способом уменьшения чувствительности детектора является снижение напряжения на нем в момент выхода этанола. Было предложено использовать часто встречающиеся m/z, например, 27 и 31 и 45, но уменьшать напряжение детектора с 0,96 до 0,6 кВ. Получаемые хроматограммы практически никак не отличаются от приведенной выше.

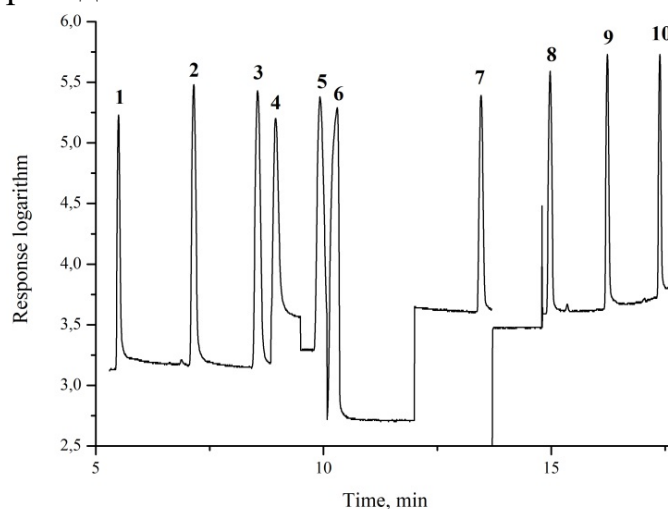


Рисунок 1 – Хроматограмма градуировочной смеси летучих компонентов.

Таким образом, искусственно уменьшив площадь этанола, мы получили возможность его детектирования. Однако необходимо ответить на вопрос, будет ли отклик детектора на этанол изменяться линейно с изменением крепости алкогольного продукта. На рисунке 2 приведены полученные зависимости отклика этанола от его объемного содержания.

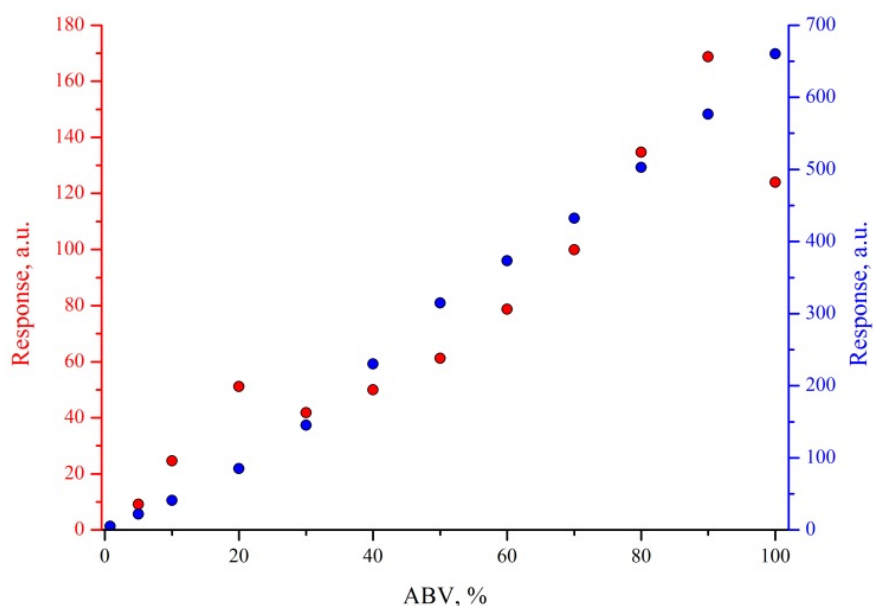


Рисунок 2 – Зависимость отклика детектора на различные концентрации летучих компонентов.

Синий график отвечает способу с использованием фрагмента с m/z 47, красный – с уменьшением напряжения. Как видно, способ с использованием m/z 47 приоритетный, поскольку в таком случае отклик этанола линейный во всем диапазоне концентраций.

Полученные таким образом экспериментальные данные подтвердили корректность метода для количественного определения летучих компонентов.

Список литературы

1. Новак Й. Количественный анализ методом газовой хроматографии. Пер. с англ. М. // Мир, 1978. 180 с.
2. Столяров Б.В., Савинов И.М., Витенберг А.Г., Карцова Л.А., Зенкевич И.Г., Калмановский В.И., Каламбет Ю.А. Практическая газовая и жидкостная хроматография // Изд-во СПбГУ. 2002. 616 с.
3. Аналитическая химия / Под ред. Москвина Л.Н. // М.: Академия. 2008. Т.3. 365 с.
4. Черепица С. В., Бычков С. М., Коваленко А. Н., Мазаник А. Л., Селёмина Н. М., Серединская О. Б. Использование основного компонента (растворителя) в качестве внутреннего стандарта при газохроматографическом определении примесей // Журн. аналит. химии. 2003. т. 58. № 4. С. 416-420.
5. Kioussia M.K., Angelisa Y.S., Cawley A.T., Koupparis M., Kazlauskas R., Brennad J.T., Georgakopoulou C.G. External calibration in Gas Chromatography-Combustion-Isotope Ratio Mass Spectrometry measurements of endogenous androgenic anabolic steroids in sports doping control // J. Chromatogr. A. 2011. V. 1218. P. 5675-5682.
6. Willis D.E. Internal standard method calculations // Chromatographia. 1972. V. 5, №1. P. 42-43.