

на правах рукописи

Митин Александр Вячеславович

**ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭТИЛОВОГО СПИРТА
С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА БИНАРНЫХ ФАЗ ПЕРЕМЕННОЙ
ЁМКОСТИ**

Специальность 02.00.02 – Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Нижний Новгород, 2010

Работа выполнена в Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского

Научный руководитель:

Доктор химических наук, профессор **Крылов Валентин Алексеевич**

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук, профессор **Калмановский Владимир Ильич**

Доктор химических наук **Родченков Владимир Ильич**

Ведущая организация:

Учреждение Российской академии наук Институт химии высокочистых веществ РАН

Защита диссертации состоится «17» марта 2010 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.166.08 по химическим наукам в Нижегородском государственном университете (603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2010 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета,

доктор химических наук

Е.В. Сулейманов

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Этиловый спирт – одно из важнейших исходных веществ в современной промышленности органического синтеза, легкой и пищевой промышленности. По объему производства этиловый спирт занимает одно из первых мест среди органических продуктов. Важным потребителем этилового спирта является пищевая промышленность, где этиловый спирт идет на изготовление алкогольной продукции. При производстве алкогольной пищевой продукции может применяться только этиловый спирт, полученный брожением пищевого сырья – различных зерновых культур, картофеля, винограда, сахарного тростника, и т.д. Качество этилового спирта, использованного для изготовления алкогольной продукции, во многом определяет качество конечного продукта. Существует возможность подмены при изготовлении алкогольной продукции пищевого этилового спирта более дешевым синтетическим. Нормируемые государственными стандартами примеси в этиловом спирте не обеспечивают полной информации о способе изготовления спирта. Денатурирующие добавки, которые в соответствии с Федеральным законодательством должны добавляться в синтетический этиловый спирт, могут частично удаляться перегонкой или ректификацией. Поэтому возникает необходимость в выявлении компонентов – маркеров, которые указывают на принадлежность спирта пищевому, гидролизному или синтетическому, и их определению в ректифицированном этиловом спирте.

Цель исследования: Исследование условий формирования бинарной фазы переменной емкости этиловым спиртом и полярной неподвижной жидкой фазой FFAP (сложный эфир полиэтиленгликоля и 2-нитротерефталевой кислоты) и разработка на её основе методики газохроматографического анализа этилового спирта, обеспечивающей снижение пределов обнаружения примесей по сравнению с известными.

Для достижения указанной цели были решены следующие задачи:

Исследовано влияние различных факторов на возможности метода бинарных фаз переменной емкости в анализе этилового спирта.

Разработана методика концентрирования менее летучих примесей в этиловом спирте методом рэлеевской дистилляции.

Определён примесный состав этилового спирта из различного вида сырья.

Понижены пределы газохроматографического обнаружения примесей в этиловом спирте до $10^{-2} - 10^{-3}$ мг/дм³.

Проведён газохроматографический анализ образцов этилового спирта, подтверждена правильность результатов анализа.

Проведен анализ источников неопределенности результатов определения примесей в этиловом спирте и дана её оценка.

Научная новизна. Для высокочувствительного газохроматографического анализа этилового спирта был впервые применен метод бинарных фаз переменной емкости. Установлены условия, при которых этиловый спирт формирует с неподвижной жидкой фазой FFAP бинарную фазу переменной емкости. Изучено влияние объема пробы этилового спирта на селективность и полярность бинарной фазы переменной емкости на основе неподвижной жидкой фазы FFAP, эффективность колонки по примесным компонентам и их разделение. Для улучшения относительных пределов обнаружения примесей, выходящих после этилового спирта, предложено увеличить объем вводимой в хроматографическую колонку пробы этилового спирта до 1 мкл. Впервые достигнуты пределы обнаружения по примесным компонентам, выходящим после этилового спирта, $10^{-2} - 10^{-3}$ мг/дм³, что в 10 – 100 раз меньше известных из литературы.

Изучено размывание тыла хроматографической полосы этилового спирта в условиях перегрузки хроматографической колонки.

Впервые на основе рэлеевской дистилляции разработана методика концентрирования менее летучих примесей в этиловом спирте. Установлены условия проведения рэлеевской дистилляции, обеспечивающие близость коэффициента распределения к равновесному.

Впервые в этиловом спирте обнаружены примеси N,N-диметилформамида и N,N-диметилацетамида.

Практическая ценность. Разработана высокочувствительная методика определения примесей в этиловом спирте, позволившая улучшить пределы обнаружения по примесным компонентам, выходящим после этилового спирта, в 10 – 100 раз.

Разработана простая и эффективная методика концентрирования примесей в этиловом спирте рэлеевской дистилляцией.

Показано, как изменением состава бинарной фазы переменной емкости можно решать самые различные задачи газохроматографического определения примесей.

Проведен анализ источников неопределенности результатов измерения концентрации примесей по данной методике и дана её оценка.

Разработанная в ходе выполнения настоящего исследования методика газохроматографического анализа этилового спирта может быть использована для установления фальсификации алкогольной продукции заменой пищевого этилового спирта непищевым.

Установленные закономерности влияния состава бинарной фазы переменной емкости на параметры хроматографического удерживания и разделения могут быть использованы для улучшения газохроматографического анализа других веществ, в том числе высокой чистоты.

Достоверность экспериментальных данных обеспечивалась применением современного оборудования. Подтверждение правильности газохроматографического определения примесей проведено в рамках разработанной методики анализом стандартных образцов и сравнением с результатами, полученными независимым методом.

Совокупность результатов исследований представляет собой решение важной научно-практической задачи – разработки высокочувствительной методики газохроматографического анализа этилового спирта и установление примесного состава этилового спирта различного происхождения.

Положения, выносимые на защиту:

- Методика концентрирования менее летучих примесей в этиловом спирте методом рэлеуской дистилляции.
- Условия, при которых этиловый спирт образует с неподвижной жидкой фазой FFAP бинарную фазу переменной емкости.
- Влияние температуры и объема пробы этилового спирта, вводимого в колонку, на селективность и полярность бинарной фазы переменной емкости на основе неподвижной жидкой фазы FFAP.
- Влияние температуры и объема пробы этилового спирта, вводимого в колонку, на эффективность колонки по примесным компонентам и их разделение с основным.

- Влияние объема пробы этилового спирта, вводимого в колонку, на размывание тыла хроматографической полосы этилового спирта.
- Методика определения менее летучих примесных компонентов в этиловом спирте, обеспечивающая снижение пределов обнаружения до $10^{-2} - 10^{-3}$ мг/дм³.
- Результаты качественного и количественного анализа образцов этилового спирта.
- Неопределенность результатов измерения концентрации примесей в этиловом спирте по разработанной методике.

Апробация работы. Основные результаты докладывались и обсуждались на: Международном симпозиуме "Разделение и концентрирование в аналитической химии" (г. Краснодар 2002 г.), Всероссийской конференции "Актуальные проблемы аналитической химии" (г. Москва 2002 г.), Всероссийской конференции "Аналитика России" (г. Москва 2004 г.), Всероссийском симпозиуме "Хроматография в химическом анализе и физико-химических исследованиях" (г. Москва 2007 г.), Всероссийском симпозиуме "Хроматография и хромато-масс-спектрометрия" (г. Москва 2008 г.).

Публикация результатов. По теме диссертации опубликованы 4 статьи и 5 тезисов докладов на Всероссийских и международных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 130 страницах машинописного текста, включая 39 рисунков, 16 таблиц и библиографию из 107 наименований.

