

ANALIZA CHROMATOGRAFICZNA MATERIAŁÓW DOWODOWYCH A

CHROMATOGRAFICZNA IDENTYFIKACJA PROFILU ZANIECZYSZCZEŃ WYSTĘPUJĄCYCH W ALKOHOLACH

Wprowadzenie

Sprzedaż alkoholu na świecie stale wzrasta. Wysokie stawki akcyzy od wyrobów spirytusowych sprawiają, że alkohole pochodzące z nielegalnych źródeł cieszą się dużą i rosnącą popularnością. Nielegalny alkohol nie spełnia podstawowych wymogów dla substancji spożywczych i może być zanieczyszczony przeróżnymi substancjami. Toksyczne ilości metanolu, glikolu etylenowego lub innej substancji, zdolne do wywołania zatrucia ostrego zdarzają się rzadko, ale stanowią realną groźbę utraty zdrowia lub życia.

Najczęściej występującym środkiem skażającym w **alkoholach nielegalnego pochodzenia** jest izopropanol, octan etylu, aceton oraz ftalan dietylowy. Ponadto, może też występować butan-2-on i alkohol butylowy. Osobną pozycję stanowi Bitrex (benzoesan N,N-dietylo-N-[(2,6-dimetylofenylo-karbamilo)-metylo]benzyloamoniowy), który stosowany jest do „znakowania” alkoholu technicznego ze względu na swój bardzo gorzki smak. Stąd też przy produkcji nielegalnego alkoholu powszechnie stosowana jest metoda odkażania, polegająca na wytrącaniu i usuwaniu bitreksu podchlorynem sodowym. W trakcie tego procesu powstaje chloroform, który często spotykany jest w nielegalnych alkoholach. Drugą cechą pozwalającą zidentyfikować alkohol po odkażaniu jest obecność alkoholu tert-butylowego, który stosowany jest także do usuwania bitreksu. Wśród innych związków występujących w nielegalnych alkoholach należy wymienić glikol propylenowy (związek praktycznie nietoksyczny) oraz glikol etylenowy (traktowany jako zanieczyszczenie glikolu propylenowego).

W **spirytusach surowych** możemy znaleźć szereg związków karbonylowych, które to powstają na skutek niewłaściwie przeprowadzonej fermentacji. Alkohol surowy może być zanieczyszczony produktami ubocznymi fermentacji, do których zaliczamy m.in. aldehydy i ketony (formaldehyd, aldehyd octowy, akroleina, aldehyd propionowy, masłowy, walerianowy, aceton i inne), fuzle czyli tzw. niedogon (alkohol pentyłowy, izobutyłowy, propyłowy oraz estry niższych kwasów tłuszczowych), metanol, kwasy organiczne, estry, półacetale, acetale i inne.

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się ze składem i wielkością oraz z metodyką oznaczania i identyfikacji profilu zanieczyszczeń organicznych obecnych w alkoholach różnego pochodzenia.

Zakres materiału naukowego

1. Związki organiczne stanowiące zanieczyszczenie w alkoholach z nielegalnego pochodzenia oraz w spirytusach surowych.
2. Ryzyko zdrowotne związane z konsumpcją alkoholi z nielegalnego pochodzenia.
3. Schemat i zasada działania chromatografu gazowego. Analiza jakościowa w chromatografii gazowej. Istota rozdzielania chromatograficznego.
4. Zasada mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej (SPME). Budowa urządzenia do SPME. Parametry wpływające na efektywność wydzielania związków techniką SPME.

Literatura:

1. P. Stepnowski, E. Synak, B. Szafranek, Z. Kaczyński, Techniki separacyjne. Wyd. Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk 2010 (dostęp online).
2. M. Szutkowski, T. Szost, M. Bambrowicz-Klimkowska. Profil zanieczyszczeń występujących w alkoholach nielegalnego pochodzenia i ryzyko zdrowotne związane z ich konsumpcją. Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny 5: 18-19, 2015. DOI: 10.15199/64.2015.5.4 (dostęp online).
3. B. Czupryński, K. Kotarska, Zanieczyszczenia chemiczne spirytusów surowych związkami karbonylowymi, Inżynieria i Aparatura Chemiczna 48, 2: 31-32, 2009 (dostęp online).

Sprzęt i materiał badawczy

1. Chromatograf gazowy Agilent Technologies z detektorem MS i kolumną kapilarną HP-5MS (95% grup metylofenylosiloksanowych i 5% grup fenylowych) 30m x 0,25mm, 25 µm film fazy stacjonarnej, Sprężone gazy: hel;
2. Urządzenie i włókno do SPME: (1) pokryte warstwą kopolimeru karbowaksu/diwinylobenzenu (CW/DVB) lub diwinylobenzenu/karboksenu/polidimetylosiloksanu (DVB/CAR/PDMS);
3. Mieszadło magnetyczne z płytą grzejącą;
4. Fiolki chromatograficzne o poj. 15 mL (3 szt.);

5. Krystalizator;
6. Materiał badawczy – alkohol techniczny, bimber, NN;

Sposób wykonania

1. Izolacja związków organicznych z alkoholu

Odmierzyć 7 mL badanego alkoholu i umieścić go w fiolce o pojemności 15 mL zamykanej septą. Tak przygotowaną próbkę zanurzyć w łaźni o temperaturze 40°C na 5 minut. Następnie, przez septę wprowadzić igłę urządzenia do SPME z włóknem. Włókno ekstrakcyjne wprowadzić do fazy nadpowierzchniowej nad próbką na 10 minut. Bezpośrednio po zakończeniu procesu pobierania próbki włókno wprowadzić do portu nastrzykowego chromatografu gazowego i przeprowadzić termodesorpcję i analizę zaabsorbowanych analitów.

2. Warunki analizy chromatograficznej

Po zakończeniu procesu mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej przeprowadzić analizę chromatograficzną przy użyciu chromatografu gazowego w następujących warunkach:

- kolumna HP-5MS (metylofenylosiloksanowa): 30 m x 0,25 mm x 25 µm,
- temperatura dozownika: 250°C;
- temperatura detektora: 250°C;
- przepływ gazu nośnego 1mL/min, bez podziału strumienia (Splitless);
- prąd jonizacji 70 eV;
- temperatura źródła jonów 280°C;
- temperatura kwadrupola 150 °C;
- skanowanie w zakresie od 27 do 600 amu;
- czas termodesorpcji: 15 min.,
- program temperaturowy od 40°C (5 min.) do 200 °C z szybkością nagrzewania 10°C/min i utrzymać ją przez 2 min.

3. Identyfikacja związków

Przeprowadzić komputerowe porównanie widm mas wyznaczonych podczas analiz z widmami mas w bazie danych NIST.

Opracowanie wyników

W sprawozdaniu podać krótki opis wykonanych czynności oraz wyniki przeprowadzonej identyfikacji w postaci tabelaryzowanej, obejmujące nazwę związku, numer CAS związku, trzy główne piki z widma mas, pole powierzchni pod pikiem oraz względną (procentową) zawartość związku w stosunku do całej emisji związków organicznych. Na podstawie sporządzonej tabeli sformułować odpowiednie wnioski.

Lp.	Nazwa związku	Numer CAS	Czas retencji (t_r)	3 główne piki m/z	Pole powierzchni pod pikiem	Procentowa zawartość [%]
1.						
2.						
3.						