

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

METANOLA NOTEIKŠANA AR EKSPRESTESTU METODI

BAKALaura DARBS

Autore: **Natalia Milekhina**

Studenta apliecības Nr.: nm14013

Darba vadītājs: Dr.chem., doc. Jānis Ģībietis

RĪGA

2019

ANOTĀCIJA

Metanola noteikšana ar eksprestestu metodi. Milekhina N., zinātniskais vadītājs Dr. chem., doc. Ģībietis J. Bakalaura darbs, 57 lappuses, 28 attēli, 14 tabulas, 76 literatūras avoti. Latviešu valodā.

Darbā apkopota informācija par metanola izmantošanu, tā ietekmi uz cilvēka organismu, tā noteikšanu ar kvantitatīvās analīzes metodēm. Eksperimentāli iegūts kalibrēšanas grafiks spektrofotometriskai metanola noteikšanai ar hromotropskābi un spektrofotometriskai noteikšanai ar *p*-nitroanilīnu. Aprobēta ekspresmetode metanola noteikšanai alkoholiskos dzērienos un izveidots testkomplekts šī uzdevuma veikšanai.

METANOLS, EKSPRESTESTI, FOTOMETRIJA, HROMOTROPSKĀBE, *p*-NITROANILĪNS, TESTKOMPLEKTS

ABSTRACT

Determination of methanol by rapid test method. Milekhina N., supervisor Dr. chem., doc. Ģībietis J. Bachelor's thesis, 57 pages, 28 figures, 14 tables, 76 literature references. In Latvian.

The study compiles information about the use of methanol, its effects on the human body, its determination by quantitative analysis methods. A calibration graph for spectrophotometric methanol determination with chromotropic acid and spectrophotometric determination with p-nitroaniline is experimentally obtained. An express method for the determination of methanol in alcoholic beverages has been approved and a test kit for this task has been developed.

METHANOL, EXPRESSES, PHOTOMETRY, CHROMOTROPROCESS, P-NITROANILINE, TEST KIT

SATURS

Darbā izmantotie apzīmējumi.....	5
Ievads.....	6
1.Literatūras apskats	7
1.1.Metanols un tā īpašības.....	7
1.2.Eksprestesti	15
1.3.Metanola noteikšanas metodes	16
2.Eksperimentālā daļa.....	24
2.1.Izmantotās vielas.....	24
2.2.Izmantotie trauki un aparatūra	24
2.3.Šķīdumu pagatavošana.....	25
2.4.Metanola spektrofotometriskā noteikšana ar hromotropskābi.....	29
2.5.Metanola spektrofotometriskā noteikšana ar hromotropskābi [73]	30
2.6.Metanola spektrofotometriskā noteikšana ar 4-nitroanilīnu	32
2.7.Metanola noteikšana ar “zaļo” metodi.....	32
2.8.Metanola noteikšana ar hromotropskābi un ūdeņraža peroksīdu.....	33
2.9.Metanola puskvantitatīva noteikšana ar hromotropskābi	33
3.Rezultāti un to izvērtējums	35
3.1.Metanola spektrofotometriskā noteikšana ar hromotropskābi.....	35
3.2.Metanola spektrofotometriskā noteikšana ar hromotropskābi [73]	37
3.3.Metanola spektrofotometriskā noteikšana ar p-nitroanilīnu	41
3.5.Metanola noteikšana ar hromotropskābi un ūdeņraža peroksīdu.....	43
3.6.Metanola puskvantitatīva noteikšana ar hromotropskābi	44
3.7.Eksprestests metanola puskvantitatīvai noteikšanai	46
Secinājumi	51
Izmantotā literatūra.....	52

DARBĀ IZMANTOTIE APZĪMĒJUMI

EtOH – etanols

GC – gāzes hromatogrāfija

HPLC – augstas efektivitātes šķidrumu hromatogrāfija

MeOH – metanols

IEVADS

Mūsdienās metanols ir viens no visplašāk izmantotām ķimikālijām. Tas tiek lietots gan kā šķīdinātājs, gan organiskajā sintēzē un biodīzeļa ražošanā, gan naftas un gāzes ražošanā un daudzās citās nozarēs, kur to nav iespējami aizvietot ar citu savienojumu vai tas ir ļoti neizdevīgi. Metanola iegūšana ir lēta un balstās uz atjaunojamiem dabas resursiem. Dabā metanols ātri degradē un nepiesārņo vidi, tā sadegšanas produkti ir CO₂ un H₂O, kas ir mazāk kaitīgi videi nekā dīzeļdegvielas vai benzīna sadegšanas produkti. Tas padara metanolu par labu alternatīvo nākotnes degvielu.

Tomēr, metanols ir toksisks cilvēkam norīšanas gadījumā. Tā kā metanola izskats, smarža un garša ir līdzīga etanolam, cilvēkam ir grūti atšķirt šīs vielas (īpaši kad tās ir sajauktas kopā). Visbiežāk par saindēšanas iemeslu kļūst metanola kļūdaina izmantošanu etilspirta vietā vai noziedzīgas darbības.

Darba aktualitāte: Metanola noteikšanai galvenokārt izmanto hromatogrāfiju. Metodei vajadzīga dārga iekārta, kas padara to par grūti pieejamu ārpus modernām laboratorijām, kā arī prasa daudz laika paraugu transportēšanai.

Šādos apstākļos pieaug nepieciešamība pēc ātras un jutīgas metodes, ar ko var novērtēt metanola koncentrāciju uz vietas un bez sarežģīta aprīkojuma. Īpaši tas attiecas uz šķīdumiem, kuros kopā ar metanolu ir arī etanols vai citi spirti.

Darba mērķis: izveidot eksprestestu metanola puskvantitatīvai noteikšanai alkoholiskos un augu destilātos.

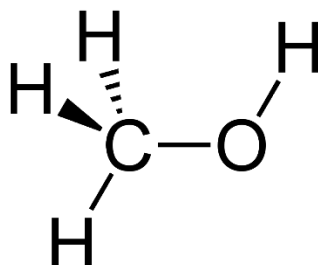
Darba uzdevumi:

1. Apkopot un izvērtēt literatūrā informāciju par metanola ietekmi uz cilvēka organismu, par metanola noteikšanu ar klasiskās analītiskās ķīmijas metodēm un eksprestestu metodēm.
2. Pārbaudīt klasisko ķīmisko metanola noteikšanas metožu lietojamību, salīdzināt iegūto rezultātu precizitāti.
3. Aprobēt metodi, kas izvēlēta eksprestesta veidošanai, un izveidot testkomplektu metanola noteikšanai.

1.LITERATŪRAS APSKATS

1.1.Metanols un tā īpašības

Metanols CH₃OH (metilspirts, koka spirts, karbinols, MeOH) ir vienkāršākais spirts, pirmais pārstāvis spirtu homologu rindā, kas ir veidots no metilgrupas, savienotas ar hidroksilgrupu.



1.1. att. Metanola struktūrformula

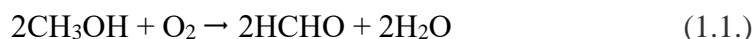
Tas ir gaistošs, bezkrāsains, viegli uzliesmojošs šķidrums ar vieglu, etanolam līdzīgu, smaku. Indīgs. Liesma ir bezkrāsaina vai tai piemīt vāji zils krāsojums. Galvenās fizikālās īpašības ir attēlotas 1.1.tabulā.

1.1.tabula

Metanola fizikālās īpašības[1]

Molmasa, g/mol	32,04
Blīvums, g/mL	0,792
Kušanas temperatūra, C°	-97,6
Viršanas temperatūra, C°	64,7

Metanola ķīmiskās īpašības. Metanolam piemīt spirtu klases ķīmiskās īpašības. Sajaucās ar ūdeni un vairākiem organiskiem šķīdinātājiem jebkurās attiecībās. Līdzīgi etanolam ir stiprs šķīdinātājs, tāpēc ar metanolu ir iespējams aizvietot etanolu. Metanolam ir vājas bāzes un ļoti vājas skābes īpašības. Metanols ar sārmu metāliem veido metilātus (piemēram, CH₃ONa), bet reakcijā ar skābēm veido esterus. Metanolam reaģējot ar amonjaku dehidratējošo katalizatoru klātbūtnē veido metilamīnus. Metanols ar vairākiem sāļiem veido solvātus (piemēram, CuSO₄ · 2CH₃OH, LiCl · 3CH₃OH, MgCl₂ · 6CH₃OH, CaCl₂ · 4CH₃OH) kas šķīst ūdenī. Līdzīgus savienojumus veido arī ar stiprām bāzēm (piemēram, 5NaOH · 6CH₃OH, 3KOH · 5CH₃OH)[2]. Lēni oksidējot metanola tvaikus ar sakarsētu platīna vai vara cauruli iegūst formaldehīdu rūpniecībā. Pārvērtības notiek pēc vienādojums 1.1.



Metanols apkārtējā vidē. Metanols dabā sastopams ļoti mazos daudzumos, galvenokārt, kā dažu baktēriju notiekošo anaerobo procesu produkts. Metanolu var atrast arī vulkāniskajās gāzēs, organisko materiālu tvaikos un transportlīdzekļu izplūdes gāzēs, cigarešu dūmos[3]. Atmosfērā esošais metanols tiek samērā ātri oksidēts ar skābekli gaisā ar saules gaismas palīdzību (reakcijas pusperiods 17 dienas) par oglekļa dioksīdu un ūdeni pēc vienādojuma 1.2[4].



Metanola labas šķīdības un vieglas degradēšanas dēļ metanols neuzkrājas gaisā (degradēšanas reakcijas pusperiods 17,2 dienas), ūdeņos (5,3 dienas) un augsnē (3,2 dienas).

Metanola iegūšana.

No sintēzes gāzes. Mūsdienās metanolu rūpnieciskā mērogā ražo galvenokārt no oglekļa monoksīda un ūdeņraža gāzu maisījuma (sintēzes gāzes), kas ir iegūts no akmeņoglēm, naftas un dabasgāzes, kas ir atjaunojams dabas resurss. Reakcija notiek pie 250 °C, pie spiediena 5–10 MPa (50–100 atm) un ir katalizēta ar varu un cinka oksīdu, alumīnija oksīda klātbūtnē. Reakcijai piemīt augsta selektivitāte (>99,8%)[5]. Katalizatori un reakcijas apstākļi var atšķirties, bet sintēzes pamatprincips paliek tāds pats[6]. No sintēzes gāzes iegūto metanolu dažreiz sauc par sintētisko metanolu. Reakcijas noris pēc vienādojumiem 1.3, 1.4 un 1.5.



Biosintēze. Metanolu sintezē no metāna reakcijas ar enzīmu metāna monooksidāzi. Reakcija notiek lēni. Enzīms ir nestabils un grūti sintezējams, tāpēc šo metodi neizmanto rūpniecībā. Tomēr, 2016. gadā bija atklāti jauni paņēmieni kā var sintezēt un stabilizēt šo enzīmu, padarot iespējamu metodes izmantošanu nākotnē[7].

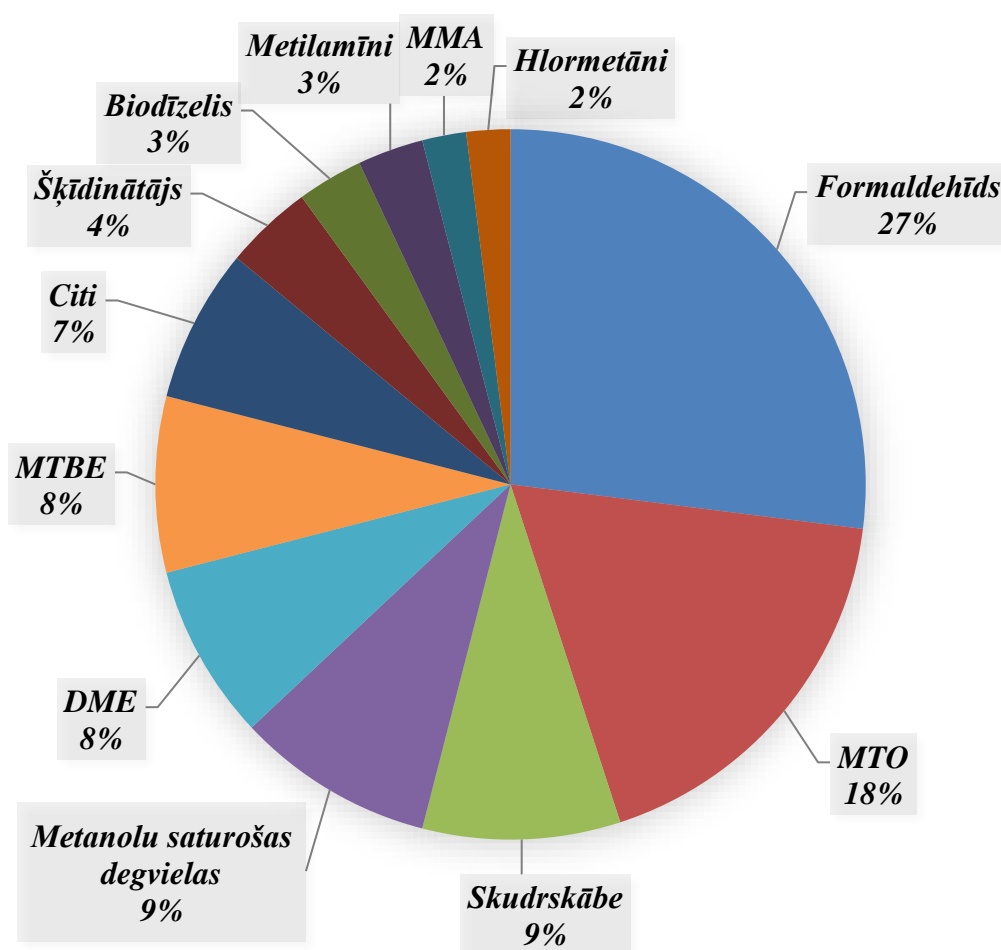


No koksnes. Pirms bija atklāta metanola iegūšanas metode no sintēzes gāzes, vienīgais tā iegūšanas veids bija no koksnes sausās pārtvaices. Lēnām karsējot koku bez gaisa kopā ar koksnes darvu ieguva ūdens slāni, kura saturā bija 1-2% metanola, daudz etiķskābes (10%) un nedaudz acetona (0,5%). Etiķskābi atdalīja, apstrādājot ar kaļķiem, un metanolu attīrīja ar frakcionētu destilāciju un citām metodēm[8].

Metanola izmantošana. Metanola sintēze ir lētāka par citu spirtu sintēzi un ar metanolu var arī aizvietot citus spirtus dažos gadījumos, tāpēc tā izmantošanas robežas rūpniecībā un laboratorijās ir ļoti plašas. Metanols ir viens no visplašāk izmantotām ķīmikālijām kopš 1800. gada. 2015.gadā pasaulē saražots metanola tilpums pārsniedza 91 miljardu litru[9].

Organiskā ķīmijā metanols tiek lietots kā šķīdinātājs, kā arī formaldehīda, formalīna, skudrskābes, dažu ēteru (piemēram, DME, MMA, MTBE), metilamīnu, plastmasu, metilhlorīda, izoprēna un citu svarīgu savienojumu ražošanai. Farmācijā metanols tiek lietots kā šķīdinātājs holesterīna, streptomicīna, vitamīnu, hormonu un citu zāļu ražošanā[10].

Metanolu izmanto arī pārtikas ražošanas tehnoloģiskajos procesos kā šķīdinātāju ekstrakcijai. Naftas un gāzes ražošanā metanols tiek lietots kā inhibitors tehnogēno gāzu hidrātu veidošanas procesam[11]. Metanolu izmanto arī krāsu un laku rūpniecībā šķīdinātāju, sveķu, līmju un krāsvielu pagatavošanai. Metanolu lieto kā piedevu šķidrām degvielām iekšdedzes dzinējiem oktānskaitļa paaugstināšanai un biodīzeļa ražošanā, kā piedevu antifrīza ražošanā pateicoties tā zēmai sasaldēšanas temperatūrai. Metanols tiek izmantots degmaisījumu ražošanai un etilspirta denaturēšanai rūpnieciskiem mērķiem. Metanolu mazos daudzumos lieto notekūdeņu denitrifikācijai, kā barības vielu denitrificējošām baktērijām.