Основное содержание работы

Введение. Во введении дана общая характеристика работы, показана актуальность исследований, сформулирована цель работы, освещены научная новизна и практическая ценность результатов, определены основные научные положения, выносимые на защиту.

Глава 1. Свойства этилового спирта, методы получения, источники примесей, методы анализа, методы концентрирования примесей (литературный обзор).

Основными методами промышленного получения этилового спирта являются брожение углеводосодержащего сырья и гидратация этилена. В процессе

образования этилового спирта помимо основной реакции протекают побочные, в результате которых формируется сложный примесный состав. Характерными примесями этилового спирта, полученного брожением, являются: спирты нормального и разветвленного строения от метанола и 2-пропанола до 1-гексанола (сивушные масла) и их сложные эфиры с карбоновыми кислотами; карбоновые кислоты нормального и разветвленного строения от уксусной до капроновой и их сложные эфиры с этиловым, изобутиловым, изоамиловым спиртами. В спирте, полученном брожением целлюлозосодержащего сырья наряду с перечисленными присутствуют примеси, экстрагируемые из древесины: лимонен, терпинолен, пинен. Характерными примесями синтетического этилового спирта являются кетоны нормального и разветвленного строения, в основном с четным числом атомов углерода, диэтиловый эфир, вторичный бутанол, кротоновый альдегид и его производные. Таким образом этиловый спирт, полученный брожением углеводосодержащего, целлюлозосодержащего сырья и гидратацией этилена, принципиально различимы по примесному составу. Однако, в процессе ректификации содержание большинства примесей понижается до 10^{-6} – $10^{-7}\%$, что делает невозможным обнаружение их методами, традиционно используемыми в анализе этилового спирта. Для определения примесного состава этилового спирта в настоящее время наиболее перспективными методами признаны газовая хроматография и ее разновидность – хромато-масс-спектрометрия. Основным недостатком метода газожидкостной хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием являются относительно низкая чувствительность и слабая селективность. Этим недостаткам лишен метод хромато-масс-спектрометрии, но его применение ограничено высокой стоимостью оборудования. Поэтому при газохроматографическом анализе ректифицированного этилового спирта необходимо концентрировать примеси, содержащиеся в концентрации ниже $10^{-6}\%$ и несущие информацию о сырьевом источнике изготовления спирта. Применяемые ранее методы концентрирования примесей в этиловом спирте на основе фронтальной колоночной хроматографии и жидкость – жидкостной экстракции не дают высоких коэффициентов концентрирования и поэтому мало эффективны. В результате анализа литературного материала были обоснованы и сформулированы задачи работы: исследовать возможности метода бинарных фаз переменной

емкости для разработки высокочувствительного определения примесей в этиловом спирте.

Глава 2. Описание экспериментальной базы газохроматографического анализа этилового спирта.

Аппаратура и техника для газохроматографического анализа.

Хроматографический анализ выполняли с использованием:

- Хромато-масс-спектрометрической системы, включающей в себя газовый хроматограф «Кристалл 5000.1», масс-спектрометр DSQ квадрупольного типа, систему управления приборным комплексом, обработки и хранения данных, библиотеку масс-спектров NIST 05,
- хроматографа «Кристалл 5000.1» с пламенно-ионизационным детектором (ПИД).

Разделение осуществляли на кварцевой капиллярной колонке с неподвижной жидкой фазой FFAP (50м x 0,25мм x 0,25мкм).

В качестве газа – носителя применяли азот ОСЧ по ГОСТ 9293-74 (анализ с ПИД) и гелий марки А (анализ с масс-спектрометрическим детектором).

Объектами аналитического контроля были образцы ректифицированного этилового спирта из пищевого сырья, целлюлозосодержащего сырья (гидролизного спирта) и синтетического этилового спирта.

Аппаратура и техника для концентрирования примесей.

Концентрирование менее летучих примесей в этиловом спирте проводили на приборе, изображенном на рисунке 1.

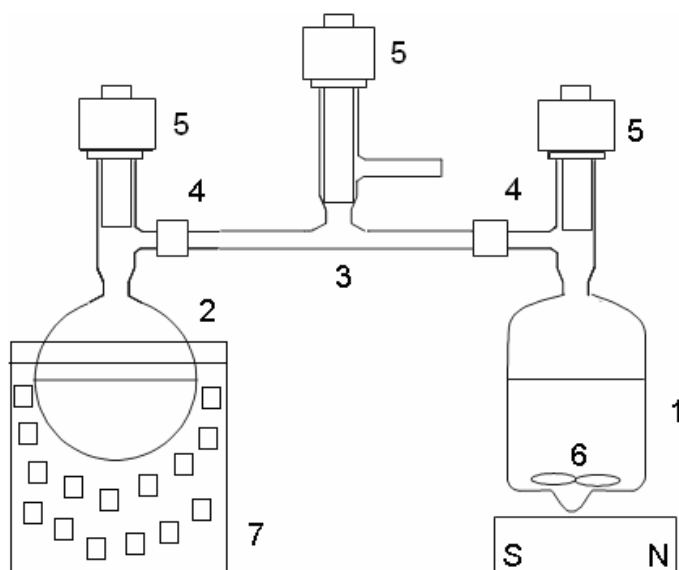


Рис. 1. Прибор для дистилляционного концентрирования.

1 – сосуд для концентрирования, 2 – приемный сосуд для дистиллята, 3 – стеклянный тройник, 4 – поливинилхлоридные соединительные трубки, 5 – бесшмазочные фторопластовые краны, 6 – магнитная мешалка, 7 – сосуд с водно-ледяной смесью.

Сосуд для концентрирования 1 был выполнен в виде цилиндра диаметром 12 см с плоским дном, в котором имеется углубление для сбора концентрата объемом 0,5–0,8 мл. Для выравнивания концентрации веществ в жидкой фазе применялось принудительное перемешивание этилового спирта в сосуде для концентрирования с помощью магнитной мешалки 6. Перед концентрированием с помощью форвакуумного насоса вакуумировали приемный сосуд 2, затем, при закрытом кране 5 на приемнике, откачивали воздух из сосуда-концентратора 1 со спиртом. После вакуумирования краны на сосуде-концентраторе и тройнике закрывали. Сосуд-концентратор имел комнатную температуру (25°C), сосуд-приемник термостатировали при 0°C в смеси лед-вода. Далее включали перемешивание спирта в сосуде-концентраторе, устанавливали заданную скорость мешалки, и через некоторое время открывали краны на сосуде-концентраторе и приемном сосуде. Число оборотов мешалки было подобрано экспериментально. Перемешивание этилового спирта осуществлялось при скорости вращения мешалки 50–70 оборотов в минуту, так как при больших скоростях наблюдался брызгоунос, приводивший к неравновесному уносу спирта. Объем исходного для концентрирования спирта составлял 50 – 100 мл. Дистилляционное концентрирование проводили до остаточной массы концентрата 0,2 – 0,4 г что соответствовало объему 0,3 – 0,5 мл. Массу исходного этилового спирта и массу концентрата в сосуде-концентраторе определяли взвешиванием на весах Sartorius A200S по разности масс пустого и заполненного сосуда-концентратора. В качестве модельного вещества использовался пищевой спирт по ГОСТ Р 51652-2000, в который вводились примеси 1-пропанола (х.ч.), изобутилового спирта (ГОСТ 6016-77), 1-бутанола (х.ч.), изоамилового спирта (ГОСТ 5830-79) и 1-пентанола (х.ч.).

Глава 3. Исследование влияния различных факторов на возможности метода бинарных фаз переменной емкости в анализе этилового спирта.

Для потоковых детекторов, к которым относятся использованные в работе пламенно-ионизационный и масс-спектрометрический детекторы, абсолютный предел обнаружения Q_{\min} выражается следующим образом:

$$Q_{\min} = \sqrt{2\pi} \frac{3R_n}{A} \frac{t_r}{\sqrt{N_t}} = \sqrt{2\pi} \frac{3R_n}{A} \sigma \quad (1)$$

Где: R_n – стандартное отклонение холостого опыта; A – чувствительность детектора; t_r – время удерживания примеси; N_t – эффективность колонки, выраженная через число теоретических тарелок; σ – стандартное отклонение хроматографического пика.

Из выражения (1) следует, что достижение низких пределов обнаружения примесей возможно при низком стандартном отклонении холостого опыта, высокой чувствительности детектора к определяемым примесям и высокой эффективности хроматографической колонки.

Относительный предел обнаружения C_{\min} выражается как:

$$C_{\min} = \frac{Q_{\min}}{V} \quad (2)$$

Где: V – объем вводимой в колонку пробы этилового спирта.

К сожалению, малая емкость капиллярных колонок ограничивает объем вводимой пробы. Увеличение объема пробы ведет к уширению хроматографической полосы при дозировании $\sigma_{\text{доз}}$:

$$\sigma_{\text{доз}} = \frac{V^2}{2\pi F_c^2} \quad (3)$$

Где: F_c – объемный расход газа-носителя.

Это увеличивает стандартное отклонение хроматографического пика σ в соответствии с (4), что приводит к падению эффективности и ограничивает снижение пределов обнаружения.

$$\sigma^2 = \sigma_{\text{доз}}^2 + \sigma_{\text{кол}}^2 + \sigma_{\text{дет}}^2 \quad (4)$$

Таким образом, для снижения C_{\min} необходимо достижение высокой эффективности колонки в сочетании с вводом пробы большого объема. Это возможно, если основной компонент будет выполнять роль дополнительной неподвижной жидкой фазы. При дозировании больших проб пары основного компонента близки к насыщению, реализуется вогнутая изотерма распределения и формируется хроматографическая полоса основы с резким тылом. Фронт полосы примеси, испытывая влияние комбинированной фазы, замедляет свое движение, а тыльная часть полосы примеси подтягивается к фронту, что приводит к ее сужению. Это позволяет резко повысить эффективности колонки по примесям, элюирующимся после основы и значительно увеличивать величину вводимой пробы. Эта разновидность хроматографического анализа за рубежом названа К. Гробом "эффектом растворителя" [1], а в отечественных работах

А.А. Жуховицкого и С.М. Яновского [2] получила название "хроматографии паров, близких к насыщению". В 1986 году М.С. Вигдергауз и Н.Т. Карабанов [3], уточняя роль основного компонента в этом методе, предложили термин "бинарная фаза переменной емкости" (БФПЕ), который мы использовали в настоящей работе.

Изучение изотерм распределения этилового спирта.

Для установления условий, в которых этиловый спирт формирует БФПЕ с неподвижной жидкой фазой FFAP были изучены изотермы распределения этилового спирта при различных температурах.

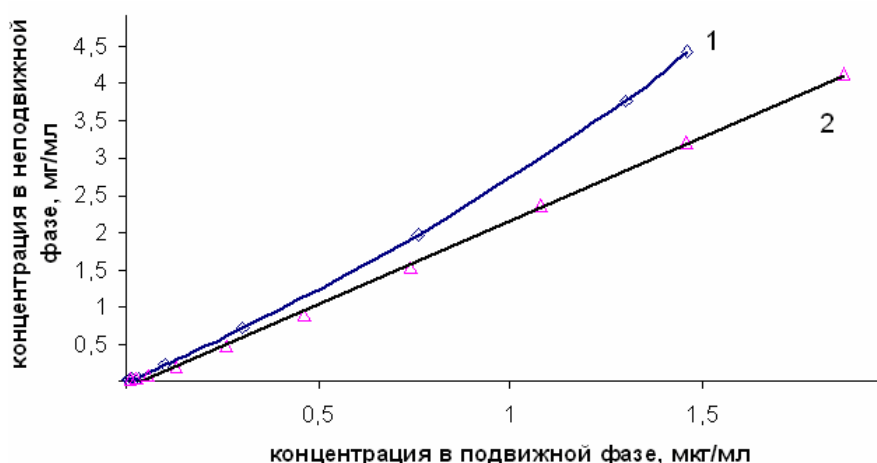


Рис. 2. Изотермы распределения этилового спирта при 65°C (1) и 78°C (2).

Как видно из рис. 2, при 78°C изотерма распределения этилового спирта практически линейна, то есть пик имеет форму, близкую к гауссовой. С уменьшением температуры колонки изотерма распределения переходит в вогнутую. В результате этого пик этилового спирта становится асимметричным. Изучение изотерм распределения этилового спирта показало, что при понижении температуры линейная область изотермы распределения переходит в вогнутую при более низких концентрациях. То есть, реализация метода БФПЕ возможна как при понижении температуры анализа, так и при увеличении объема пробы этилового спирта в исходной зоне.

Влияние температуры колонки и объема пробы этилового спирта на времена удерживания примесных компонентов, селективность и полярность колонки.

Были изучены зависимости времени удерживания компонентов в индивидуальном состоянии и в присутствии этилового спирта от температуры и величины объема пробы этилового спирта, вводимого в колонку. Было установлено, что с уменьшением температуры времена удерживания компонентов в присутствии этилового спирта увеличиваются по сравнению с веществами в индивидуальном

состоянии, как это показано на рисунке 3 на примере 1-пропанола. При объеме пробы этилового спирта 1 мкл и температурах выше 90°C время удерживания 1-пропанола в индивидуальном состоянии и в присутствии этилового спирта одинаковое. Это указывает на то, что при данных условиях БФПЕ не образуется.

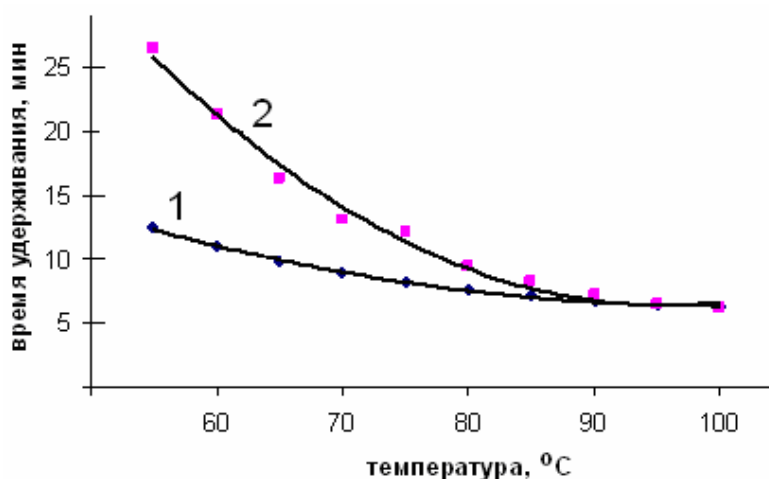


Рис. 3. Зависимость времени удерживания 1-пропанола индивидуального вещества (1) и в присутствии этилового спирта (2) от температуры колонки (проба 1-пропанола 0,2мкг, объем пробы этилового спирта с 0,01% 1-пропанола 1мкл).