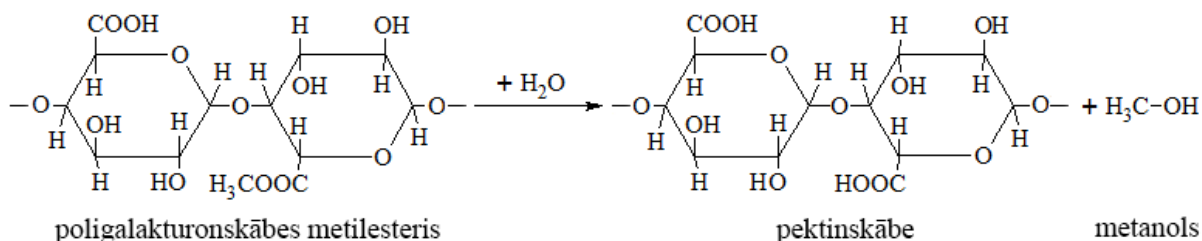
1.2. att. Galvenie metanola pielietojanas veidi ražošanā 2015. gadā[9]

Metanols cilvēka uzturā. Metanols ir dabiski sastopams cilvēku, dzīvnieku organismā un augos. Cilvēkiem to var atrast asins, urīna, siekalu un izelpota gaisa sastāvā. Vidējais

metanola līmenis urīnā svārstās no 0,3 līdz 2,61 mg/L un izelpotā gaisā no 0,06 līdz 0,32 µg/L.

Cilvēka organismā metanols var metabolizēties no pektīna – polisaharīda, kas ir svaigu augļu un dārzeņu sastāvdaļa. Šī gadījumā organismam nekāda apdraudējuma nebūs, jo radušais daudzums ir ļoti mazs – no 1 kg ābolu (10-15 g pektīna) var pakāpeniski metabolizēties līdz 1,4 g metanola[12]. Metanolu dietā nodrošina arī fermentēti dzērieni (skābpiena dzērieni, kvass, alus, vīns utt.) – līdz 1,5 g/L un diētiskie pārtikas produkti (galvenokārt bezalkoholiskie dzērieni). 10% no tiem klāt pievienota mākslīga saldinātāja aspartāma, hidrolizējoties pārvēršas par brīvu metanolu, kas ir pieejams absorbcijai[13].

Metanols alkoholiskā rūgšanā. Alkoholiskos dzērienos metanols nav rauga fermentācijas blakusprodukts, bet ir iegūts no misas un sulas pektīniem, kad vīnogas un augļi tiek macerēti[14]. Pektīnvielu hidrolīzes laikā no poligalakturonskābes metilestera veidojas pektīnskābe un metanols[15].



1.3. att. Metanola veidošanas no poligalakturonskābes metilestera

Parasti, šajā procesā radušais metanola daudzums ir diezgan mazs. Izņēmums ir alkoholiskie dzērieni, pagatavoti no īpaši bagātiem ar pektīniem vīnogu šķirnēm (līdz 835 mg uz 1 litru etanola), no ķiršiem (līdz 5290 mg), no plūmēm (līdz 8850 mg) vai no aprikozēm (10810 mg).

Metanols augu destilātos. Metanols dabīgi rodas augos to metabolisma procesos un kā svarīgs savienojums signālu funkcijās nodrošināšanai[16]. Destilējot augu ekstraktus tiek ražoti hidrolāti, kurus ļoti plaši izmanto kosmetoloģijā (sejas un ķermeņu toniku, scrubju, krēmu, masku, dezodorantu, ziepju, vannas aromatizētāju, matu šampūnu sastāvā utt.), kā homeopātiskās ārstēšanas līdzekļus, kā gaisa atsvaidzinātājus un pat uzturā, uztura bagātinātāju veidā vai kā pārtikas aromatizētāju[17].

Metanola saturs šādos komerciāli pieejamos destilātos ir diezgan augsts – rožūdeņu ekstraktā tas ir vidēji 90,4 mg/L, bet piparmētru ekstraktā vidēja vērtība ir pat 938,7 mg/L[18]. Hidrolāti tiek ražoti arī Latvijas teritorijā un tiek izmantoti daudzu cilvēku ikdienas dzīvē, kas, ilgstošas uzņemšanas gadījumā var izsaukt hronisko saindēšanu ar metanolu [19].

Metanola toksicitāte. Pats par sevi metanols nav indīgs, bet ir indīgi tā metabolīzes produkti organismā. Metanols var nokļūt organismā arī caur nebojātu ādu vai gļotādu. Pēc ASV Vides aizsardzības aģentūras, metanola RfD (standartdeva) cilvēkam ir 2 mg/kg dienā[20]. Metanola metabolisma toksiskums vairāk izpaužas uz primātu un cilvēku organismiem. Cilvēkam pat maza metanola deva, sākot ar 5-10 mL var izraisīt smagu saindēšanos (viens no sekām - permanents aklums, redzes nerva iekaisuma rezultātā). 30 mL šķīduma var būt letāli, tomēr tipiskā LD₅₀ ir 100-125 mL[21]. Maziem dzīvniekiem ir mazāka jutība pret metanolu un LD₅₀ tiem ir lielāka. Ūdens mikroorganismiem ir indīgas tikai lielas metanola koncentrācijas[22].

1.2.tabula

Metanola LD₅₀ (orāla deva)

Organisms	LD ₅₀ , mg/kg
Cilvēks	428
Primāts	393
Pele	7300
Žurka	12880
Trusis	14200
Zivis	250-24000
Ūdens mikroorganismi	>100000

Metanola metabolisms organismā. Metanola toksiskums izpaužas divos mehānismos. Pirmkārt, intoksikācijas procesā metanols, kas ir uzņemts perorāli, ieelpots vai adsorbēts caur ādu, metabolizējas par formaldehīdu un tad par skudrskābi, procesā, kas tiek iniciēts ar enzīmu alkohola dehidrogenāzi aknās. Reakcijas rezultātā rodas formiāts, kas inhibē citohroma C oksidāzi mitohondrijās, traucējot oksidatīvas fosforilēšanas procesu un rezultātā izraisot hipoksiju šūnās, ATF deficītu (īpaši smadzeņu audos un acs tīklenē), kā arī citus metabolisma traucējumus[23]. Otrkārt, metanols un tā metabolisma produkti, nomāc centrālās nervu sistēmas darbību, iesaistoties neiromediatoru un citu bioloģiski aktīvo vielu reakcijās. Metanola biotransformācijas izraisa skābju uzkrāšanos asinīs (metabolisko acidozi), jo kopā ar skudrskābi organismā sāk uzkrāties arī citas organiskās skābes. Par glikolīzes produktu anaerobos apstākļos kļūst pienskābe, kas arī uzkrājas muskuļaudos un pastiprina skudrskābes ietekmi uz šūnu elpošanas procesu[24].

Izšķir trīs metanola saindēšanas posmus: narkotisku (latentu), acidozes un centrālās nervu sistēmas bojāšanas posmu. Izteiktības līmenis ir atkarīgs no uzņemta metanola tilpuma un organisma jutības pret to. Narkotiskais efekts ir līdzīgs etanola intoksikācijas efektam, bet nav tik izteikts, kas ir saistīts ar to, ka metanols oksidējas organismā ar ātrumu 25 mg/kg/stundā, bet etanols – 175 mg/kg/stundā[25]. Tomēr to nevar uzskatīt par uzticamo simptomu, ja metanols bija uzņemts kopā ar etanolu. Pirmais posms ilgst no dažām minūtēm līdz 3-4 dienām, visbiežāk – līdz 24 stundām. Tad sākās otrais posms (acidozes) ar raksturīgiem simptomiem (galvas sāpes, reibonis, slikta duša, koordinācijas trūkums, apjukums, redzes traucējumi) kas, atkarībā no uzņemta metanola tilpuma, pēc laika var pāriet pēdējā, trešajā – CNS bojāšanas posmā. Kamēr tas nav noticis, organisma bojājumu var daļēji novērst, izraisot vemšanu un uzņemot 30-40% etanola šķīdumu perorāli vai izmantojot 4-metilpirazola (fomepizola) preparātu. Gan etanolam, gan 4-metilpirazolam ir augstāka prioritāte reakcijā ar alkohola dehidrogenāzi un tie aizvieto metanolu, neļaujot tām iesaistīties metabolisma procesos[26].

Metanols tiek izvadīts no organisma 1-5 dienu laikā. Lai pilnībā novērst saindēšanas sekas, cilvēkam vajadzēs iziet caur speciālu terapiju slimnīcā kuras ilgums ir atkarīgs no saindēšanas smaguma. Terapija ietver sevī metanola oksidēšanas inhibēšanu ievadot 5-10% etanola šķīdumu vai fomepizola preparātu intravenozi un acidozes novēršanu ar nātrija hidroģēnkarbonātu kā arī daudzu citu preparātu ievadīšanu[27]. Tomēr daži organisma bojājumi ir permanenti.

Hroniskā saindēšana ar metanolu. Hroniska saindēšanās ar metanolu visbiežāk attīstās cilvēkiem, kuri ilgu laiku ir strādājuši ar šo vielu vai lietoja ikdienā metanolu saturošos līdzekļus. Zināmo iemeslu dēļ, pētījumi par hronisko saindēšanu ar metanolu nebija veikti uz cilvēkiem, bet no tabulas 1.2. ir redzams, ka dzīvnieki ir mazāk pakļauti metanola toksiskai iedarbībai. Tomēr ir zināmi daži gadījumi, kur cilvēki bija pakļauti ilgstošai metanola ietekmei.

Ilgu laiku ieelpojot gaisu ar augstu metanola saturu (>800 mg/L), var rasties primāras redzes traucējumu pazīmes. Piemēram, redzes neskaidrība, migla, samazināts redzes lauks un pat pastāvīgais aklums. Darbiniekiem, kuri 4 gadus bija pakļauti metanola koncentrācijai 1200-8000 mg/L, parādījās redzes lauka samazināšanās un aknu paplašināšanās. 23 darbiniekiem, kuri bija pakļauti kaitīgai darba videi ar metanola koncentrāciju gaisā 8300 mg/L, papildus attīstījās īslaicīga akluma simptomi. Atkārtotas vai ilgstošas elpošanas iedarbības gadījumā var rasties klīniskie simptomi, kas ir līdzīgi tiem, kas novēroti akūtas intoksikācijas gadījumos, lietojot iekšķīgi: galvassāpes, reibonis, vemšana, stipras sāpes vēderā, muguras sāpes, elpošanas grūtības un caureja. [28].

Ir zināms gadījums, kad Ķīnas slimnīca kļūdaini iegādāja ķirurgiem rūpniecisku spirtu (denaturētu ar metanolu) roku dezinficēšanai. Lietojot šo spirtu 7 mēnešu laikā 3-5 reizēs nedēļā, ķirurgam uz roku ādas rodas eritēma un izsitumi, pasliktinājās redze un attīstījās neiīts un retinīts. Pārtraucot metanola saturošo spirtu lietošanu, pēc 18 mēnešiem redze bija gandrīz atjaunota, tomēr uz vienas rokas pirkstiem vēl joprojām palika daļējais nejutīgums[29].

Metanola izmantošanas normas Latvijā. Pēc Ministru kabineta noteikumiem Nr.325 (stājas spēkā ar 2007.gada 15.maiju), atļauta metanola koncentrācija gaisā darba zonā Latvijā ir 260 mg/m³[30].

Pēc Ministru kabineta noteikumiem Nr.146 (stājas spēkā ar 2010.gada 16.februāri) un Ministru kabineta noteikumiem Nr.369 (stājas spēkā ar 2011.gada 17.maiju), pārtikas un pārtikas piedevu (E 100, E 140 (I), E 140 (II), E 141 (I), E 141 (II), E 160a (I), E 160 b, E 160c, E 160d, E 161b, E 163, E 235, E 407, E 407a, E 473, E 474, E 955) ražošanas tehnoloģiskajos procesos ekstrakcijai drīkst izmantot metanolu, tomēr tā atlikums gatavā produktā nedrīkst pārsniegt 10-50 mg/kg. Pektīna pārstrādes produktos (E 440(I), E 440 (II)) – ne vairāk par 1% no piedevas masas[31][32]. Pēc Ministru kabineta noteikumiem Nr. 101 (stājas spēkā ar 2002. gada 1.janvari) metanola masas koncentrācija alkoholiskos dzērienos nedrīkst pārsniegt 500 mg/L uz 100% etilspirta [33].

Pēc Riska novērtēšanas komitejas (RAC) pieņemtas regulas (stājas spēkā ar 2018.gada 18.aprīli), Latvijā brīvā pārdošanā esošos vājstiklu mazgāšanas šķidrums, atkausēšanas šķidrums metanola saturs nedrīkst būt vairāk kā 0,6% no kopēja tilpuma[34]. Pēc Ministru kabineta noteikumiem Nr. 332 (stājas spēkā ar 2000.gada 26.septembri), benzīnā, dīzeļdegvielas saturā metanolam nedrīkst pārsniegt 3% no tilpuma, bet biodīzeļdegvielai tām nedrīkst pārsniegt 1% (biodīzeļdegvielai, kas iegūta no rapšu sēklu eļļas – 0,20%)[35][36].

Neskatoties uz to, ka daudzās valstīs metanola izmantošana ķīmikalijās un produktos, kas ir pieejami parastiem patērētājiem tiek norobežota, ir ražotāji, kuri nelegāli piemaisa metanolu antifrīza un vājstiklu mazgāšanas šķidrums lielākos tilpumos, samazinot ražošanas izmaksas[37]. Īpaši tas attiecas uz Krievijā ražotām sadzīves ķīmikalijām. Metanola izmantošana tur ir arī norobežota, tomēr lielākas konkurences apstākļos daudz ražotāju mēdz pārkāpt likumus[38][39].

Masveida saindēšanas ar metanolu kopš 2000. gada. Visbiežāk saindēšanas ar metanolu ir saistīti ar tā kļūdainu izmantošanu etilspirta vietā vai noziedzīgas darbības rezultātā. Literatūrā nebija atrasts neviens gadījums, kur cilvēks būtu saindējies ar metanola tvaikiem.

2000. gada oktobrī Salvadorā pēc falsificēta brendija lietošanas nomira 122 cilvēki[40].

2001. gada septembrī Igaunijas pilsētā Pērnāvā noziedzīgas darbības dēļ, uz veikalu plauktiem nokļuva nelegāls alkohols ar piemaisītu metanolu. Rezultātā bija saindēti 111 cilvēki, no kuriem 68 cilvēki bija miruši un 43 cilvēki kļuva par invalīdiem[41].

2004. gada maijā Ķīnā bija saindējušies ar metanolu 33 cilvēki, no kuriem nomira 9[42].

2012. gada februārī Kambodžā bija saindēti 318 cilvēki, no kuriem nomira 49[43]. Tā pašā gadā septembrī Čehijā pārdošanā nokļuva nelegāls alkohols, līdzīgi Igaunijas gadījumam. Saindēšanas rezultātā nomira 38 cilvēki[44].

2015. gada novembrī Turcijas pilsētā Stambulā 32 cilvēki nomira no nelegāla alkohola lietošanas[45].

2016. gada decembrī Krievijas pilsētā Irkutskā bija pārdota vannas koncentrāta partija, kuras saturā bija liela koncentrācija metanola. Tika saindēti 123 cilvēki, no kuriem 74 bija miruši[46].

2018. gada septembrī Malaizijā saindējoties ar nelegālo alkoholu, bija nomiruši 37 cilvēki[47].

Indijā tikai kopš 2000. gada bija reģistrēti 20 saindēšanas gadījumi (ar nelegālo alkoholu) un vairāk par 990 cilvēkiem bija miruši[48].

Latvijā nav bijuši daudz masveida saindēšanas gadījumu. Pēdējais notika 2013. gada oktobrī Jelgavā, kur no nelegālā alkohola, nopirkta nelicenzētā pārdošanas punktā, norīšanas bija hospitalizēti 11 cilvēki, 7 no tiem nomira[49].

Metanola izmantošanas priekšrocības un trūkumi. Metanolam piemīt izcilas ķīmiskās un fizikālas īpašības, kas ļauj tik plaši to izmantot. Daudzos ražošanas procesos metanolu nevar aizvietot ar citu ķīmisko savienojumu vai tāda iespēja ir, bet ražošanas efektivitāte pazemināsies un izmaksas kļūs lielākas. Metanola iegūšana balstās uz atjaunojamiem dabas resursiem. Dabā metanols ātri degradē, sadegšanas produkti ir mazāk kaitīgi videi nekā dīzeļdegvielas vai benzīna sadegšanas produkti. Benzīna enerģijas blīvums ir -33,7 MJ/L, bet metanolam ir 53% no tā lieluma -17,9 MJ/L, kas nozīmē, ka nobraucot vienu un to pašu attālumu metanola patērētais tilpums būs 47% lielāks salīdzinot ar patērēta benzīna tilpumu[50]. Pašlaik benzīna vidēja cena par tonnu pasaulē ir 1308 eiro, kas ir uz 72% dārgāk par metanolu, kas maksā 360 eiro par tonnu un sanāk izdevīgāks[51][52]. Tomēr metanolam ir arī būtiskais trūkums – tas korodē alumīniju.