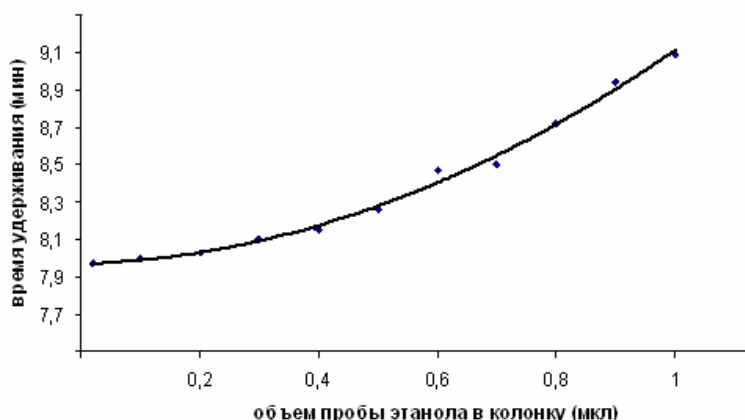


Рис. 4. Зависимость времени удерживания 2-бутанола от объема пробы этилового спирта, вводимой в колонку (температура колонки 70°C, концентрация 2-бутанола в этиловом спирте 0,01%).

Увеличение объема пробы этилового спирта так же приводит к увеличению времени удерживания примесей, то есть к усилению действия БФПЕ. Это подтверждается рисунком 4, где показана зависимость времени удерживания 2-бутанола от объема вводимой пробы этилового спирта. Как было показано Н.Т. Карабановым, изменение времени удерживания примеси зависит от мольной доли основного компонента в бинарной фазе. При уменьшении температуры колонки переход линейной области изотермы распределения в вогнутую происходит при меньшей концентрации этилового спирта. Таким образом, как понижение температуры колонки, так и увеличение объема пробы, дозируемого в колонку, приводит к увеличению мольной доли этилового спирта в БФПЕ и усилению её воздействия на примесные компоненты.

Изучение изменения полярности и селективности БФПЕ на основе неподвижной жидкой фазы FFAP под влиянием этилового спирта показало, что БФПЕ не только увеличивает фактор удерживания, но и изменяет селективность и полярность неподвижной жидкой фазы. Было установлено, что увеличение объема пробы этилового спирта в 50 раз приводит к увеличению селективности по примесным компонентам к этиловому спирту на 25-30% для 2-бутанола и 1-пропанола и на 3-5% для изоамилового спирта и 1-пентанола. Наибольшее изменение селективности наблюдается по компонентам, выходящим ближе к основному, так как на них действие БФПЕ максимально. Это означает, что метод БФПЕ позволяет улучшить разделение этилового спирта с примесными компонентами, выходящими после него. Для того, что бы выяснить, определяется ли изменение селективности только положением хроматографической зоны примесного компонента по отношению к основному, или оно зависит от природы вещества, было исследовано влияние БФПЕ на полярность неподвижной фазы. Под полярностью неподвижной жидкой фазы понимают свойства, обуславливающие ее селективность за счет физического взаимодействия с функциональными группами разделяемых компонентов. Для оценки изменения полярности неподвижной жидкой фазы FFAP при образовании БФПЕ с этиловым спиртом был определен индекс удерживания 1-бутанола (полярное вещество) в растворе этилового спирта и построена зависимость индекса удерживания 1-бутанола от объема пробы этилового спирта.

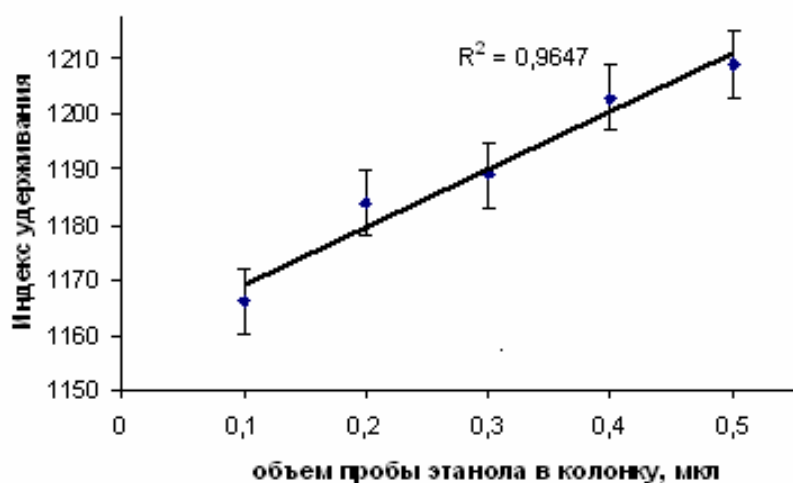


Рис. 5. Зависимость индекса удерживания (Ковача) 1-бутанола от объема пробы этилового спирта, вводимой в колонку (температура колонки 70°C, концентрация 1-бутанола в этиловом спирте 0,01%).

Как видно из рисунка 5, индекс удерживания 1-бутанола линейно увеличивается с объемом вводимой пробы. Следовательно, БФПЕ, образованная этиловым спиртом

и неподвижной жидкой фазой, имеет полярность, большую чем FFAP. Следует отметить, что изменение полярности БФПЕ настолько сильно, что увеличением объема пробы этилового спирта инвертируется порядок выхода пиков додекана и 1-бутанола.

Влияние температуры и объема пробы этилового спирта, вводимого в колонку, на эффективность колонки по примесным компонентам.

Нами были изучены влияние температуры и объема вводимой пробы этилового спирта на эффективность колонки по примесным компонентам и их разделение. Как видно из рисунка 6, при объеме пробы этилового спирта 0,02 мкл при повышении температуры эффективность колонки по компонентам, выходящим после основного, увеличивается.

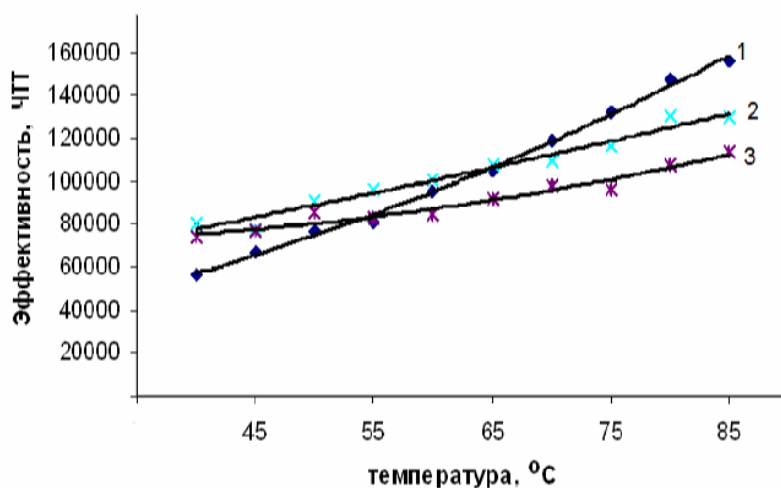


Рис. 6. Зависимость эффективности колонки от температуры.

1 – 2-бутанол, 2 – 1-бутанол, 3 – изоамиловый спирт. (концентрации компонентов в этиловом спирте 0,0001%, объем пробы этанола 0,02 мкл).

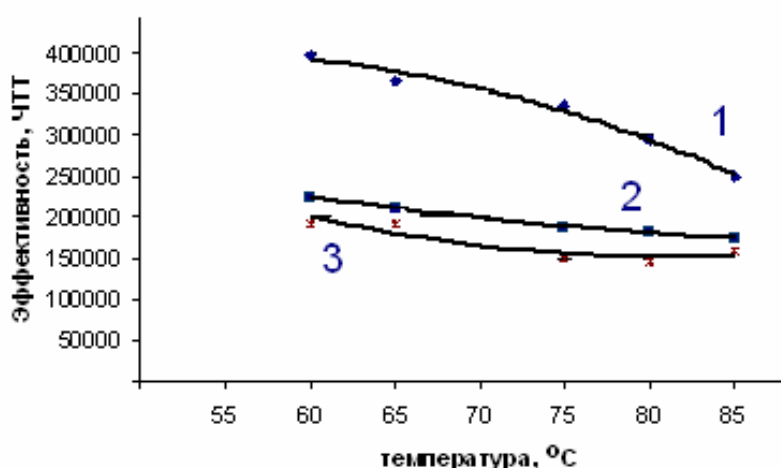


Рис. 7. Зависимость эффективности колонки от температуры.

1 – 2-бутанол, 2 – 1-бутанол, 3 – изоамиловый спирт. (концентрации компонентов в этиловом спирте 0,0001%, объем пробы этанола 1 мкл).

При увеличении объема пробы этилового спирта в 50 раз, эффективность колонки по компонентам, выходящим после основного, увеличивается в 1,5 – 5 раз. Меняется и характер зависимости эффективности колонки от температуры – при

повышении температуры колонки наблюдается уменьшение её эффективности (рисунок 7). Такой характер зависимости эффективности колонки от температуры объясняется тем, что при увеличении объема вводимой пробы этилового спирта и уменьшении температуры действие БФПЕ усиливается, что вызывает сужение хроматографической зоны примесных компонентов, выходящих после основного. По мере удаления пика примесного компонента от основного действие БФПЕ ослабляется.

Влияние температуры и объема пробы этилового спирта, вводимого в колонку, на критерии разделения компонентов.

Нами были изучены влияние температуры и объема вводимой пробы на критерии разделения примесных компонентов между собой и с этиловым спиртом. На рисунках 8 и 9 приведена зависимость Ψ критерия разделения этанола с 2-бутанолом от температуры колонки и объема пробы этилового спирта.

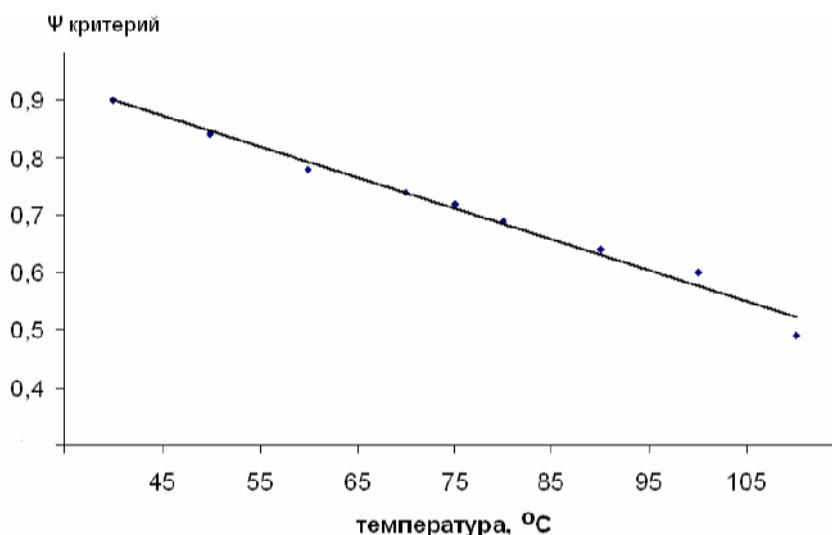


Рис. 8. Зависимость Ψ критерия разделения пары этанол – 2-бутанол от температуры (объем пробы этанола 0,5 мкл).

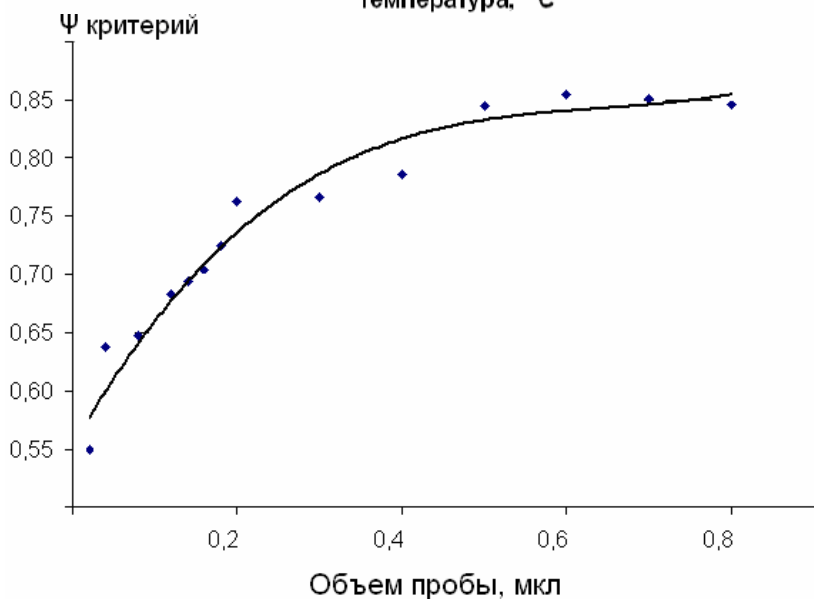


Рис. 9. Зависимость Ψ критерия разделения пары этанол – 2-бутанол от величины пробы этилового спирта (температура колонки 60°C).

Установлено, что при увеличении объема вводимой пробы или при понижении температуры колонки разделение компонентов, выходящих после основного, улучшается. Из рисунков 8 и 9 видно, что с увеличением температуры критерий разделения 2-бутанола с этанолом уменьшается. При увеличении объема пробы от 0,02 мкл до 0,4 мкл критерий разделения 2-бутанола и этанола растет, и далее остается практически неизменным до объема пробы 0,8 мкл.

Влияние объема пробы этилового спирта, вводимого в колонку, на размывание тыла пика основного компонента.

В.И. Калмановским было показано, что определение примесей, выходящих после основного компонента, имеет свою особенность. Пик основного компонента имеет размытый тыл, который может закрывать зону примеси. Таким образом, определение примесей на тыле зоны основного компонента затруднено, и пределы обнаружения по этим примесям зависят не столько от эффективности колонки и чувствительности детектора, сколько от качества разделения примеси с основным компонентом. В связи с увеличением количества вводимой пробы особое значение приобретает проблема размывания тыла основного компонента. При применении метода БФПЕ в колонку вводится проба этилового спирта, до 50 раз превышающая максимальную пробу, не вызывающую перегрузку колонки. При этом зона основного компонента элюируется из колонки широким пиком, тыл от которого может маскировать аналитический сигнал от пика примеси.

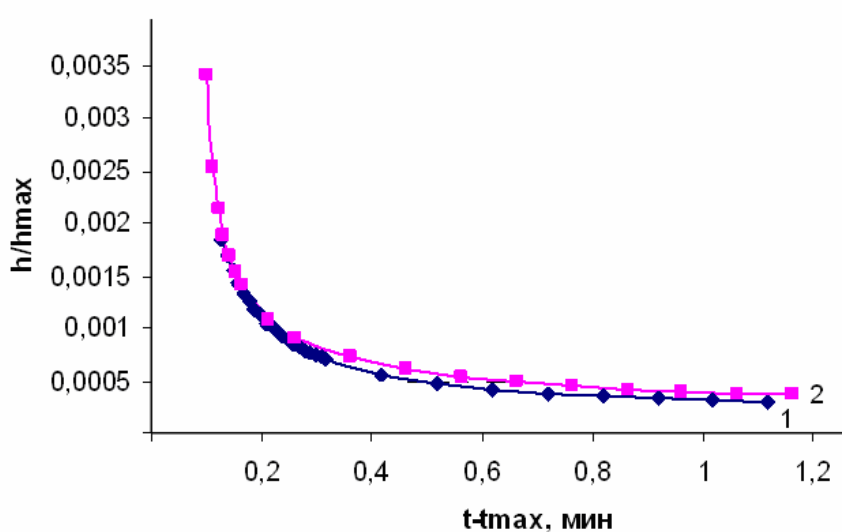


Рис. 10. Тыл пика этилового спирта. 1 – проба 0,02мкл, 2 – проба 0,5 мкл (температура колонки 65°C).
Здесь:
h, hmax – сигнал детектора на тыле пика и его максимуме,
t, tmax – время выхода концентрации на тыле пика и его максимуме.