Viens no iemesliem, kas limitē metanola izmantošanu, ir cilvēku drošība. Tā kā metanola izskats, smarža un garša ir līdzīga etanolam, cilvēkam ir grūti atšķirt šīs vielas (īpaši kad tās ir sajauktas kopā). Daudzi cilvēki nesaprot, ka metanols ir inde, un alkohola saturošu šķidrumu (īpaši to šķidrumu, kas nav paredzēti iekšķīgai lietošanai) izmantošana ir bīstama veselībai. Pieņemto Eiropas savienībā, Latvijā, Krievijā un daudzās citās valstīs likumu

mērķis bija samazināt negadījumu skaitu neparedzētas ķīmikāliju lietošanas dēļ. Tajā pašā laikā Ķīna ir lielākais metanola patērētājs. Metanols tur tiek izmantots kā alternatīvā lēta un “tīra” degviela gan industriāliem plītiem un boileriem, gan automašīnām un sabiedriskam transportam, bet saindēšanas ar to notiek retāk. Tātad viens no galvenajiem limitējošiem faktoriem ir cilvēku pašapziņa un izglītība šajā jautājumā.

Lai izvairīties no neparedzētas metanola saturošo šķidrumu izmantošanas, metanolam, kas ietilpst patērētāju produktos, ir jābūt denaturētam - tajā jābūt krāsvielas piedevai un specifiskai smakai. Var organizēt izglītojošus pasākumus, kur cilvēki tiks informēti par metanola toksicitāti un darba drošību.

1.3.tabula

Metanola priekšrocības un trūkumi

+	nav kaitīgs videi (koncentrācijās zem 100 ml/L un maz kaitīgs dzīvniekiem;
+	sadegšanas reakcijas produkti nav kaitīgi videi (pilnībā sadeg, veidojot CO ₂ un H ₂ O);
+	izdevīgākā enerģijas blīvuma/cenas attiecība pret dīzeļdegvielu;
-	indīgs cilvēkam;
-	korodē alumīniju;

1.2.Eksprestesti

Šādos apstākļos pieaug nepieciešamība pēc ekspresmetodes, lai labāk kontrolēt ražošanas procesus, kuros tiek lietots vai rodas metanols. Veicot produktu kvalitātes pārbaudi, inspektoriem būtu iespēja pārbaudīt paraugu uz vietas, netērējot laiku parauga transportēšanai un dažreiz ilgstošai analīzei laboratorijā. Mazām ražotnēm būtu iespēja pašiem pārbaudīt metanola saturu produkcijā. Iespējami, ka ja tāda metode būs, metanola lietošanas robežas kļūs vēl plašākas.

Eksprestesti ir vienkārši izpildāmi, portatīvi, viegli un pēc iespējas lētāki analītiskie rīki, kas ļauj ātri veikt analīzi cilvēkam bez speciālas kvalifikācijas. Eksprestestus var klasificēt pēc reaģenta tipa – tie var būt iepriekš pagatavoti šķīdumi ar noteiktām reaģentu koncentrācijām vai “sausī” reaģenti, kas ir uznesti uz cieta nesēja, pulvera veidā jeb tablešu veidā[53]. Visizplatītākais veids ir indikatorpapīri.

Galvenās prasības eksprestestam ir:

- Salīdzinoši ātra reakcijas norise
- Pēc iespējas mazāk veiktu darbību skaits
- Labi novērojams rezultāts (izteikta krāsas maiņas atkarība no nosakāmas vielas koncentrācijas)

Iespējams, ka kādu no metanola noteikšanas metodēm var pārvērst test sistēmas veidā.

1.3. Metanola noteikšanas metodes

Svarīga prasība metanola noteikšanas metodēm ir to selektivitāte attiecībā pret metanolu, īpaši etilspirta klātbūtnē. Daudz metodes ir izstrādātas, lai noteiktu metanola koncentrāciju šķīdumos: hromotropskābes spektrofotometriskā metode, p-nitroanilīna spektrofotometriskā metode, kolorimetriskā metode, enzīmātiskās metodes (ar alkoholoksidāzes enzīmu un acetilacetonu/purpaldu/N-metilbenzotiazolinon-2-hidrazonu), noteikšana ar biosensoru (ar alkoholoksidāzes vai alkohola dehidrogenāzes enzīmu), augstas efektivitātes šķidrums hromatogrāfija (HPLC), infrasarkanu staru spektroskopija, Ramana spektroskopija un gāzes hromatogrāfija (GC) [54][55][56][57][58][59][60][61]. Starp tiem, biosensora un infrasarkanu staru spektroskopijas metodēm traucē etanola klātbūtne šķīdumā, bet enzīmātiskā metode ir pārāk grūta izpildīšanai, kā arī tie netiek plānoti izmantošanai šajā darbā, tāpēc tie netiks aprakstīti sīkāk. GC, HPLC un Ramana spektroskopijas metodes izskatītas kā modernās metodes metanola analīzei.

Ekspresmetodes. Eksistējošie metanola eksprestesti ir pamatoti uz enzīmātiskās metodes un spēj selektīvi noteikt metanolu citu spirtu klātbūtnē. Enzīmātiskie testi ir ļoti selektīvi, bet ir diezgan dārgi. Zemāk ir aprakstīti divi testa komplekti, kurus var izmantot metanola noteikšanai alkoholiskos un augu destilātos.

Methanol Assay Kit (ab241033), Abcam. Tests ir piemērots metanola kvantitatīvai noteikšanai ar kolorimetrisko enzīmātisko reakciju bioloģiskajos paraugos vai alkoholiskajos dzērienos. [62].

Tests ir ļoti jutīgs, zemākā noteikšanas robeža ir – 500 pmol, tāpēc tas ir paredzēts izmantošanai tīrā laboratorijā, kur metanols nedrīkst būt pat apkārtējā gaisā. Pirms testa veikšanas ir nepieciešama paraugu sagatavošana, atkarīga no parauga veida, kā arī kalibrēšanas šķīdumu pagatavošana. Pārdevējs nesniedz informāciju par testa darbības principu. 1 komplektā ir 100 testi, uzglabāšanas temperatūra ir -20°C. Komplekta cena ir €623, piegāde uz Latviju maksā €63.

Šis tests nav pielietojams analīzei “uz vietas” un ir dārgs, tāpēc nebūs izmantots šajā darbā.

Alert® for Methanol, NEOGEN. Šis ir enzimatiskais tests, kas spēj kvalitatīvi noteikt metanolu alkoholiskos dzērienos sākot ar 0,35% v/v[63]. Testam ir divas priekšrocības, salīdzinot to ar eksistējošām metanola noteikšanas metodēm: noteikšanai nav nepieciešama parauga sagatavošana un analīze ir ļoti ātra – tikai 10 minūtes. Uzglabāšanas temperatūra ir augstāka, nekā iepriekšējam testam – 2-6°C un nedrīkst pārsniegt 40°C, kas nozīmē, ka testu var uzglabāt sadzīves ledusskapī un ņemt līdzi pēc vajadzības.

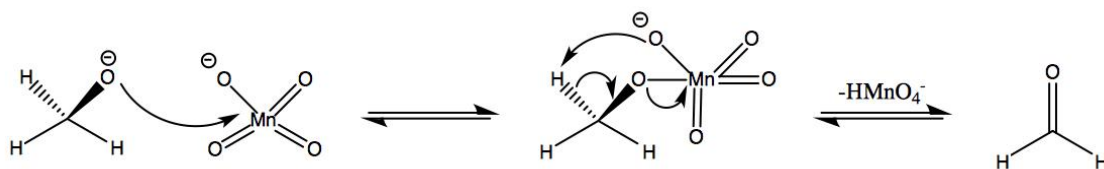
Pārdevējs nesniedz informāciju par testa darbības principu. 1 komplekts ir paredzēts 20 testiem, iepakojumā var atrast visu nepieciešamo aprīkojumu. Komplekta cena ir 236€, papildus maksa par piegādi uz Latviju nav zināma.

Tests ir paredzēts kvalitatīvai noteikšanai un ir dārgs, tāpēc netiks izmantots šajā darbā.



1.4. att. Alert® for Methanol testa komplekts

Metodes, kuru pamatā ir metanola oksidēšana līdz formaldehīdam. Daudzās metodēs metanols tiek oksidēts līdz formaldehīdam ar kālija permanganātu fosforskābes vai atšķaidītas sērskābes klātbūtnē pēc sekojošas reakcijas:

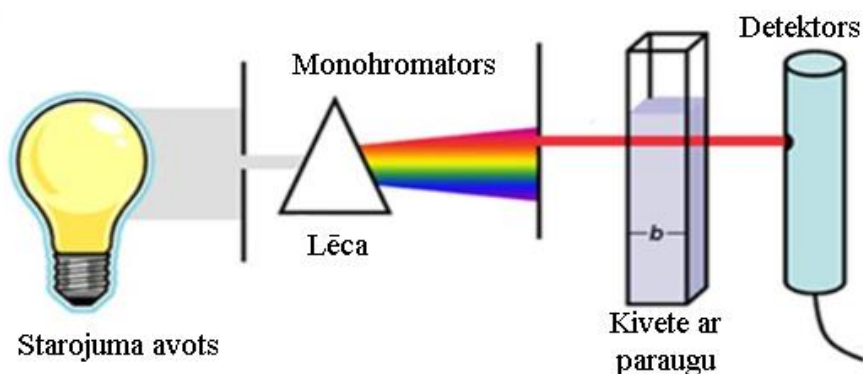


1.5. att. Metanola reakcija ar kālija permanganātu

Vislabāk oksidēšana notiek izmantojot 3,5% KMnO_4 šķīdumu 5,17M fosforskābē, atstājot reakcijas maisījumu uz 10 minūtēm pie 0°C[64]. Bet biežāk reakcija tiek veikta istabas temperatūrā. Ir pētījumi, ka pievienojot metanola šķīdumam 1-propanolu, 1-butanolu, 1-heksanolu, reakcijas jutīgums pieaug apmēram 5 reizēs[65]. Reakcijas jutīguma paaugstināšanai var izmantot arī propionaldehīdu [66]. Oksidēšanas apstākļi var nedaudz

mainīties atkarībā no metodes. Tālāk tiek pievienots reaģents, ar kuru formaldehīds veido krāsainu savienojumu. Ja paraugs satur daudz organisko savienojumu, kas reaģē ar permanganātu skābā vidē (piemēram, cukuri), pirms oksidēšanas veic parauga destilāciju.

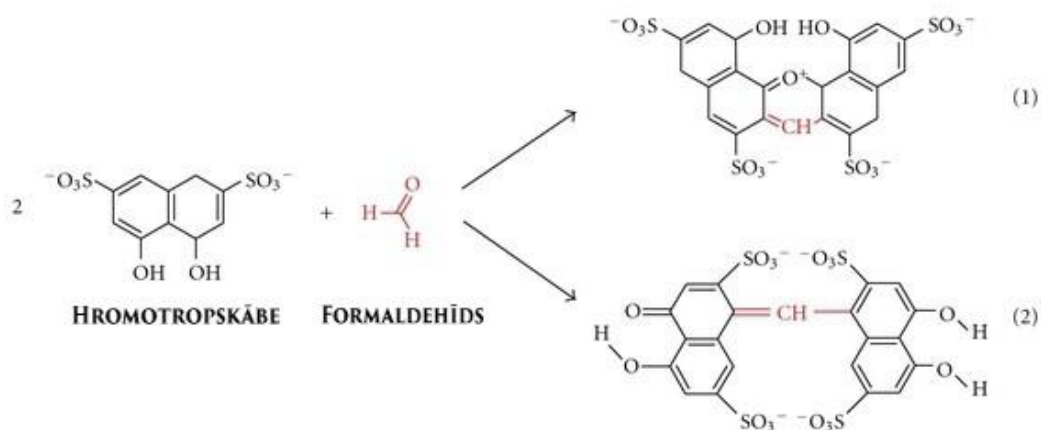
Spektrofotometrija. Spektrofotometriskās analīzes pamatā ir elektromagnētiska starojuma absorbcija vielās. Mērot absorbciju standartšķīdumiem ar zināmām vielas koncentrācijām, var iegūt absorbcijas lineāro atkarību no pētāmas vielas koncentrācijas, ko bieži izmanto kvantitatīvā analīzē.



1.6. att. Spektrofotometra darbības princips

Hromotropskābes spektrofotometriskā metode. Hromotropskābes spektrofotometriskā metode ir visbiežāk izmantotā metanola noteikšanai. Tā ir kvalificēta metode pēc AOAC (*Association of Official Agricultural Chemists*).

Pēc metanola oksidēšanas līdz formaldehīdam, šķīdumu atkrāso ar nātrija sulfīta šķīdumu. Formaldehīdam reaģējot ar hromotropskābi 60-70°C temperatūrā stipri skābā vidē – koncentrētas sērskābes klātbūtnē – 15-20 minūšu laikā veidojas sarkanvioleta kompleksa savienojums. Reakcijas mehānisms un krāsaina kompleksa struktūras formula joprojām nav līdz galam noskaidroti, bet pieņemts, ka tas notiek pēc vienādojuma attēlā 1.6., veidojot produktu ar struktūru (1) vai (2)[67].



1.7. att. Hromotropskābes reakcija ar formaldehīdu

Starp metodes priekšrocībām var izdalīt augstu precizitāti un jutību (zemākā noteikšanas robeža – 4 mg/L).

Reakcijas specifiskums bija pierādīts ar faktu, ka sekojošie aldehīdi šādos apstākļos nereaģē ar hromotropskābi: acetaldehīds, propionaldehīds, butiraldehīds, izobutiraldehīds, izovaleraldehīds, krotonaldehīds, benealdehīds, glioksāls un ftalaldehīds. Reakcijai arī netraucē hlora hidrāts. Pastāv dažādas metodes modifikācijas, daļa no kādām bija aprobēta šī darba ietvaros.

Tā ir standartmetode metanola noteikšanai un var būt izmantota darbā kā salīdzināšanas metode. Aprobēšanai bija izvēlētas divas savā starpā līdzīgas metodes variācijas – tikai metanola saturošiem šķīdumiem un etanola saturošiem šķīdumiem.

p-Nitroanilīna spektrofotometriskā metode. Metode ir ļoti līdzīga spektrofotometriskai noteikšanai ar hromotropskābi, bet ir vieglāks izpildīšanā. Fosforskābe tiek lietotas atšķaidītā formā (0,5-1,5 M), bet koncentrēta sērskābe tiek aizvietota ar atšķaidītu sālsskābi (0,4-1,2 M). Ir rakstīts, ka metodes jutība ir labāka, nekā klasiskai hromotropskābes metodei – zemākā noteikšanas robeža, kas ir 2 mg/L. Pēc metanola oksidēšanas līdz formaldehīdam, šķīdumu atkrāso ar nātrija sulfīta šķīdumu. Formaldehīdam reaģējot ar p-nitroanilīnu skābā vidē 30 minūšu laikā veidojas dzeltens savienojums, kura struktūra pagaidām nav noskaidrota.

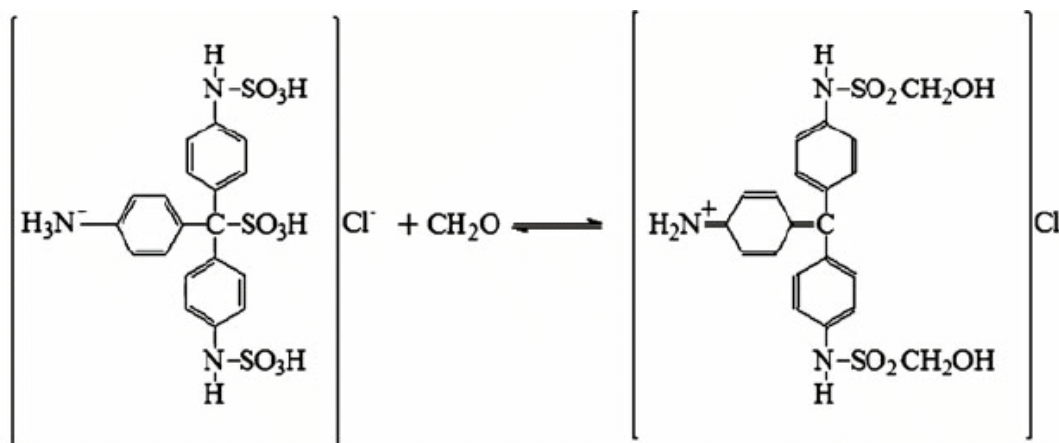
Metodei netraucē šķīdumā esošas organiskās vielas kā benzols, fenols un citi aldehīdi. Kā arī netraucē cinka, kadmija, svina un dzīvsudraba joni. Nitrītu un sulfīdu jonu ietekmi var novērst, pievienojot 1 mL 3% sulfamīnskābes.