Для объяснения размывания пика основного компонента в хроматографической колонке была использована модель, по которой "перегруженный" пик этилового спирта рассматривался как сумма последовательно выходящих неперегруженных

пиков. Установлено, что при увеличении объема вводимой пробы происходит линейное увеличение полуширины пика этилового спирта, что согласуется с принятой моделью. Из рисунка 10 видно, что увеличение вводимой пробы в 25 раз не приводит к значительному размыванию тыла пика этилового спирта. При введении 0,5 мкл этилового спирта в колонку наибольшее размывание по сравнению с пробой 0,02 мкл наблюдается через 0,3 – 0,5 мин после выхода максимума пика и составляет при данных условиях 30% (при этом полуширина пика этилового спирта увеличивается в 11 раз). Далее разница в размывании тыла пика от перегруженной и неперегруженной пробы уменьшается, и через 1 мин после выхода максимума пика составляет уже 15%. Это объясняется тем, что в соответствии с принятой моделью, тыл перегруженного пика представляет собой тыл последней неперегруженной Гауссовой зоны плюс вклад всех предыдущих Гауссовых зон. С учетом того, что убывание сигнала на тыле пика носит экспоненциальный характер, имеет значение только вклад одной – двух предыдущих Гауссовых зон. Таким образом, объем вводимой пробы не оказывает заметного влияния на размывание тыла хроматографического пика этилового спирта. Как следует из вышеизложенного, применение метода БФПЕ в анализе этилового спирта позволяет увеличить эффективность колонки по примесным компонентам, выходящим после основного; увеличить селективность колонки и улучшить разделение этанола с компонентами, выходящими сразу после него. Таким образом, с использованием метода БФПЕ были разработаны условия анализа для достижения наилучшего определения компонентов, выходящих после этилового спирта, с использованием колонки с неподвижной жидкой фазой FFAP.

Глава 4. Разработка методики газохроматографического анализа этилового спирта. Методика концентрирования менее летучих примесей в этиловом спирте методом рэлеевской дистилляции.

Поскольку метод БФПЕ эффективен для определения компонентов, выходящих после этилового спирта, при разработке методики анализа нами был сделан акцент на эффективное концентрирование менее летучих примесей в этиловом спирте, каковыми являются высшие спирты, карбоновые кислоты и денатурирующие добавки к спирту. Для концентрирования менее летучих примесей был применен

метод рэлеевской дистилляции – перегонки с малой скоростью при пониженном давлении. Коэффициент концентрирования K_k определяется по уравнению:

$$K_k = \frac{C_k}{C_0} = \left(\frac{V_0}{V_k} \right)^{\frac{\alpha-1}{\alpha}} \quad (3)$$

Где: C_0, C_k – концентрации компонента в исходном спирте и концентрате, V_0, V_k – масса исходного спирта и концентрата, α – коэффициент распределения.

Скорость дистилляции, обеспечивающая близкий к равновесному коэффициент распределения, регулировали температурами приемного и перегонного сосудов.

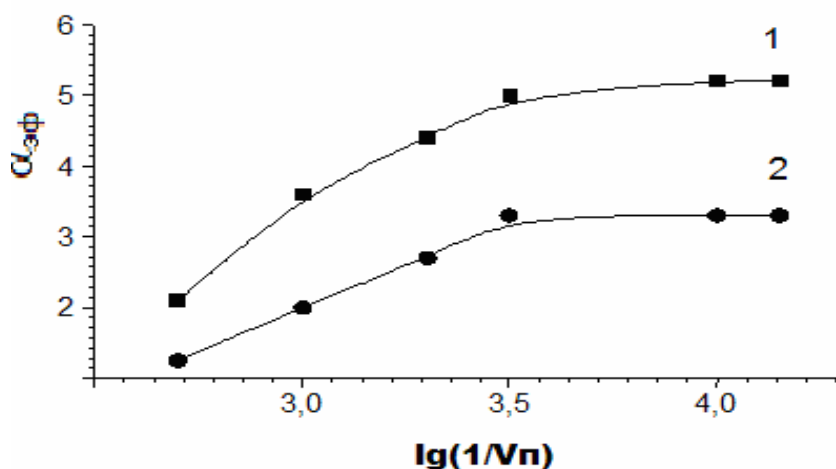


Рис. 11. Зависимость эффективного коэффициента распределения от скорости перегонки Vn . 1 – для 1-бутанола, 2 – для изобутилового спирта.

Как видно из рисунка 11, равновесное значение коэффициента распределения достигается при скорости испарения $\leq 3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{см}^2\text{с}$. Эксперименты по концентрированию примесей проводили при скорости испарения $(2-3) \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{см}^2\text{с}$. Таковая скорость достигалась температурой перегонного сосуда 25°C и температурой приемного сосуда 0°C . Для поддержания постоянного зеркала испарения сосуд для концентрирования был выбран цилиндрической формы. Были определены коэффициенты распределения для высших спиртов – 1-пропанола, изобутилового спирта, 1-бутанола, изоамилового спирта, которые хорошо согласуются с имеющимися в литературе данными, и впервые для денатурирующей добавки диэтилфталата. Было установлено, что методика концентрирования примесей методом рэлеевской дистилляции позволяет сконцентрировать высшие спирты в 14 – 63 раза. Концентрирование диэтилфталата, имеющего высокий коэффициент распределения $\alpha=120$, фактически определяется долей неиспаренного спирта.

Качественный анализ этилового спирта.

Для выявления примесных компонентов, определяющих природу сырьевого источника этилового спирта, был проведен качественный анализ образцов пищевого, гидролизного и синтетического этилового спирта и концентратов, полученных из них методом рэлеевской дистилляции. Идентификацию пиков проводили методом хромато-масс-спектрометрии. В качестве дополнительного параметра идентификации использовали время удерживания, определенное по модельному раствору индивидуального компонента в этиловом спирте. В случае отсутствия индивидуальных веществ были построены зависимости времени удерживания компонента от числа атомов углерода для гомологических рядов сложных эфиров этилового, изобутилового, изоамилового спиртов и карбоновых кислот в условиях программирования температуры. Полученные зависимости характеризуются высокой степенью линейности, что подтверждает правильность идентификации. Нами были обнаружены и идентифицированы в этиловом спирте 83 компонента, перечень которых приведен в тексте диссертации. Ряд компонентов обнаружен как в пищевом, так и в гидролизном и синтетическом этиловом спирте. Это ацетальдегид, ацетон, метанол, 2-пропанол, 1-бутанол, этилацетат, уксусная кислота. Из компонентов, обнаруженных только в синтетическом этиловом спирте можно выделить: альдегиды – кротоновый альдегид и его производные, кетоны – различные изомеры гексанона, гептанона и октанона, диэтиловый эфир и 2-бутанол. В спиртах, полученных брожением углеводсодержащего и целлюлозосодержащего сырья, обнаружены: высшие спирты нормального и разветвленного строения, карбоновые кислоты, сложные эфиры этилового, изобутилового и изоамилового спиртов и карбоновых кислот. Впервые были обнаружены примеси N,N-диметилформамида и N,N-диметилацетамида. Можно предположить, что данные компоненты образуются в результате жизнедеятельности дрожжей. В целом полученные результаты анализа этилового спирта согласуются с имеющимися литературными данными.