Metode bija izvēlēta aprobēšanai kā ātrāka, drošāka izpildīšanā alternatīva metanola noteikšanai ar hromotropskābi, kas, iespējams, var būt izmantota eksprestesta veidošanas pamatā.

Puskvantitatīva hromotropskābes metode[68]. Šī metode ir klasiskās hromotropskābes spektrofotometriskās noteikšanas metodes modifikācija. Reakcijas tiek veiktas mēģenēs un galvenā atšķirība ir tas, ka formaldehīda reakcijai ar hromotropskābi nav nepieciešama papildus karsēšana, sarkanviolets komplekssavienojums veidojas pēc sērskābes pievienošanas, 5 minūšu laikā. Analizējama šķīduma krāsas intensitāte tiek salīdzināta pret analogiski sagatavotu standartšķīdumu krāsas intensitāti.

Metode ir vieglāka izpildīšanā par klasisko hromotropskābes metodi un var būt izmantota eksprestesta veidošanas pamatā. Analīzes process aizņem mazāk laika, sniedzot informāciju par aptuvenu metanola saturu paraugā, ko varētu izmantot lai pārbaudīt vai paraugs nepārsniedz metanola satura normu. “Apšaubāmos” paraugus varētu tālāk analizēt ar precīzāku metodi. Metode ir paredzēta paraugiem, kas nesatur citus spirtus, izņemot metanolu (vai to daudzums ir ļoti mazs), piemēram, augu hidrolātiem.

Kolorimetriskā metode. Kolorimetriskā metode ir rekomendēta ISO (the International Organization for Standardization) vizuālai metanola noteikšanai etanola saturošos ūdens šķīdumos, kur metanola koncentrācija atrodas robežās no 1 līdz 15 g/L. Pēc šķīdumā esošā metanola oksidēšanai līdz formaldehīdam, kālija permanganātu atkrāso ar skābeņskābi un pievieno Šifa reaģentu (p-rozanilīna hlorīds, nātrija metabisulfīts, sērskābe). Reakcijas maisījums tiek atstāts violetas krāsas veidošanai. Paralēli tiek taisīti standartšķīdumi ar zināmo metanola koncentrāciju pēc kam vēlāk tiek veikta krāsas salīdzināšana.

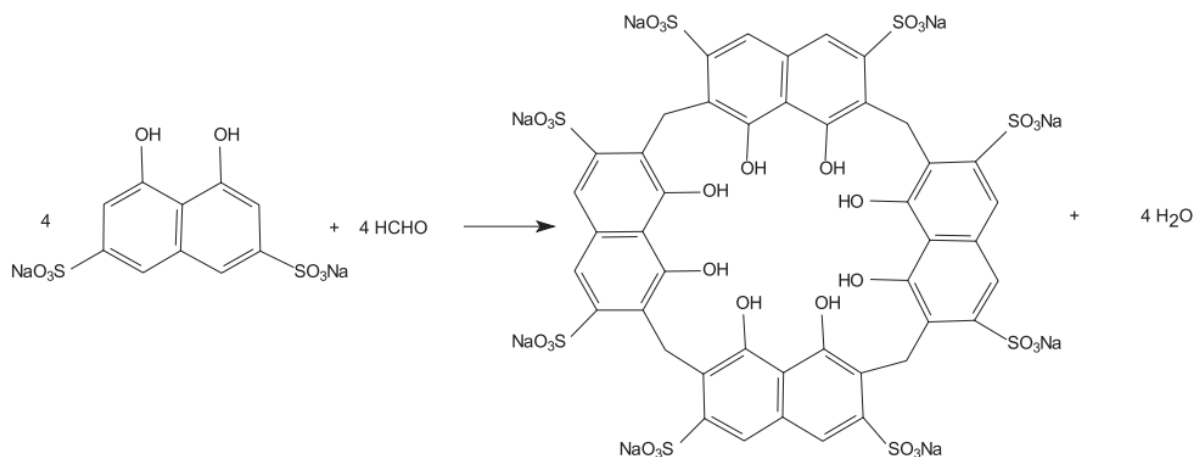


1.8. att. Šifa reaģenta reakcija ar formaldehīdu

Metode ir diezgan vienkārša izpildē, bet nav ļoti jutīga un precīza. Krāsas veidošanai ir nepieciešams daudz laika – 1 stunda.

Formaldehīda noteikšana. Eksistē dažas hromotropskābes spektrofotometriskās metodes modifikācijas, kas ir paredzētas formaldehīda kvantitatīvai noteikšanai. Meklējot iespējas aizvietot koncentrētu sērskābi ar citu reaģentu bija apskatītas divas tādas metodes.

“Zaļā” metode formaldehīda noteikšanai[69]. Paraugam, kas satur formaldehīdu, tiek pievienota hromotropskābe un piesātināts $MgSO_4$ šķīdums. Reakcijas maisījums tiek karsēts 60 minūtes pie $100^\circ C$. Iegūtā šķīduma absorbcija tiek mērīta pie 535 nm. Tā pat tiek gatavoti paraugi kalibrēšanas taisnes konstruēšanai un tukšais paraugs. Metode bija izvēlēta aprobēšanai, kā videi mazāk kaitīga metode, kur koncentrēta sērskābe tiek aizvietota ar piesātinātu mangāna sulfāta šķīdumu. Autori piedāvā reakcijas mehānismu, kurā hromotropskābes reakcijā ar formaldehīdu veidojas ciklotetrahromotropilēns, kas, visticamāk, var veidot kompleksu ar magnija joniem, līdzīgi kaliksarēniem.



1.9. att. Hromotropskābes reakcija ar formaldehīdu ar ciklotetrahromotropilēna veidošanos[69]

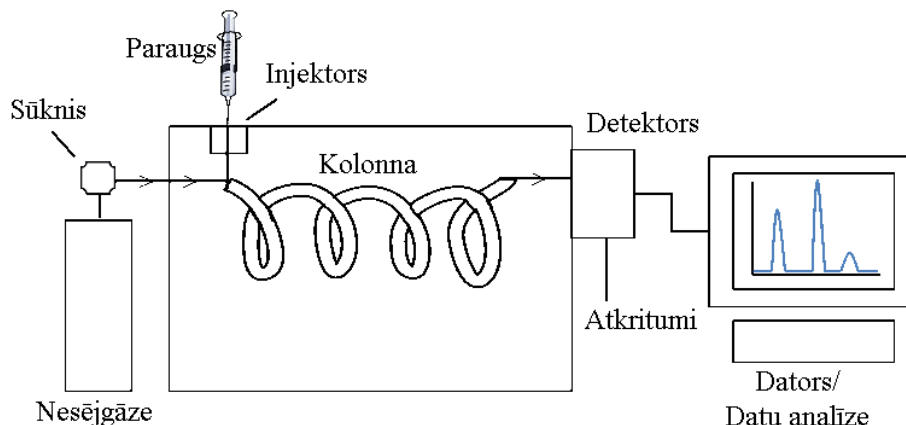
Formaldehīda noteikšana ar hromotropskābi un ūdeņraža peroksīdu[70]. Ir uzskatīts, ka, izņemot vides skābuma nodrošināšanai, koncentrēta sērskābe darbojas arī kā oksidētājs[71]. Tāpēc, aizvietojojot to ar citu skābi, vajag pievienot klāt arī citu reaģentu tam nolūkam, piemēram ūdeņraža peroksīdu. Paraugam, kas satur formaldehīdu, tiek pievienota hromotropskābe, koncentrēta fosforskābe un atšķaidīts ūdeņraža peroksīda šķīdums. Vārglāze ar reakcijas maisījumu tiek karsēta sadzīves mikroviļņu krāsnī 35 sekundes pie maksimālās jaudas (1100 W) lai paātrināt noteikšanu, salīdzinot ar 1 stundas ilgu karsēšanu ūdens vannā, kas bieži tiek izmantots noteicot formaldehīdu ar hromotropskābi. Iegūtā šķīduma absorbcija tiek mērīta pie 570 nm. Tā pat tiek gatavoti paraugi kalibrēšanas taisnes konstruēšanai un tukšais paraugs. Metode bija izvēlēta aprobēšanai, jo koncentrēta sērskābe tiek aizvietota ar mazāk kodīgu koncentrētu fosforskābi un ūdeņraža peroksīdu.

Metodes tiešai metanola noteikšanai.

Gāzes hromatogrāfija (GC). Gāzes hromatogrāfija tiek izmantota tiešai metanola noteikšanai šķīduma sastāvā. Paraugs tiek izšķīdināts paredzētā šķīdinātājā un iztvaicēts, sadalot analizējamās vielas, kas izej caur kolonnu ar atšķirīgu ātrumu, kas tiek reģistrēts grafiskā veidā. Izņemot tradicionālus laboratorijas traukus, metodes veikšanai ir arī nepieciešams gāzes hromatogrāfs, augstās tīrības nesejgāzes un speciāla mikro šļirce.

Noteicot metanola koncentrāciju alkoholiskos dzērienos, tiek pagatavots metanola standartšķīdums ar koncentrāciju 1 g/L 40% etanolā. 5 mL iegūtā šķīduma pievieno 1 mL n-pentanola int.st.(0,05% w/v n-pentanola 40% etanolā (v/v)) un laiž 2 µL pagatavota standartšķīduma caur kolonnu, ar N₂ vai He kā nesejgāzi ar plūsmas ātrumu 1 mL/min. Detektora un injektora temperatūras ir 250°C. Kolonnas temperatūra pirmās 4 minūtēs -

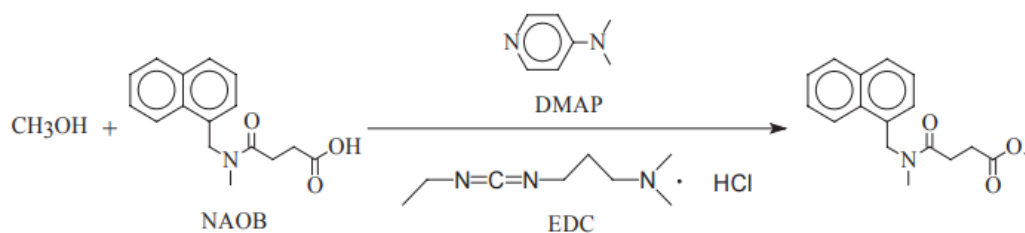
45°C, pēc tam pieaug līdz 100°C ar ātrumu 10°C/min un beigās – līdz 200°C uz 10 minūtēm, ar ātrumu 15°C/min. Optimālie darba parametri var mainīties atkarībā no izvēlētas kolonnas un gāzes hromatogrāfa īpašībām. Aprakstīti parametri ir piemēroti kolonnai HP Carbowax 20M 25m x 0.32mm ID un SPB 20 kolonnai 30m x 0.25mm ID.



1.10. att. Gāzes hromatogrāfijas darbības shēma

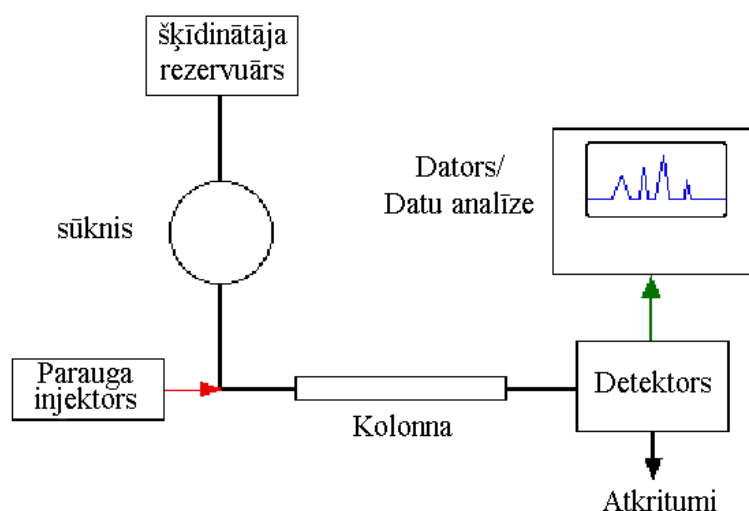
Augstās efektivitātes šķidrums hromatogrāfija (HPLC). Augstas efektivitātes šķidrums hromatogrāfijas darbības princips pamatojas uz analizējamo komponentu polaritātes atšķirības. Analizējamās vielas izej caur kolonnu ar atšķirīgu ātrumu, kas tiek reģistrēts grafiskā veidā.

Tā kā metanols ir mazmolekulārs savienojums, lai paaugstinātu analīzes precizitāti, veic parauga derivatizāciju, pārvēršot tajā esošo metanolu lielākā savienojumā. Process ir laikietilpīgs uz sarežģīts.



1.11. att. Metanola derivatizācija

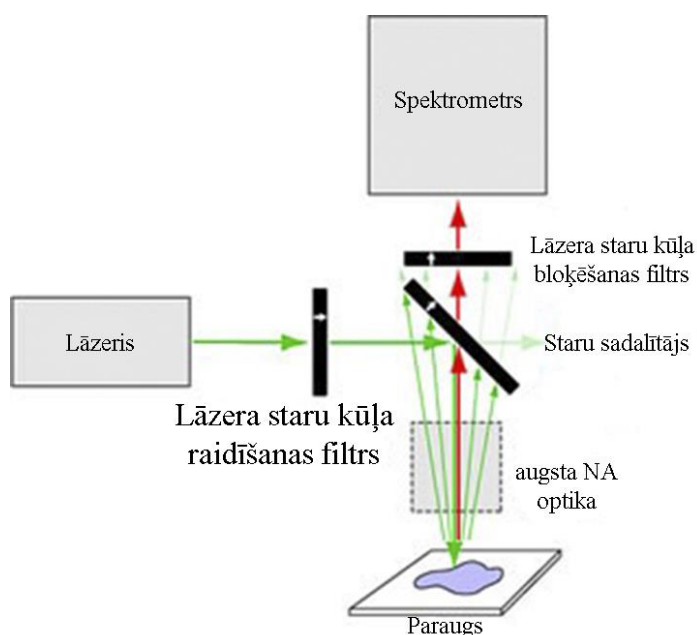
Analīzei kā mobilā fāze tiek izmantota acetoniitrila-ūdens(40:60 (v/v)) šķīdums, plūsmas ātrums tiek iestādīts uz 1,0 mL/min. Absorbcijas detektors tiek iestādīts uz $\lambda=281$ nm. Aprakstīti parametri ir piemēroti kolonnai NovaPak C18 (150 × 3.9 mm I.D., 4 μ m).



1.12. att. Augstas efektivitātes šķidrums hromatogrāfijas darbības shēma

Ramana spektroskopija. Ramana spektroskopija ir izmantota kā lētāka un ātrāka alternatīva HPLC. Paraugu ierosina, apstarojot ar spektrāli šauru gaismas avotu, piemēram emisijas lampu vai lāzeru, un reģistrē izkliedēto starojumu, kā funkciju no viļņa garuma izmaiņas attiecībā pret ierosinošo starojumu[72].

Aprakstāmā metodē tiek konstruēta kalibrēšanas taisne pēc metanola šķīdumiem ar koncentrāciju no 50 līdz 25000 mg/L 40% etanolā. Mērījumi tiek veikti uz Ramana spektrofotometra ar viļņa garumu 785 nm kvarca kivetēs. Metanola kalibrēšanas grafika konstruēšanai tiek izmantota mazāko kvadrātu regresijas metode. Kalibrēšanas modeļa izstrādāšanai tiek izvēlēts spektrālais apgabals no 950–1200 cm^{-1} .



1.13. att. Ramana spektroskopijas darbības shēma

2.EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1.Izmantotās vielas

- Hromotrospkābes dinātrijs sāls dihidrāts (4,5-dihidroksi-2,7-naftalīndisulfoskābes dinātrijs sāls dihidrāts, $(\text{HO})_2\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{SO}_3\text{Na})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Alfa Aesar;
- 4-Nitroanilīns, Honeywell Fluka;
- Koncentrēta sērskābe, 95-97%;
- Koncentrēta sālsskābe, 38%;
- Koncentrēta fosforskābe, 85%;
- Metanols, 99,5%;
- Ūdeņraža peroksīds, 35%;
- Kālija permanganāts;
- Nātrijs sulfīts;
- Nātrijs piro-sulfīts;
- Nātrijs hidrogēnsulfāts;
- Sulfamīnskābe;
- Dejonizētais ūdens (iegūts iekārtā ADRONA B30, Sēr. Nr. 4610; īpatnējā elektrovadītspēja 0,055 $\mu\text{s}/\text{cm}$)

Visiem reaģentiem ir analītiskās tīrības grāds.