Таблица 1. Пределы обнаружения примесей в этиловом спирте по разработанной методике с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и масс-спектрометрическим детектором (МСД).

Компонент	C_{\min} , мг/дм ³	C_{\min} , мг/дм ³	Компонент	C_{\min} , мг/дм ³	C_{\min} , мг/дм ³
	ПИД	МСД		ПИД	МСД
1	2	3	4	5	6
Альдегиды:					
Ацетальдегид	$2 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-2}$	Кротоновый альдегид, 2-этил	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Кротоновый альдегид	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	Бензальдегид	$7 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-3}$
Кротоновый альдегид, 2-метил	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$			
Кетоны:					
Ацетон	$1 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-2}$	Гексанон-3, 4,4-диметил	$7 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Метилэтилкетон	$2 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-2}$	Гексанон-3, 4-этил	$7 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Гексанон-2	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	Гексанон-4, 2-метил	$7 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Гексанон-3	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	Гептанон-2, 3-метил	$8 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
Пентанон-2, 3-этил	$4 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	Гептанон-2, 6-метил	$8 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
Гексанон-2, 3-метил	$4 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	Гептанон-3, 4-метил	$8 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
Гексанон-2, 4-метил	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	Гептанон-4, 3-метил	$8 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
Гексанон-2, 3,3-диметил	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	Гептанон-4, 2-метил	$8 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
Гексанон-3, 2-метил	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	Гептанон-6, 2-метил	$8 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
Гексанон-3, 2,4-диметил	$7 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	Бутанон-2, 3-гидрокси	$9 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$

1	2	3	4	5	6
Спирты:					
Метанол	$3 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-2}$	Пентанол-2, 2-метил	$7 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Пропанол-2	$2 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-2}$	Пентанол-1, 2-метил	$9 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$
Бутанол-2	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	Гексанол-1	$9 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$
Пропанол-1	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	Пентанол-2, 2-этил	$9 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$
Изобутиловый спирт	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	Гептанол-1	$9 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$
Бутанол-1	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	Фенилэтиловый спирт	$2 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Изоамиловый спирт	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	Бутандиол-2,3	$8 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-2}$
Пентанол-1	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$			
Кислоты:					
Уксусная кислота	$8 \cdot 10^{-1}$	$8 \cdot 10^{-3}$	Валериановая кислота	$3 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Изомасляная кислота	$5 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-3}$	Капроновая кислота	$1 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Масляная кислота	$5 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-3}$	Каприновая кислота	$9 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Изовалериановая кислота	$3 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-3}$			
Простые эфиры:					
Диэтиловый эфир	$1 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-2}$			
Сложные эфиры:					
Метилацетат	$2 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-2}$	Диэтилсукцинат	$2 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-3}$
Этилацетат	$1 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-2}$	Изобутилацетат	$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$

1	2	3	4	5	6
Этилбутират	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	Изобутилгексаноат	$6 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
Этилпентаноат	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	Изобутилоктаноат	$2 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-3}$
Этил-2-пентеноат	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	Изобутилдеcanoат	$4 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$
Этилгексаноат	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	Изобутилдодеcanoат	$8 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
Этилгептаноат	$8 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	Изоамилформиат	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Этилоктаноат	$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	Изоамилацетат	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Этилнонаноат	$2 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-3}$	Изоамилбутират	$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Этилдеcanoат	$2 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-3}$	Изоамилгексаноат	$7 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
Этилдодеcanoат	$6 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	Изоамилоктаноат	$3 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-3}$
Этилтетрадеcanoат	$8 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	Изоамилдеcanoат	$5 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-3}$
Этиллактат	$2 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-3}$			
Прочие:					
Лимонен	$3 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-3}$	Формаид, N,N-диметил	$1 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Диэтилфталат	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	Ацетамид, N,N-диметил	$1 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Бутан, 1,1-диэтокси	$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	Фурфурол	$7 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-3}$
Пропан, 1,3,3-триэтокси	$3 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	Паракумол	$8 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-3}$
Бутан, 1,1-диэтокси, 3-метил	$3 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	Этилфуран	$1 \cdot 10^{-1}$	$6 \cdot 10^{-3}$

Количественный анализ этилового спирта.

Пределы обнаружения примесей рассчитывали с использованием градуировочных зависимостей по утроенному стандартному отклонению холостого опыта. При отсутствии компонентов в индивидуальном состоянии пределы обнаружения по ним рассчитывали с учетом инкремента чувствительности пламенно-ионизационного детектора и зависимости эффективности от положения компонента на хроматограмме. Пределы обнаружения по идентифицированным в этиловом спирте компонентам приведены в таблице 1. Как видно из таблицы 1, по примесям, выходящим до этилового спирта, были достигнуты пределы обнаружения порядка 10^{-1} мг/дм³, что находится на уровне имеющихся литературных данных. Для примесей, выходящих после этилового спирта, применение метода БФПЕ с вводом больших проб позволило понизить пределы обнаружения до $10^{-2} - 10^{-3}$ мг/дм³, что на 1 – 2 порядка лучше достигнутых ранее. В таблице 2 приведены результаты количественного анализа образцов ректифицированного этилового спирта.

Таблица 2.

Количественное содержание примесей в этиловом спирте, мг/дм³.

№1 – из пищевого сырья марки «Экстра», №2 – из непищевого сырья ректифицированный, №3 – синтетический ректифицированный, №4 – образец Постоянно действующей Выставки-коллекции веществ особой чистоты, №5 – из пищевого сырья, доочищенный ректификацией.

Компонент	№1	№2	№3	№4	№5
Диэтиловый эфир	<0,1	<0,1	0,10±0,04	<0,1	<0,1
Ацетальдегид	0,4±0,1	<0,1	2,2±0,5	0,6±0,3	<0,1
Ацетон	<0,1	<0,1	0,25±0,09	<0,1	<0,1
Этилацетат	<0,1	<0,1	0,4±0,1	<0,1	<0,1
Метанол (%об)	0,0017± 0,0004	0,0010± 0,0002	0,00020± 0,00005	0,00006± 0,00002	0,00007± 0,00002
Метилэтилкетон	<0,1	<0,1	0,3±0,1	<0,1	<0,1
Изопропиловый спирт	1,0±0,2	1,6±0,4	1,4±0,3	0,8±0,2	1,7±0,4
Бутанол-2	<0,002	<0,002	0,09±0,03	<0,002	<0,002
1-пропанол	<0,002	0,04±0,01	<0,002	0,009±0,003	0,010±0,003
Изобутиловый спирт	0,06±0,02	0,10±0,04	<0,002	0,006±0,003	0,007±0,003
Изоамиловый спирт	0,07±0,03	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Уксусная кислота	0,10±0,03	0,10±0,04	0,21±0,08	0,04±0,01	0,03±0,01
Диэтилфталат	<0,005	<0,005	0,08±0,02	<0,005	<0,005
Остальные примеси	Ниже соответствующего предела обнаружения.				