2.2.Izmantotie trauki un aparatūra

- Analītiskie svāri Precisa XB220A ($\pm 0,0001$ g);
- Laboratorijas svāri KERN 440-33N ($\pm 0,01$ g);
- Spektrofotometrs Jenway 6300; λ 320-1000 nm, ($\pm 0,001$ A);
- Spektrofotometrs UV/VIS Lambda 25; λ 320-1000 nm, ($\pm 0,001$ A);
- Termometrs ($\pm 0,5^\circ\text{C}$);
- Mērcilindrs 100 mL (B klase, ± 1 mL);
- Mērpipete 0,1 mL (B klase, $\pm 0,001$ mL);
- Mērpipete 1 mL (A klase, $\pm 0,01$ mL);
- Mērpipete 2 mL (A klase, $\pm 0,02$ mL);
- Mērpipete 5 mL (A klase, $\pm 0,03$ mL);
- Mērpipete 10 mL (A klase, $\pm 0,10$ mL);
- Mora pipete 10 mL (A klase, $\pm 0,02$ mL);
- Mora pipete 15 mL (A klase, $\pm 0,025$ mL);
- Mora pipete 20 mL (A klase, $\pm 0,03$ mL);

- Mora pipete 25 mL (A klase, $\pm 0,03$ mL);
- Mērkolba 10 mL (A klase, $\pm 0,025$ mL);
- Mērkolba 25 mL (A klase, $\pm 0,04$ mL);
- Mērkolba 50 mL (A klase, $\pm 0,06$ mL);
- Mērkolba 100 mL (A klase, $\pm 0,10$ mL);
- Mērkolba 200 mL (A klase, $\pm 0,15$ mL);
- Mērkolba 250 mL (A klase, $\pm 0,15$ mL);
- Mērkolba 1000 mL (A klase, $\pm 0,4$ mL)

2.3.Šķīdumu pagatavošana

5% fosforskābes šķīduma pagatavošana: ar 5 mL mērpipeti iemērīja 3,7 mL 85% fosforskābes, kvantitatīvi pārnesa 100 mL mērkolbā ar ~50 mL dejonizētā ūdens un izšķīdināja. Pēc tam mērkolbu uzpildīja līdz atzīmei ar dejonizēto ūdeni.

50% fosforskābes šķīduma pagatavošana: ar 10 mL mērpipeti iemērīja 8,46 mL 85% fosforskābes, kvantitatīvi pārnesa 10 mL mērkolbā ar ~5 mL dejonizētā ūdens un izšķīdināja. Pēc tam mērkolbu uzpildīja līdz atzīmei ar dejonizēto ūdeni.

5% kālija permanganāta šķīduma pagatavošana: uz laboratorijas svāriem nosvēra 5,00 g kālija permanganāta, kvantitatīvi pārnesa 100 mL mērkolbā un izšķīdināja neliela dejonizētā ūdens tilpumā. Pēc tam mērkolbu uzpildīja līdz atzīmei ar dejonizēto ūdeni.

0,1 M kālija permanganāta šķīduma pagatavošana: uz laboratorijas svāriem nosvēra 1,58 g kālija permanganāta, kvantitatīvi pārnesa 100 mL mērkolbā un izšķīdināja neliela dejonizētā ūdens tilpumā. Pēc tam mērkolbu uzpildīja līdz atzīmei ar dejonizēto ūdeni.

Oksidējošā (kālija permanganāta un fosforskābes) šķīduma pagatavošana (noteikšanai ar p-nitroanilīnu): uz laboratorijas svāriem nosvēra 3,00 g kālija permanganāta, kvantitatīvi pārnesa 100 mL mērkolbā un izšķīdināja neliela dejonizētā ūdens tilpumā. Pēc tam šķīdumam pievienoja 15 mL koncentrētas fosforskābes, samaisīja un mērkolbu uzpildīja līdz atzīmei ar dejonizēto ūdeni.

2% nātrija sulfīta šķīduma pagatavošana: uz laboratorijas svāriem nosvēra 2,00 g nātrija sulfīta, kvantitatīvi pārnesa 100 mL mērkolbā un izšķīdināja neliela dejonizētā ūdens tilpumā. Pēc tam mērkolbu uzpildīja līdz atzīmei ar dejonizēto ūdeni.

4% nātrija sulfīta šķīduma pagatavošana: uz laboratorijas svāriem nosvēra 4,00 g nātrija sulfīta, kvantitatīvi pārnesa 100 mL mērkolbā un izšķīdināja neliela dejonizētā ūdens tilpumā. Pēc tam mērkolbu uzpildīja līdz atzīmei ar dejonizēto ūdeni.

0,15 M nātrija hidrogēnsulfīta šķīduma pagatavošana: uz laboratorijas svāriem nosvēra 1,43 g nātrija pirosulfīta, kvantitatīvi pārnesa 100 mL mērkolbā un izšķīdināja neliela dejonizētā ūdens tilpumā. Pēc tam mērkolbu uzpildīja līdz atzīmei ar dejonizēto ūdeni.

2% hromotropskābes šķīduma pagatavošana: uz analītiskiem svāriem nosvēra 0,2000 g hromotropskābes dinātrija sāls dihidrāta, kvantitatīvi pārnesa 10 mL mērkolbā un izšķīdināja neliela dejonizētā ūdens tilpumā. Pēc tam mērkolbu uzpildīja līdz atzīmei ar dejonizēto ūdeni. Mērkolbu uzglabāja tumšā vēsā vietā.

5% hromotropskābes šķīduma pagatavošana: uz laboratorijas svāriem nosvēra 1,25 g hromotropskābes dinātrija sāls dihidrāta, kvantitatīvi pārnesa 25 mL mērkolbā un izšķīdināja neliela dejonizētā ūdens tilpumā. Pēc tam mērkolbu uzpildīja līdz atzīmei ar dejonizēto ūdeni. Mērkolbu uzglabāja tumšā vēsā vietā.

0,05 M hromotropskābes šķīduma pagatavošana: uz laboratorijas svāriem nosvēra 1,00 g hromotropskābes dinātrija sāls dihidrāta, kvantitatīvi pārnesa 50 mL mērkolbā un izšķīdināja neliela dejonizētā ūdens tilpumā. Pēc tam mērkolbu uzpildīja līdz atzīmei ar dejonizēto ūdeni. Mērkolbu uzglabāja tumšā vēsā vietā.

0,05 % hromotropskābes šķīduma sērskābē pagatavošana: uz analītiskiem svāriem nosvēra 0,0500 g hromotropskābes dinātrija sāls dihidrāta un izšķīdināja 35 mL dejonizētā ūdens tilpumā. Šķīdumu novietoja ledus vannā un maisīja kamēr tam pa mazām porcijām pielēja klāt 75 mL koncentrētas sērskābes.

0,04% p-Nitroanilīna šķīduma 25% etanolā pagatavošana: uz analītiskiem svāriem nosvēra 0,0400 g p-nitroanilīna, kvantitatīvi pārnesa 100 mL mērkolbā un izšķīdināja nelielā 25% etanola dejonizētā ūdens šķīduma tilpumā. Pēc tam mērkolbu uzpildīja līdz atzīmei ar 25% etanola dejonizētā ūdens šķīdumu.

0,8 M sāļsskābes šķīduma pagatavošana: ar 2 mL mērpipeti iemērīja 1,6 mL 38% sāļsskābes, kvantitatīvi pārnesa 25 mL mērkolbā un izšķīdināja neliela dejonizētā ūdens tilpumā. Pēc tam mērkolbu uzpildīja līdz atzīmei ar dejonizēto ūdeni.

60% magnija sulfāta šķīduma pagatavošana: uz laboratorijas svāriem nosvēra 30,00 g magnija sulfāta heptahidrāta, kvantitatīvi pārnesa 50 mL mērkolbā un izšķīdināja neliela dejonizētā ūdens tilpumā. Pēc tam mērkolbu uzpildīja līdz atzīmei ar dejonizēto ūdeni un maisot nedaudz pasildīja zem karsta krāna ūdens līdz vielas pilnīgai izšķīšanai.

Piesātināta nātrija hidrogēnsulfāta šķīduma pagatavošana: uz laboratorijas svāriem nosvēra 14,25 g nātrija hidrogēnsulfāta, kvantitatīvi pārnesa 50 mL mērkolbā un izšķīdināja neliela dejonizētā ūdens tilpumā. Pēc tam mērkolbu uzpildīja līdz atzīmei ar dejonizēto ūdeni un maisot nedaudz pasildīja zem karsta krāna ūdens līdz vielas pilnīgai izšķīšanai.

Piesātināta sulfamīnskābes šķīduma pagatavošana: uz laboratorijas svāriem nosvēra 8,80 g sulfamīnskābes, kvantitatīvi pārnesa 50 mL mērkolbā un izšķīdināja neliela dejonizētā ūdens tilpumā. Pēc tam mērkolbu uzpildīja līdz atzīmei ar dejonizēto ūdeni un maisot nedaudz pasildīja zem karsta krāna ūdens līdz vielas pilnīgai izšķīšanai.

0,025 M ūdeņraža peroksīda šķīduma pagatavošana: ar 1 mL mērpipeti iemērīja 0,87 mL 35% ūdeņraža peroksīda, kvantitatīvi pārnesa 500 mL mērkolbā un izšķīdināja neliela dejonizētā ūdens tilpumā. Pēc tam mērkolbu uzpildīja līdz atzīmei ar dejonizēto ūdeni.

1000 mg/L metanola standartšķīduma pagatavošana: ar mērpipeti iemērīja 1,26 mL metanola, kvantitatīvi pārnesa 1000 mL mērkolbā un izšķīdināja neliela dejonizētā ūdens tilpumā. Pēc tam mērkolbu uzpildīja līdz atzīmei ar dejonizēto ūdeni.

200 mg/L metanola standartšķīduma pagatavošana: ar Mora pipeti 20 mL 1000 mg/L metanola standartšķīduma pārnesa 100 mL mērkolbā. Pēc tam mērkolbu uzpildīja līdz atzīmei ar dejonizēto ūdeni.

20, 40, 60, 80 un 100 mg/L metanola standartšķīduma pagatavošana: ar mērpipeti iemērīja respektīvi 1, 2, 3, 4 un 5 mL 200 mg/L metanola standartšķīduma, kvantitatīvi pārnesa to 10 mL mērkolbās, kuras uzpildīja līdz atzīmei ar dejonizēto ūdeni.

250 mg/L metanola standartšķīduma pagatavošana: ar Mora pipeti iemērīja 25 mL 1000 mg/L metanola standartšķīduma, kvantitatīvi pārnesa 100 mL mērkolbā, kuru uzpildīja līdz atzīmei ar dejonizēto ūdeni.

100 mg/L metanola standartšķīduma pagatavošana: ar Mora pipeti iemērīja 25 mL 1000 mg/L metanola standartšķīduma, kvantitatīvi pārnesa 250 mL mērkolbā, kuru uzpildīja līdz atzīmei ar dejonizēto ūdeni.

75 mg/L metanola standartšķīduma pagatavošana: ar Mora pipeti iemērīja 15 mL 1000 mg/L metanola standartšķīduma, kvantitatīvi pārnesa 200 mL mērkolbā, kuru uzpildīja līdz atzīmei ar dejonizēto ūdeni.

40 mg/L metanola standartšķīduma pagatavošana: ar Mora pipeti iemērīja 10 mL 1000 mg/L metanola standartšķīduma, kvantitatīvi pārnesa 250 mL mērkolbā, kuru uzpildīja līdz atzīmei ar dejonizēto ūdeni.

25, 50 un 62,5 mg/L metanola standartšķīduma pagatavošana: ar Mora pipeti iemērīja respektīvi 10, 20 un 25 mL 250 mg/L metanola standartšķīduma, kvantitatīvi pārnesa to 100 mL mērkolbās, kuras uzpildīja līdz atzīmei ar dejonizēto ūdeni.

15 mg/L metanola standartšķīduma pagatavošana: ar Mora pipeti iemērīja 20 mL 75 mg/L metanola standartšķīduma, kvantitatīvi pārnesa 100 mL mērkolbā, kuru uzpildīja līdz atzīmei ar dejonizēto ūdeni.

8 mg/L metanola standartšķīduma pagatavošana: ar Mora pipeti iemērīja 20 mL 40 mg/L metanola standartšķīduma, kvantitatīvi pārnesa 100 mL mērkolbā, kuru uzpildīja līdz atzīmei ar dejonizēto ūdeni.

500 mg/L metanola standartšķīduma pagatavošana: ar 1 mL mērpipeti iemērīja 0,63 mL metanola, kvantitatīvi pārnesa 1000 mL mērkolbā un izšķīdināja neliela dejonizētā ūdens tilpumā. Pēc tam mērkolbu uzpildīja līdz atzīmei ar dejonizēto ūdeni.

5% etanola šķīduma pagatavošana: ar Mora pipeti iemērīja 25 mL etanola, kvantitatīvi pārnesa 500 mL mērkolbā. Mērkolbu uzpildīja līdz atzīmei ar dejonizēto ūdeni.

50, 100, 150, 200 un 250 mg/L metanola standartšķīduma pagatavošana: ar Mora pipeti iemērīja respektīvi 5, 10, 15, 20 un 25 mL 500 mg/L metanola standartšķīduma, kvantitatīvi pārnesa to 50 mL mērkolbās. Mērkolbas uzpildīja līdz atzīmei ar 5% etanola šķīdumu.

25 mg/L metanola standartšķīduma pagatavošana: ar 5 mL mērpipeti iemērīja 2,5 mL 500 mg/L metanola standartšķīduma, kvantitatīvi pārnesa 50 mL mērkolbā. Mērkolbu uzpildīja līdz atzīmei ar 5% etanola šķīdumu.

50 mg/L metanola standarpiedeva paraugos: ar 10 mL Mora pipeti iemērīja 10 mL 250 mg/L metanola standartšķīduma, kvantitatīvi pārnesa 50 mL mērkolbā ar neatšķaidītu degvīna vai džina parauga. Mērkolbu uzpildīja līdz atzīmei ar dejonizētu ūdeni.

2.4. Metanola spektrofotometriskā noteikšana ar hromotropskābi

Ūdens šķīduma alikvoto daļu, kas satur 20-100 mg metanola pārnesa 10 mL mērkolbā. Šķīdumam pievienoja 3 pilieni 5% fosforskābes, 5 pilieni 5% kālija permanganāta šķīduma un reakcijas maisījumu atstāja uz 10 minūtēm, periodiski maisot lai panāktu pilnīgo metanola pārvēršanu par formaldehīdu. Kālija permanganāta pārpalikumu pa pilienam atkrāsoja ar 4% nātrija sulfītu.

Šķīdumu dzesēja ledus vannā kamēr tam lēnām pievienoja 4 mL aukstas koncentrētas sērskābes. Pēc tam šķīdumam pievienoja 4 pilieni 2% hromotropskābes. Mērkolbu ar reakcijas maisījumu ielika ūdens vannā, sasildītā līdz 60° C, uz 15 minūtēm, periodiski maisot. Mērkolbu izņēma no ūdens vannas un atkal atdzesēja ledus vannā. Mērkolbu aizvēra ar aizbāzni, sakratīja un atstāja kamēr tas saturs sasildījās līdz istabas temperatūras. Pievienoja dejonizēto ūdeni līdz šķīduma līmenis sasniedza atzīmi uz mērkolbas kakla. Darbu veica ar metanola standartšķīdumiem (metanola masas daļa 20, 40, 60, 80 un 100 mg/L) un tukšo mēģinājumu.

Sarkanvioleto šķīduma absorbciju mērīja 3 reizes ar spektrofotometru 1 cm stikla ķīvetē pie $\lambda = 578$ nm. Kā salīdzināšanas šķīdumu izmantoja tukšo mēģinājumu. Absorbcijas vērtības bija nolasītas 3 reizes katrai koncentrācijai un aritmētiski vidējā vērtība bija ierakstīta tabulā 2.1. Absorbcijas mērījumu svārstības nepārsniedza $\pm 0,002$.