Как видно из таблицы 2, образцы этилового спирта из пищевого и непищевого сырья имеют близкий количественный примесный состав. В этих образцах содержатся метанол, изопропиловый спирт, 1-пропанол, изобутиловый и изоамиловый спирты. В образце синтетического этилового спирта определены диэтиловый эфир, ацетальдегид, ацетон, этилацетат, метанол, метилэтилкетон, изопропиловый спирт и 2-бутанол. Таким образом, выявленный качественный и количественный состав микропримесей этилового спирта позволяет установить природу сырья, из которого он был получен.

Метрологическое обеспечение результатов анализа.

Был проведен анализ источников и оценка расширенной неопределенности результатов анализа этилового спирта с применением предварительного концентрирования методом рэлеевской дистилляции. Бюджет неопределенности приведен в таблице 3.

Таблица 3.

Бюджет неопределенности измерений.

Составляющие суммарной неопределённости	Величина	Интервал значений	Тип оценки	Относительная стандартная неопределённость, %
1	2	3	4	5
Экспериментальное значение коэффициента концентрирования	K_k	10 – 100	В	$u = 13$
Стандартные смеси, применяемые при градуировке	$C_{см}$	От 0,8 до 8 мг/дм ³ (ГСО)	В	$u = 2,5$
		От 1 до 10 мг/дм ³	В	$u = 1,8$
		От 0,01 до 1 мг/дм ³	В	$u = 2,9$
Прецизионность площади хроматографического пика	σ_S	При отношении сигнал/шум не менее 10:1	А	$u = 3,0$

1	2	3	4	5
Измерение концентрации по градуировочному графику	$C_{конц}$	От 0,5 до 10 мг/дм ³	В	$u = 12$
Суммарная стандартная неопределенность		От 0,5 до 10 мг/дм ³		$u = 12,5$
		От C_{min} до 0,5 мг/дм ³		$u = 18,2$
Расширенная неопределенность ($k=2$)		От 0,5 до 10 мг/дм ³		$U = 25$
		От C_{min} до 0,5 мг/дм ³		$U = 36$

Как видно из таблицы 3, основной вклад в неопределенность результата анализа этилового спирта вносят стадия концентрирования и измерения концентрации по градуировочному графику.

Правильность анализа подтверждали анализом государственных стандартных образцов, методами варьирования навески и добавок. Так же для подтверждения правильности анализа было определено содержание диэтилфталата в модельной смеси с применением концентрирования и с применением метода БФПЕ и показано отсутствие статистической разницы в результатах.

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика газохроматографического анализа этилового спирта с применением бинарных фаз переменной емкости.
2. Установлены условия, при которых этиловый спирт формирует с неподвижной жидкой фазой FFAP бинарную фазу переменной емкости. Впервые установлено, что под влиянием этилового спирта увеличивается полярность и селективность бинарной фазы переменной емкости вплоть до инверсии порядка выхода примесей. Показано, что применение метода бинарных фаз переменной емкости в анализе этилового спирта позволяет улучшить степень разделения и повысить эффективность хроматографической колонки по компонентам, выходящим после основного, в 1,5 – 3,5 раза.
3. Исследовано размывание хроматографической полосы этилового спирта в условиях перегрузки хроматографической колонки. Показано, что увеличение вводимой пробы этилового спирта линейно увеличивает ширину хроматографического пика этилового спирта, но не вызывает дополнительного размывания его тыла.
4. Впервые разработана простая и эффективная методика концентрирования методом рэлеевской дистилляции, позволяющая концентрировать менее летучие примеси в этиловом спирте в 10 – 100 раз.
5. Впервые достигнуты пределы обнаружения по примесным компонентам, выходящим после этилового спирта, $10^{-2} - 10^{-3}$ мг/дм³, что на 1 – 2 порядка лучше приведенных в литературе.
6. Определен примесный состав этилового спирта, полученного из различных видов сырья. Всего в этиловом спирте обнаружено 83 примеси. В этиловом спирте, полученным брожением, впервые обнаружены примеси N,N-диметилформамида и N,N-диметилацетамида.
7. Проведен анализ источников неопределенности результата измерения концентрации примесей в этиловом спирте и дана её оценка.

Список использованной литературы.

1. Grob K., Grob K. Isothermal analysis on capillary columns without stream splitting: The role of the solvent // Journal of Chromatography A. 1974. Vol. 94. P. 53–64.
2. Жуховицкий А.А., Яновский С.М., Шварцман В.П. Хромадистилляция / в сб. Хроматография сер. Итоги науки и техники. т. 2. под ред Жуховицкого А.А. М.: изд-во ВИНТИ. 1978. С. 49 – 70.
3. Слюсарева Л.И., Карабанов Н.Т., Вигдергауз М.С. Факторы, обуславливающие концентрирование примеси основным компонентом. / в сб. Физико-химические методы анализа. Горький. 1984. С. 44 – 46.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Крылов В.А., Митин А.В., Чернова О.Ю. Концентрирование примесей в этиловом спирте с применением рэлеевской дистилляции. // Журнал аналитической химии. 2003. Т.58, №7. С. 22.
2. Крылов В.А. Митин А.В., Чернова О.Ю., Пылова Е.В. Газохроматографический анализ этилового спирта с концентрированием примесей методом рэлеевской дистилляции. // Аналитика и контроль. 2006. Т.10, №1. с. 20 – 23.
3. Крылов В.А., Митин А.В. Влияние состава бинарной фазы переменной емкости, образованной этиловым спиртом и неподвижной жидкой фазой FFAP, на удерживание примесных компонентов в газохроматографической колонке. // Вестник Нижегородского университета. 2009. №1. сер. Химия. с. 58 – 62.
4. Крылов В.А., Митин А.В., Чернова О.Ю. Влияние состава бинарной фазы переменной емкости, образованной этиловым спиртом и неподвижной жидкой фазой FFAP, на размывание хроматографического пика основного компонента и его разделение с выходящими после него примесями. // Вестник Нижегородского университета. 2009. №3. сер. Химия. с. 95 – 99.
5. Крылов В.А., Митин А.В., Чернова О.Ю. Концентрирование примесей в этиловом спирте с применением рэлеевской дистилляции //Международный симпозиум "Разделение и концентрирование в аналитической химии". Краснодар 6-11 октября 2002. Тезисы докладов. С.70.

6. Крылов В.А., Митин А.В., Чернова О.Ю. Снижение газохроматографического предела обнаружения примесей в этиловом спирте с применением релеевской дистилляции. //Всероссийская конференция "Актуальные проблемы аналитической химии". Москва, 11-15 марта 2002. Тезисы докладов. С. 28.
7. Крылов В.А., Чернова О.Ю., Митин А.В., Потанина П.С., Салехетдинова М.С., Созин А.Ю., Прибылова В.А. / Сравнение возможностей капиллярных и насадочных колонок в Газохроматографическом определении примесей // Всероссийская конференция "Аналитика России": Тез. докладов, Москва. 2004. С.279.
8. Крылов В.А., Митин А.В., Чернова О.Ю. Возможности метода бинарных фаз переменной емкости в газохроматографическом анализе этилового спирта высокой чистоты. Всероссийский симпозиум "Хроматография в химическом анализе и физико-химических исследованиях. Москва, 23-27 апреля 2007г. Тезисы докладов, с.187.
9. Крылов В.А., Митин А.В., Чернова О.Ю., Крылов А.В. /Теоретические основы концентрирования примесей методом бинарных фаз переменной ёмкости. //Всероссийский симпозиум "Хроматография и хромато-масс-спектрометрия", Москва, 14-17 апреля 2008. С. 20.