2.1.tabula

Absorbcijas mērījumi kalibrēšanas grafikam metanola spektrofotometriskai noteikšanai ar hromotropskābi

N.p.k.	γ , mg/L	A
1	20	0,092
2	40	0,287
3	60	0,469
4	80	0,668
5	100	0,869

2.5. Metanola spektrofotometriskā noteikšana ar hromotropskābi [73]

Mēģenē ar aizbāzni ieleja 0,5 mL atšķaidīta (līdz etanola saturs ir 5%) destilāta, pievienoja 1 pilienus 50% fosforskābes un 2 pilienus 5% kālija permanganāta, sakratīja un atstāja uz 10 minūtēm. Kālija permanganāta pārpalikumu pa pilienam atkrāsoja ar 2% nātrija sulfītu. Reakcijas maisījumam pievienoja 5 mL 0,05% hromotropskābes šķīduma sērskābē un uzlika sildīt ūdens vannā uz 20 minūtēm pie 70°C. Darbu veica ar metanola standartšķīdumiem 5% etanolā (metanola masas daļa 25, 50, 100, 150, 200 un 250 mg/L), 4 paraugiem (katram atsevišķi piemaisīja metanolu, 50 mg/L) un tukšo mēģinājumu (5% etanola šķīdums). Paraugu īss raksturojums ir apkopots tabulā 2.3.

Sarkanvioleta šķīduma absorbciju mērīja ar spektrofotometru 1 cm stikla ķivetē pie $\lambda = 370-700$ nm lai noteikt λ_{\max} . Kalibrēšanai izmantoja tukšo mēģinājumu. Absorbcijas vērtības bija nolasītas 2 reizes katrai koncentrācijai un aritmētiski vidējā vērtība bija ierakstīta tabulās 2.2. un 2.4. Absorbcijas mērījumu svārstības nepārsniedza $\pm 0,002$.

2.2.tabula

Absorbcijas mērījumi kalibrēšanas grafikam metanola spektrofotometriskai noteikšanai ar hromotropskābi [73]

N.p.k.	γ , mg/L	A
1	25	0,0786
2	50	0,1635
3	100	0,3455
4	150	0,5152
5	200	0,6740
6	250	0,8357

Analizēto uz metanola saturu ar hromotropskābes spektrofotometrisko metodi [73] paraugu raksturojums

Nosaukums	Īss apraksts	Izcelsmes valsts	Tilpums, L	Etanola saturs, % (v/v)
Degvīns 1	Augstās kvalitātes degvīns, pirkts veikalā	Lielbritānija	0,05	40
Degvīns 2	Augstās kvalitātes degvīns, pirkts veikalā	Vācija	0,04	37,5
Džins	Augstās kvalitātes džins, pirkts veikalā	Lielbritānija	0,05	37,5
Degvīns “no rokām”	Degvīns, iegādāts caur paziņam no personas, kura gatavo alkoholiskos dzērienus mājās bez licences	Latvija	0,33	78

Absorbcijas mērījumi paraugiem, analizētiem uz metanola saturu ar hromotropskābes spektrofotometrisko metodi [73]

Paraugs	A
Degvīns 1	0
Degvīns 1 + metanola piedeva	0,1678
Degvīns 2	0
Degvīns 2 + metanola piedeva	0,1628
Džins	0
Džins + metanola piedeva	0,1646
Degvīns “no rokām”	0,1054
Degvīns “no rokām” + metanols	0,2713

2.6. Metanola spektrofotometriskā noteikšana ar 4-nitroanilīnu

Ūdens šķīduma alikvoto daļu, kas satur 20-100 mg metanola pārnesa 10 mL mērkolbā. Šķīdumam pievienoja 1 mL oksidējošā šķīduma un reakcijas maisījumu atstāja uz 10 minūtēm. Kālija permanganāta pārpalikumu pa pilienam atkrāsoja ar 4% nātrija sulfītu. Pēc tam šķīdumam pievienoja 1 mL 0,04% p-nitroanilīna un 1 mL 0,8M sālsskābes. Mērkolbu uzpildīja līdz atzīmei ar dejonizētu ūdeni un reakcijas maisījumu atstāja uz 30 minūtēm krāsas veidošanai. Darbu veica ar standartšķīdumiem (metanola masas daļa 20, 40, 60, 80 un 100 mg/L) un tukšo mēģinājumu.

Dzeltena šķīduma absorbciju mērīja ar spektrofotometru 1 cm stikla ķīvetē pie $\lambda = 395$ nm. Kā salīdzināšanas šķīdumu izmantoja tukšo mēģinājumu. Absorbcijas vērtības bija nolasītas 3 reizes katrai koncentrācijai un aritmētiski vidējā vērtība bija ierakstīta tabulā 2.5. Absorbcijas mērījumu svārstības nepārsniedza $\pm 0,002$.

2.5.tabula

Absorbcijas mērījumi kalibrēšanas grafikam metanola spektrofotometriskai noteikšanai ar 4-nitroanilīnu

N.p.k.	γ , mg/L	A
1	20	0,193
2	40	0,421
3	60	0,635
4	80	0,887
5	100	1,086

2.7. Metanola noteikšana ar “zaļo” metodi

Sākumā, 1 mL parauga, kas satur 25-100 mg/L metanola, pārnesa mēģenē un oksidēja pēc hromotropskābes metodes, aprakstītas punktā 2.4.

Tālāk paraugam, pievienoja 0,29 mL 5% hromotropskābes šķīduma un 3 mL koncentrētas fosforskābes. Mēģeni ar reakcijas maisījumu karsēja 1 stundu vārošā ūdens vannā. Mēģenes atdzesēja, to saturu kvantitatīvi pārnesa 10 mL mērkolbās. Mērkolbas uzpildīja līdz atzīmei ar dejonizēto ūdeni.

Iegūtā šķīduma absorbciju mērīja pie 535 nm. Darbu veica ar standartšķīdumiem (metanola masas daļa 8, 15, 25, 40, 50, 62,5, 75 un 100 mg/L) un tukšo mēģinājumu.

Veicot darbu otro reizi, metanolu oksidēja pēc puskvantitatīvas hromotropskābes metodes, aprakstītas punktā 2.9.

2.8. Metanola noteikšana ar hromotropskābi un ūdeņraža peroksīdu

Sākumā, 1 mL parauga, kas satur 25-100 mg/L metanola, pārnesa mēģenē un oksidēja pēc hromotropskābes metodes, aprakstītas punktā 2.4.

Tālāk paraugam, pievienoja 0,3 mL 5% hromotropskābes šķīduma, 3 mL koncentrētas fosforskābes un 0,07 mL 0,025M ūdeņraža peroksīda šķīduma. Mēģeni ar reakcijas maisījumu karsēja 1 stundu vārošā ūdens vannā. Mēģenes atdzesēja, to saturu kvantitatīvi pārnesa 10 mL mērkolbās. Mērkolbas uzpildīja līdz atzīmei ar dejonizēto ūdeni.

Iegūto šķīdumu absorbciju mērija pie 570 nm. Darbu veica ar standartšķīdumiem (metanola masas daļa 8, 15, 25, 40, 50, 62,5, 75 un 100 mg/L) un tukšo mēģinājumu.

Veicot darbu otro reizi, metanolu oksidēja pēc puskvantitatīvas hromotropskābes metodes, aprakstītas punktā 2.9.

Papildus fosforskābei bija nolemts izmēģināt šo metodi ar sulfamīnskābi un ūdeņraža peroksīdu un ar nātrija sulfātu un ūdeņraža peroksīdu. Pēc augstāk aprakstītas darba gaitas pagatavoja parejos paraugus, fosforskābes vietā pieliekot reakcijas maisījumam piesātinātu sulfamīnskābes šķīdumu vienai standartšķīdumu sērijai un piesātinātu nātrija sulfātu otrai.

Sulfamīnskābe ir stipra skābe ($pK_a = 1,0$), kas varētu nodrošināt pietiekamu vides skābumu hromotropskābes reakcijas norisei ar formaldehīdu. Salīdzinot, sērskābes $pK_a < 1$, bet fosforskābes $pK_a = 2,12$ [74]. Šīm nolūkam var izmēģināt izmantot arī nātrija hidrogēnsulfātu – sērskābes nātrija sāls ($pK_a = 1,99$), ko lieto vides pH pazemināšanai[75]. Abas vielas ir iespējams salikt testa komplektā pulvera veidā, kas ir drošāk, nekā likt pudelīti ar koncentrētu skābi. Ūdeņraža peroksīds nav drošs reaģents eksprestestam, bet to var aizvietot ar vairāk stabiliem savienojumiem, piemēram, nātrija perborātu, kas ūdens šķīdumā hidrolizējoties izdala ūdeņraža peroksīdu.

2.9. Metanola puskvantitatīva noteikšana ar hromotropskābi

Lai paaugstināt rezultātu precizitāti, parauga un visu vielu tilpumi norādītie publikācijā bija sareizināti ar 2.

1 mL šķīduma, kura metanola masas daļa ir 8-100 mg/L pārnesa mēģenē. Šķīdumam pievienoja 0,1 mL 0,5M sērskābes šķīduma un 0,1 mL 0,1M kālija permanganāta šķīduma un reakcijas maisījumu atstāja uz 5 minūtēm. Kālija permanganāta pārpalikumu pa pilienam atkrāsoja ar 0,15M nātrija hidrogēnsulfītu. Pēc tam šķīdumam pievienoja 0,1 mL 0,05M hromotropskābes un 2 mL koncentrētas sērskābes. Reakcijas maisījumu atstāja uz 5 minūtēm krāsas veidošanai. Darbu veica ar standartšķīdumiem (metanola masas daļa 8, 15, 25, 40, 50, 62,5, 75 un 100 mg/L) un tukšo mēģinājumu.

Sarkanviolela šķīduma absorbciju mērija ar spektrofotometru 1 cm stikla ķivetē pie $\lambda = 370-700$ nm lai noteikt λ_{\max} . Kalibrēšanai izmantoja tukšo mēģinājumu. Absorbcijas vērtības bija ierakstītas tabulā 2.6.

Metode bija izmēģināta etanolu saturošo šķīdumu analīzei, kas bija pagatavoti metanola spektrofotometriskai noteikšanai ar hromotropskābi [73]. Kalibrēšanai izmantoja tukšo mēģinājumu. Absorbcijas vērtības bija ierakstītas tabulā 2.7.

2.6.tabula

Absorbcijas mērijumi kalibrēšanas grafikam metanola puskvantitatīva noteikšana ar hromotropskābi

N.p.k.	γ , mg/L	A
1	8	0,1263
2	15	0,2020
3	25	0,2906
4	40	0,5233
5	50	0,6249
6	62,5	0,7604
7	75	0,9615
8	100	1,2725

2.7.tabula

Absorbcijas mērijumi kalibrēšanas grafikam metanola puskvantitatīva noteikšana ar hromotropskābi

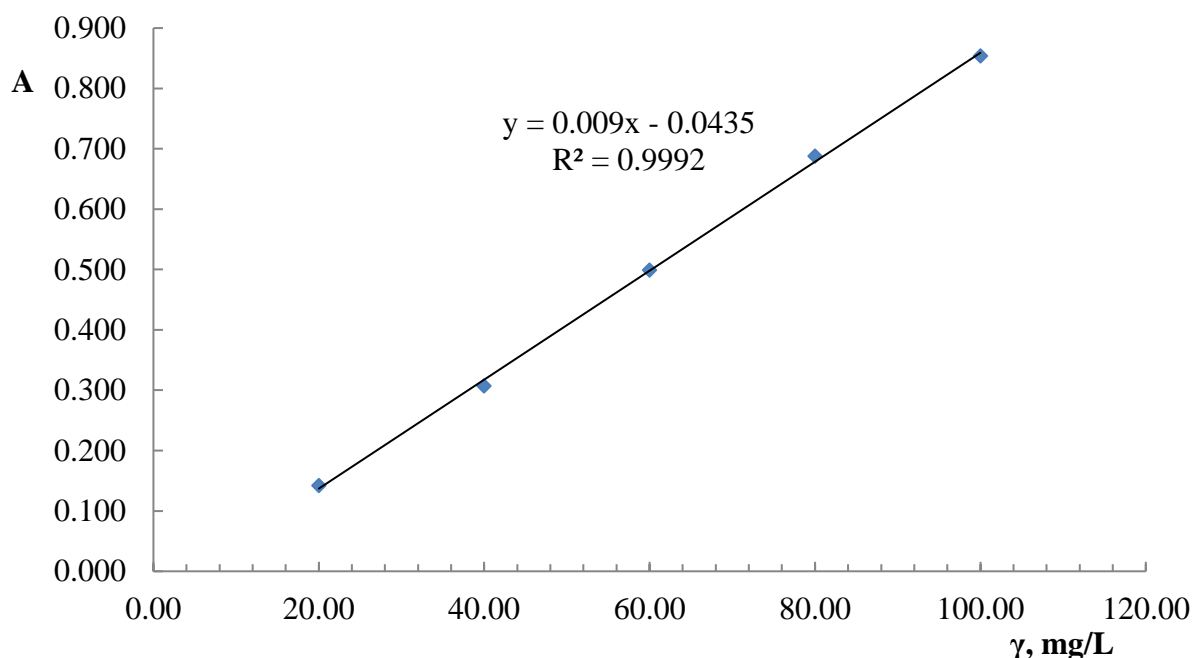
N.p.k.	γ , mg/L	A
1	25	0,0673
2	20	0,1357
3	100	0,2919
4	150	0,4808
5	200	0,5881
6	250	0,8168

3.REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

Izvirzītājs darba mērķis ir izveidot eksprestestu, ar kura palīdzību iespējams ātri un ar vienkāršām metodēm konstatēt metanola piejaukumu alkoholu saturošos un augu destilātos (alkoholiskos dzērienos, kas nesatur citus komponentus, piemēram, cukurus, krāsvielas u.tml., vai to pusfabrikātos). Šim nolūkam darba gaitā aprobētas vairākas iespējamās ķīmiskās analīzes metodes, kuras ietver metanola selektīvu oksidēšanu par formaldehīdu un tālāku formaldehīda fotometrisku noteikšanu.

3.1. Metanola spektrofotometriskā noteikšana ar hromotropskābi

No iegūtiem datiem konstruēja kalibrēšanas grafiku $A = f(\gamma)$, atliekot uz y ass izmērītās absorbcijas vērtības un uz x ass - metanola masas koncentrācijas (3.1. att.).



3.1. att. Kalibrēšanas grafiks metanola spektrofotometriskai noteikšanai ar hromotropskābi ($\lambda = 578 \text{ nm}$; $b = 1 \text{ cm}$)

Konstruētam grafikam ir novērojama laba lineārā atkarība (korelācijas koeficients $R^2 = 0,9992$), kas liecina par veikta laboratorijas darba precizitāti. Metodes veikšanas procesā nebija pamanāmas nekādas papildus grūtības vai novirzes no metodes apraksta.

Šīs metodes izpildīšanai ir nepieciešamas dažas stundas, galvenokārt koncentrētas sērskābes lietošanas dēļ. Pētījumos bija pierādīts, ka sērskābes lietošana atšķaidītā formā stipri pazemina metodes jutību[54]. Koncentrētas sērskābes izmantošana savukārt rada papildus šķēršļus metodes izpildīšanas laika samazināšanai un vienkāršošanai – ir nepieciešams ledus

šķīdumu dzesēšanai, jo reakcijas maisījums ātri sakarst pievienošanas laikā, kā arī sērskābe ir ļoti stipra skābe ko vajag izmantot uzmanīgi.

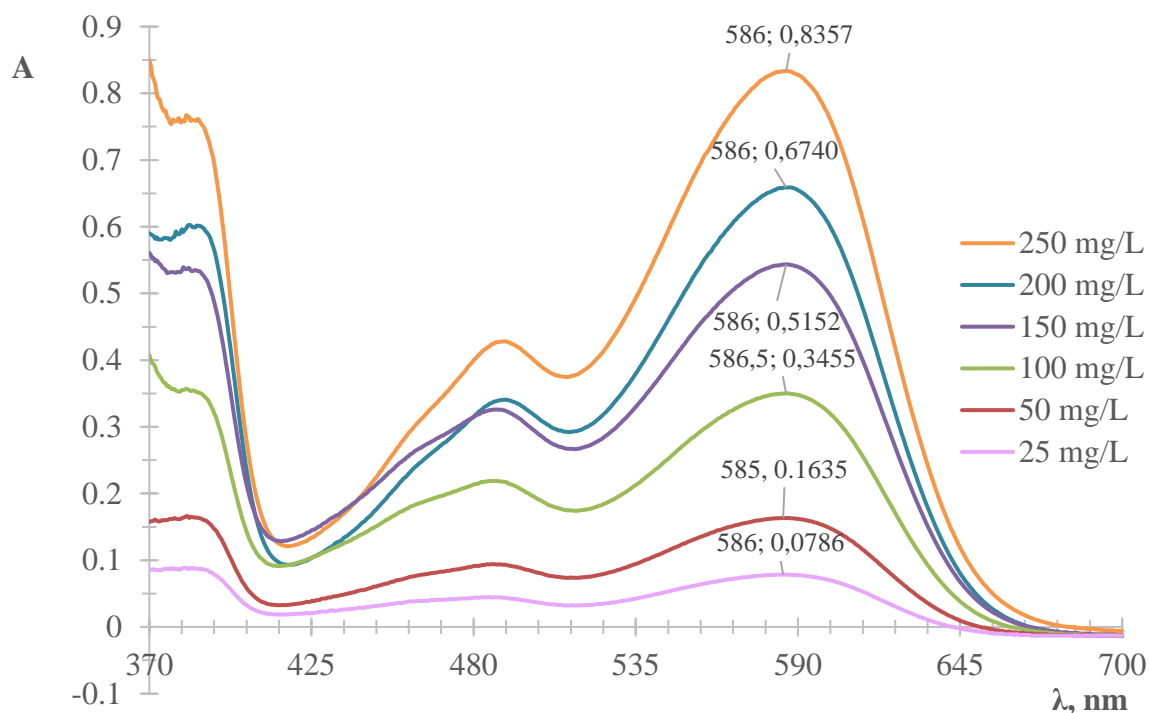
Hromotropskābes metodi var izmantot kā salīdzināšanas metodi turpmākam darbam.



3.2. att. Kalibrēšanas grafikam metanola spektrofotometriskai noteikšanai ar hromotropskābi pagatavotie šķīdumi (20 mg/L, 40 mg/L, 60 mg/L, 80 mg/L, 100 mg/L, tukšais paraugs)

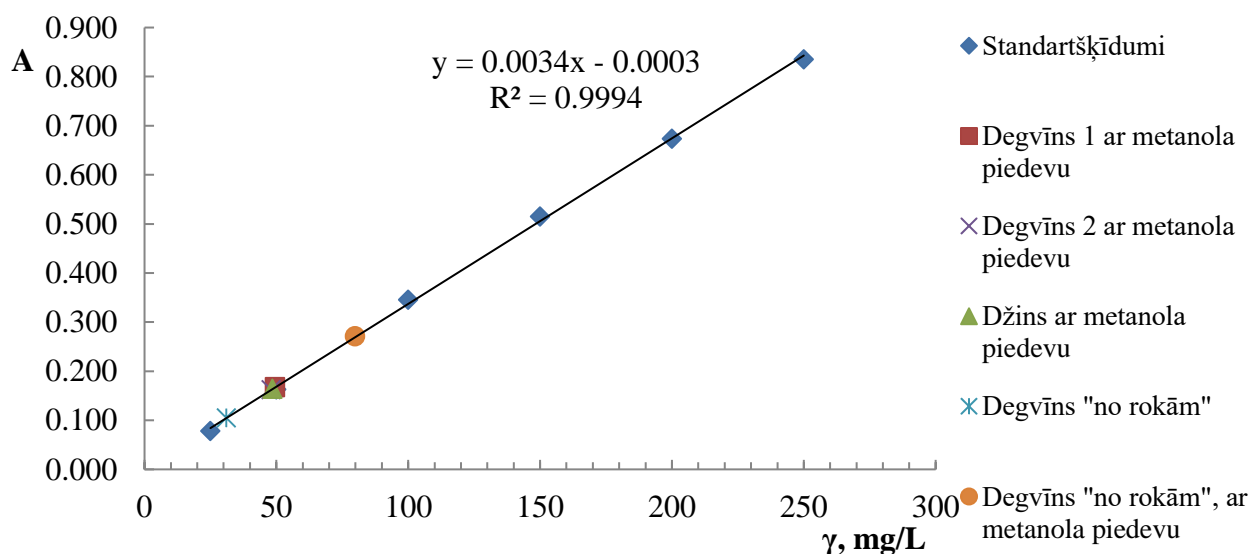
3.2. Metanola spektrofotometriskā noteikšana ar hromotropskābi [73]

No iegūtiem datiem konstruēja grafiku $A = f(\gamma)$, atliekot uz y ass izmērītās absorbcijas vērtības un uz x ass – viļņu garumu (redzamās gaismas apgabalā) (3.3. att.).



3.3. att. Grafiks metanola spektrofotometriskai noteikšanai ar hromotropskābi [73] ($\lambda = 370-700$ nm; $b = 1$ cm)

No grafika var noteikt $\lambda_{\max} = 586$ nm. No iegūtiem datiem konstruēja kalibrēšanas grafiku $A = f(\gamma)$, atliekot uz y ass izmērītās absorbcijas vērtības pie viļņu garuma 586 nm un uz x ass - metanola masas koncentrācijas (3.4. att.).



3.4. att. Kalibrēšanas grafiks metanola spektrofotometriskai noteikšanai ar hromotropskābi [73] ($\lambda = 586$ nm; $b = 1$ cm)

Konstruētam grafikam ir novērojama laba lineārā atkarība (korelācijas koeficients $R^2 = 0,9994$), kas liecina par veikta laboratorijas darba precizitāti. Metodes veikšanas procesā nebija pamanāmas nekādas papildus grūtības vai novirzes no metodes apraksta. Abas hromotropskābes metodes, gan tikai metanolu saturošiem šķīdumiem, gan metanolu un etanolu saturošiem šķīdumiem, ir veiktas pēc gandrīz identiskas darba gaitas. Salīdzinot standartšķīdumu absorbcijas vērtības pret to masas koncentrāciju, var konstatēt, ka hromotropskābes metode paliek mazāk jutīga, ja šķīdumā ir etanols. No tabulas 2.1. ir redzams, ka pie masas koncentrācijas 100 mg/L sarkanvioleta kompleksa absorbcija ir 0,869, bet veicot eksperimentu ar 5% etanola klātbūtni, pie tās pašas metanola koncentrācijas šķīdumā tā absorbcija ir 0,3455, kas ir 2,5 reizēs zemāka. To var novērot arī pie zemākam metanola masas koncentrācijām, kas noteikti traucē eksprestesta veidošanai, jo rezultātu nolasīšanai ir nepieciešams izteikts krāsas signāls.

Metanola daudzums paraugos tika sarēķināts pēc kalibrēšanas taisnes lineārā vienādojuma:

$$A = 0,0034\gamma - 0,0003$$

Metanola saturs mēģenē, mg/L:

$$\gamma_{m\acute{e}ģen\acute{e}} = \frac{A + 0,0003}{0,0034}$$

Metanola masas daļa paraugā, mg/L:

$$\gamma_{paraug\acute{a}} = \gamma_{m\acute{e}ģen\acute{e}} * \text{parauga atšķaidījums}$$

Metanola piedevas masas daļa mēģenē, mg/L:

$$\gamma_{piedevas\ m\acute{e}ģen\acute{e}} = \gamma_{m\acute{e}ģen\acute{e}}(ar\ piedevu) - \gamma_{m\acute{e}ģen\acute{e}}(bez\ piedevas)$$

Metanola saturs paraugā uz 1L 100% etanola, lai pārbaudīt tā atbilstību Latvijas MK normai:

$$\gamma_{uz\ 100\% \ EtoH} = \gamma_{m\acute{e}ģen\acute{e}} * 20$$

$$\text{Absolūtā kļūda} = \gamma_{real.} - \gamma_{m\acute{e}ģen\acute{e}}$$

$$\text{Relatīvā kļūda} = \frac{(\gamma_{real.} - \gamma_{m\acute{e}ģen\acute{e}})}{\gamma_{m\acute{e}ģen\acute{e}}} \cdot 100\%$$

Metanola saturs paraugos, analizētos uz metanola saturu ar hromotropskābes spektrofotometrisko metodi [73]

Paraugs	A	γ_{MetOH} mēģenē, mg/L	Parauga atšķaid., reizes	γ_{MetOH} paraugā, mg/L	γ_{MetOH} uz 100% EtOH, mg/L
Degvīns 1	0	0	8	0	0
Degvīns 1 + metanola piedeva	0,1678	49,4		396	989
Degvīns 2	0	0	7,5	0	0
Degvīns 2 + metanola piedeva	0,1628	48,0		360	959
Džins	0	0	7,5	0	0
Džins + metanola piedeva	0,1646	48,5		364	970
Degvīns “no rokām” + metanola piedeva	0,2713	79,9	15,6	1246	1598
Degvīns “no rokām”	0,1054	31,1		485	622

Metanola standartpiedevas saturs paraugos, analizētos uz metanola saturu ar hromotropskābes spektrofotometrisko metodi [73]

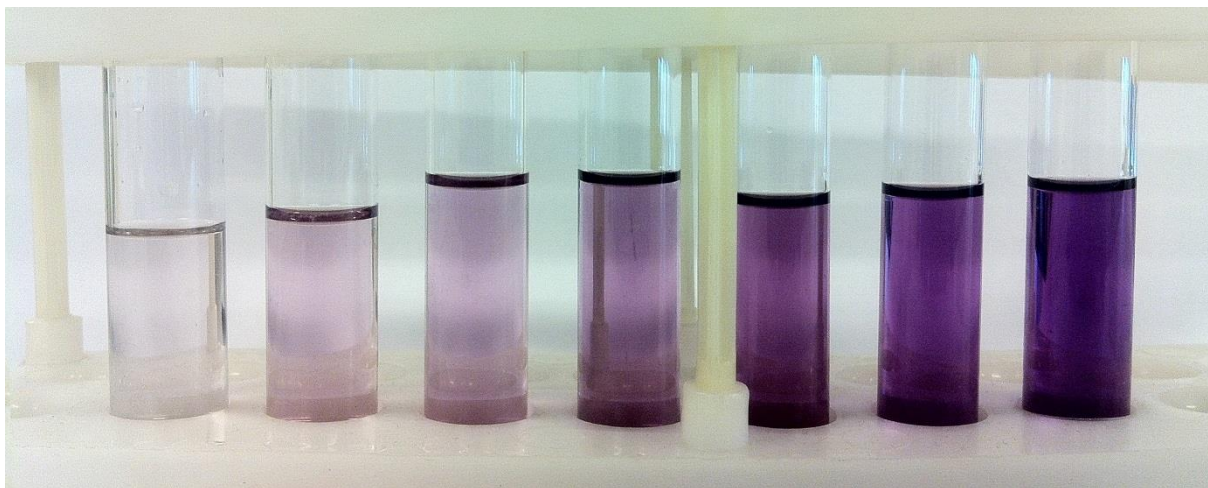
Paraugs	A	γ_{MetOH} mēģenē, mg/L	γ_{MetOH} piedevas mēģenē, mg/L	Absolut. kļūda, mg/L	Relat. kļūda, %	Parauga atšķaid., reizes	γ_{MetOH} piedevas paraugā, mg/L	γ_{MetOH} uz 100% EtOH, mg/L	Sn, mg/L	DI, mg/L
Degvīns 1 + metanola piedeva	0,1678	49,4	49,4	0,6	1,1	8	396	989	12	17
Degvīns 2 + metanola piedeva	0,1628	48,0	48,0	2,0	4,2	7,5	360	959		
Džins + metanola piedeva	0,1646	48,5	48,5	1,5	3,1	7,5	364	970		
Degvīns “no rokām”	0,1054	31,1	48,8	1,2	2,5	15,6	761	976		
Degvīns “no rokām” + metanola piedeva	0,2713	79,9								

$$\text{Standartnovirze} = \sqrt{\frac{\sum(\gamma - \gamma_{\text{vid.}})^2}{n - 1}}$$

$$\text{Drošības intervāls} = \frac{Sn \cdot t_{n,p}}{\sqrt{n}}$$

Nopirktos veikalā alkoholisko dzērienu paraugos nebija konstatēta metanola klātbūtne, bet degvīna paraugā “no rokām” metanola saturs ir 622 mg/L uz 100% etanola, kas pārsniedz Latvijas MK noteikto normu – 500 mg/L uz 100% etanola par 121 vienību.

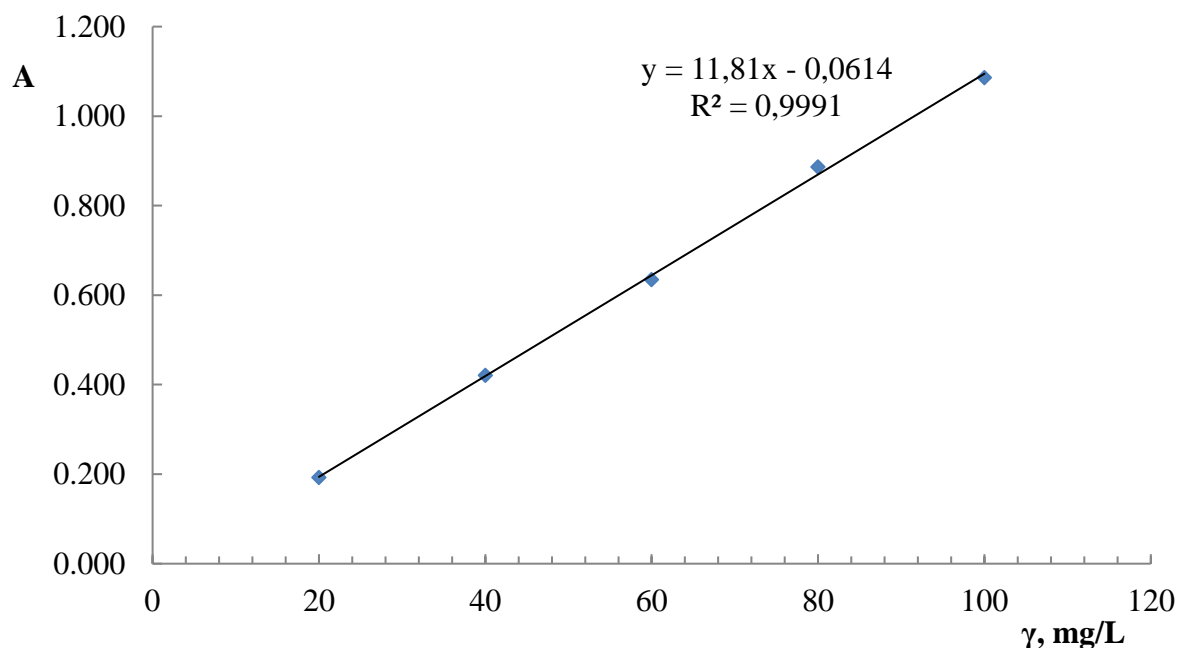
Visos paraugos ar 50 mg/L metanola piedevu bija noteikta metanola klātbūtne. Iegūto rezultātu relatīvā kļūda par metanola piedevas masas koncentrāciju mēģenē nepārsniedza 4,23% attiecībā pret reālo piedevas koncentrāciju, ko var uzskatīt par apmierinošu rezultātu. Viens no galveniem kļūdu iemesliem varētu būt tas, ka šķīdumu tilpumi mēģenēs nedaudz atšķiras viens no otra, jo pielikts atkrāsošanai nātrija sulfīta šķīduma tilpums bija atšķirīgs ($\pm 0,03$ mL). To atšķirību varētu novērst kvantitatīvi pārnesot un atšķaidot mēģeņu saturu mazās 10 mL mērkolbās līdz atzīmei, tomēr tas stipri pazeminātu absorbcijas vērtības, kuras pie zemākam masas koncentrācijas jau bija zemas (pie 25 mg/L $A = 0,0786$). Var redzēt, ka veicot metanola noteikšanu ar šo metodi, rezultātu skaitot uz 1L 100% etanola, drošības intervāla platumu ietekmē parauga atšķaidīšana. Īpaši tas attiecas uz stipriem alkoholiskiem dzērieniem. To varētu novērst mazāk atšķaidot paraugus, bet tas savukārt rada citas grūtības – tā kā etanols reaģē ar kālija permanganātu, metanola veiksmīgai oksidēšanai vajadzētu pielikt vairāk kālija permanganāta. Mainot reaģentu attiecības ir grūti nodrošināt optimālus apstākļus pie kuriem metanols neoksidējas līdz skudrskābei.



3.5. att. Kalibrēšanas grafikam metanola spektrofotometriskai noteikšanai ar hromotropskābi [73] pagatavotie šķīdumi (tukšais paraugs, 25 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L, 150 mg/L, 200 mg/L, 250 mg/L)

3.3. Metanola spektrofotometriskā noteikšana ar p-nitroanilīnu

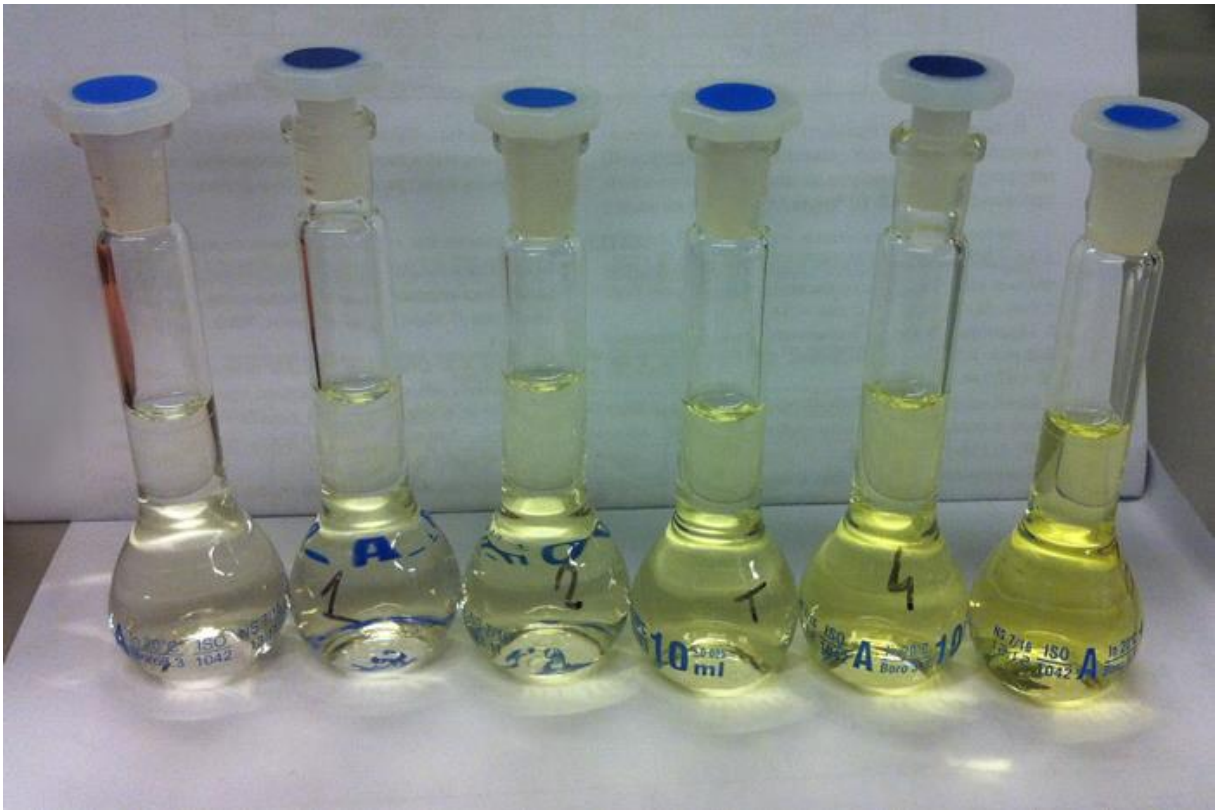
No iegūtiem datiem konstruēja kalibrēšanas grafiku $A = f(\gamma)$, atliekot uz y ass izmērītās absorbcijas vērtības un uz x ass – metanola masas koncentrācijas (3.5. att.).



3.6. att. Kalibrēšanas grafiks metanola spektrofotometriskai noteikšanai ar p-nitroanilīnu ($\lambda = 395 \text{ nm}$; $b = 1 \text{ cm}$)

Konstruētam grafikam ir novērojama laba lineārā atkarība (korelācijas koeficients $R^2 = 0,9991$), kas liecina par veikta laboratorijas darba precizitāti. Tomēr, darba veikšanas laikā rodas dažas grūtības.

Izradās metodei ir slikta atkārtojamība. Veicot darbu pirmo reizi, konstruētam pēc iegūtiem datiem grafikam nebija novērota lineārā atkarība. Savukārt, nākamā reizē bija iegūts grafiks ar lineāro atkarību $R^2 = 0,98$, kas ir nepietiekami labi. Veicot darbu trešo reizi bija iegūts grafiks ar korelācijas koeficientu $R^2 = 0,9991$, ko var redzēt attēlā 3.5. Veicot darbu ceturto reizi, lineārā atkarība atkal nebija iegūta. Iespējams, ka reakcijas norisi ietekmē papildus apstākļi, kas nebija norādīti vai noskaidroti publikācijā. Šī iemesla dēļ, metodi nevar izmantot turpmākam darbam.



3.7. att. Kalibrēšanas grafikam metanola spektrofotometriskai noteikšanai ar p-nitroanilīnu pagatavotie šķīdumi (tukšais paraugs, 20 mg/L, 40 mg/L, 60 mg/L, 80 mg/L, 100 mg/L)

3.4. Metanola noteikšana ar “zaļo” metodi formaldehīda noteikšanai

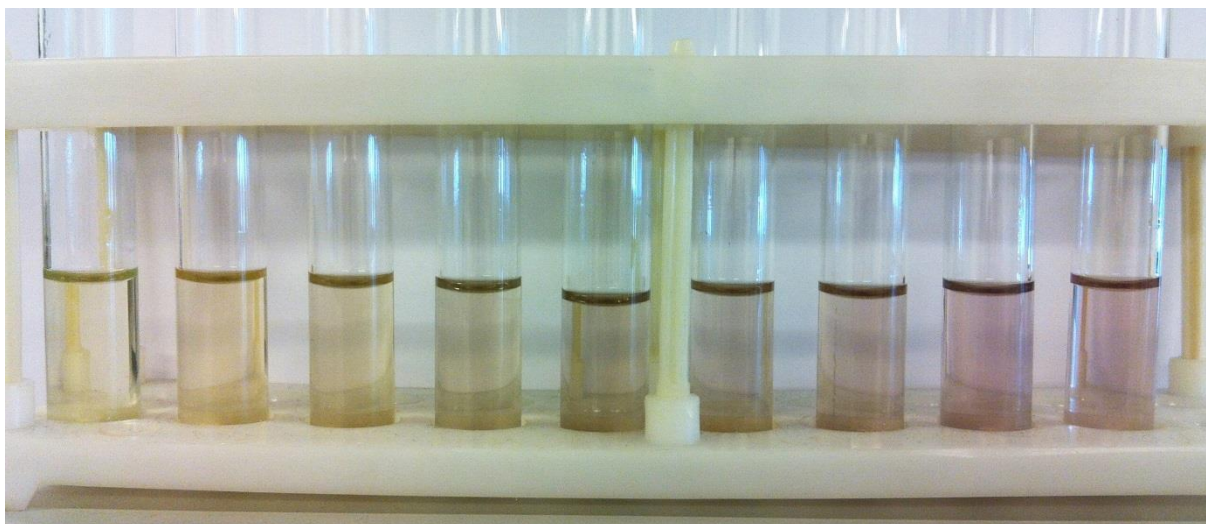
Veicot darbu pēc apraksta, reakcijas pazīmes nebija novērotas. Pēc šķīdumu karsēšanas 1 stundas laikā krāsains komplekss ar hromotropskābi nebija izveidojies. Turpinot karsēšanu vēl 30 minūtes, reakcija arī nebija notikusi. Metode bija izmēģināta 2 reizes, veicot oksidēšanu gan fosforskābes, gan sērskābes vidē.

Diemžēl, izradās, ka metodi nevar izmantot metanola noteikšanai. Iespējams, ka reakcijai traucē iepriekš veikta oksidēšana, kas varēja ietekmēt vides pH.

3.5. Metanola noteikšana ar hromotropskābi un ūdeņraža peroksīdu

Veicot darbu pēc apraksta, karsējot šķīdumus 1 stundu pie augstākam metanola koncentrācijām, bija parādījies vājš violets krāsojums. Acīmredzot formaldehīda un hromotropskābes krāsaina kompleksa ir izveidojies ļoti maz.

Kā iepriekšējā metodē, visticamāk, reakcijai traucē veikta oksidēšana, kas oriģinālā publikācijā aprakstīts nebija. Metode bija izmēģināta 2 reizes, veicot oksidēšanu gan fosforskābes, gan sērskābes vidē.



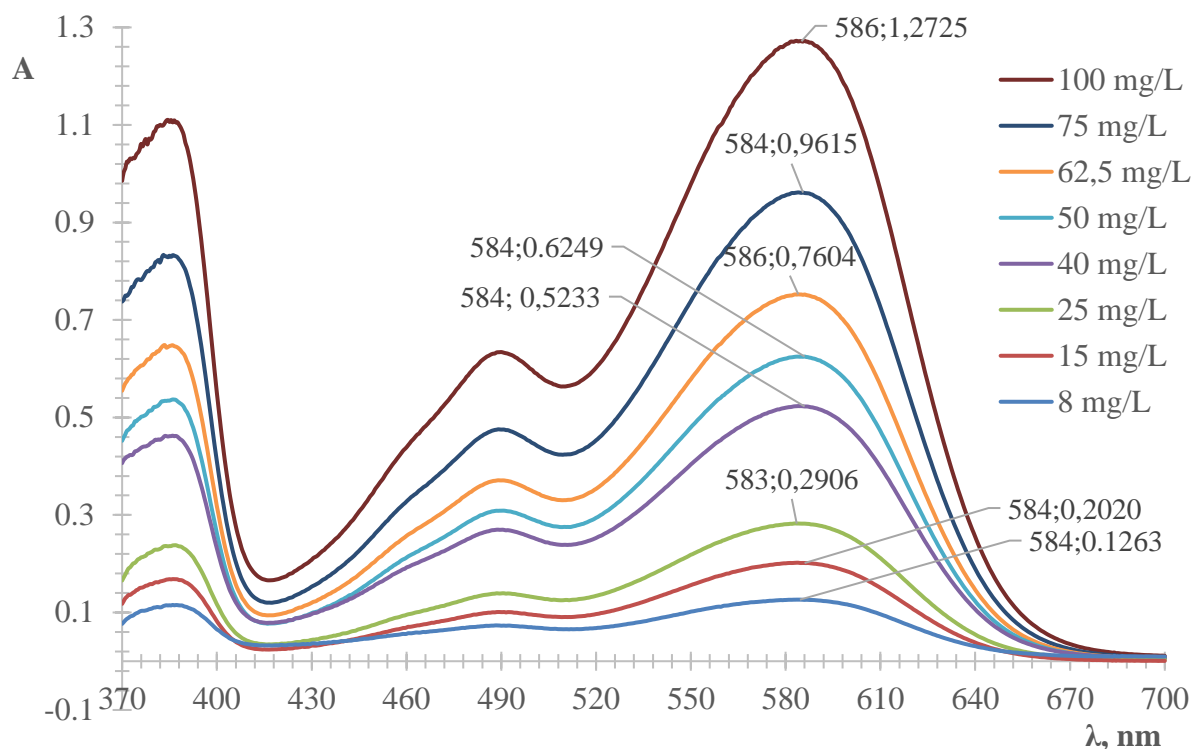
3.8. att. Kalibrēšanas grafikam metanola noteikšanai ar hromotropskābi un ūdeņraža peroksīdu pagatavoti šķīdumi (tukšais paraugs, 8 mg/L, 15 mg/L, 25 g/L, 40 mg/L, 50 mg/L, 62,5 mg/L, 75 mg/L, 100 mg/L)

Krāsa ir izpausta ļoti vāji, bet eksprestestā tai ir jābūt definētai pēc iespējas skaidrāk pie katras koncentrācijas. Vizuāli novērtēt šo šķīdumu krāsu daudziem cilvēkiem būs grūti, tāpēc metode nevar būt izmantota eksprestesta veidošanai.

Aizvietojojot fosforskābi ar sulfamīnskābi un ar nātrija hidrogēnsulfātu, krāsains komplekss nebija izveidojies. Bija nolemts palikt pie sērskābes izmantošanas un izmēģināt klasiskās hromotropskābes modifikāciju etanola nesaturošiem šķīdumiem.

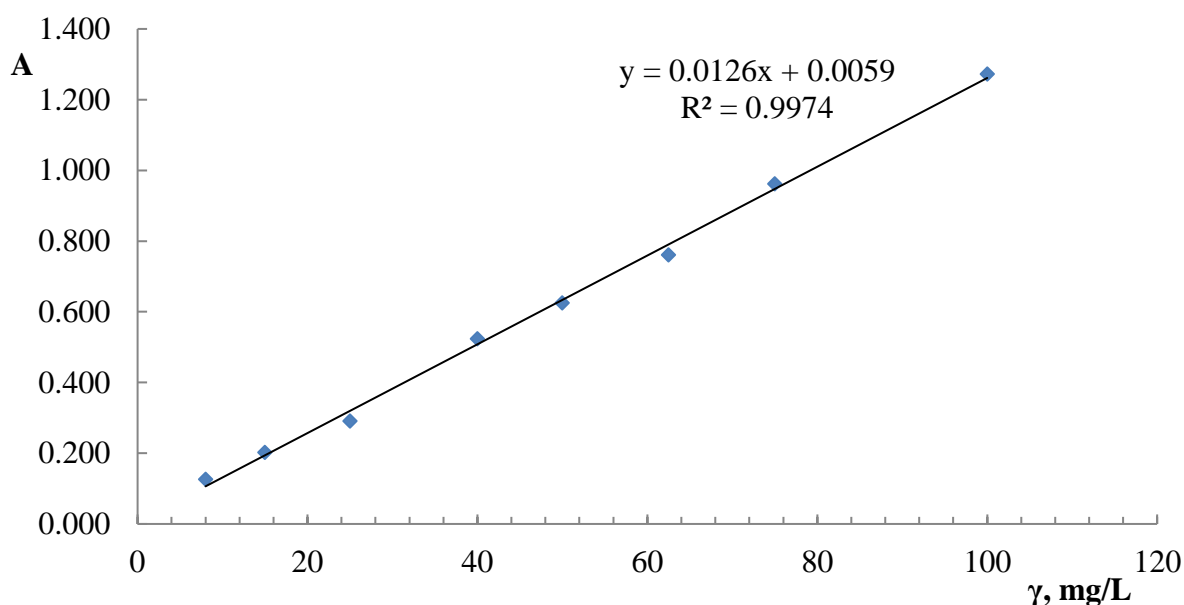
3.6. Metanola puskvantitatīva noteikšana ar hromotropskābi

No iegūtiem datiem konstruēja grafiku $A = f(\gamma)$, atliekot uz y ass izmērītās absorbcijas vērtības un uz x ass – viļņu garumu (redzamās gaismas apgabalā) (3.9. att.).

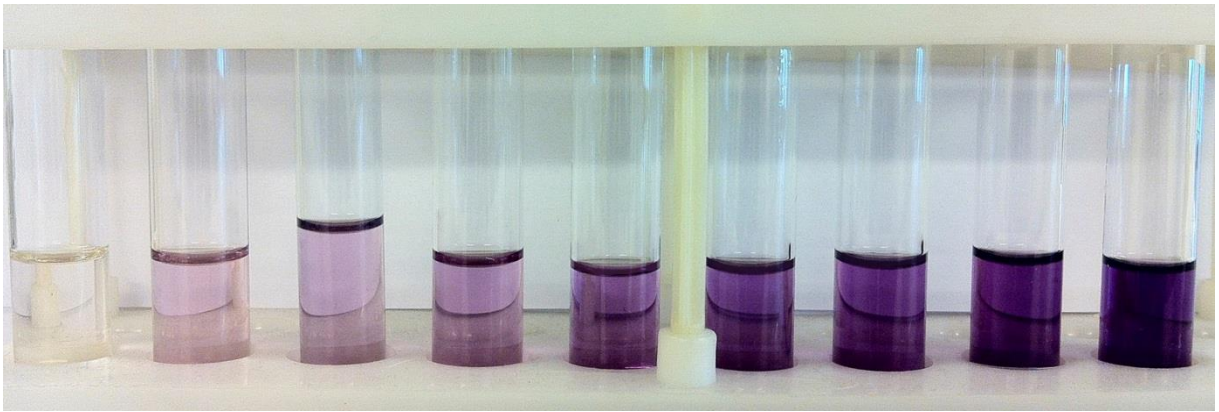


3.9. att. Grafiks metanola puskvantitatīvai noteikšanai ar hromotropskābi ($\lambda = 350-700$ nm; $b = 1$ cm)

No grafika var noteikt $\lambda_{\max} = 584$ nm. No iegūtiem datiem konstruēja kalibrēšanas grafiku $A = f(\gamma)$, atliekot uz y ass izmērītās absorbcijas vērtības pie viļņu garuma 584 nm un uz x ass – metanola masas koncentrācijas (3.10. att.).



3.10. att. Kalibrēšanas grafiks metanola puskvantitatīvai noteikšanai ar hromotropskābi ($\lambda = 584$ nm; $b = 1$ cm)

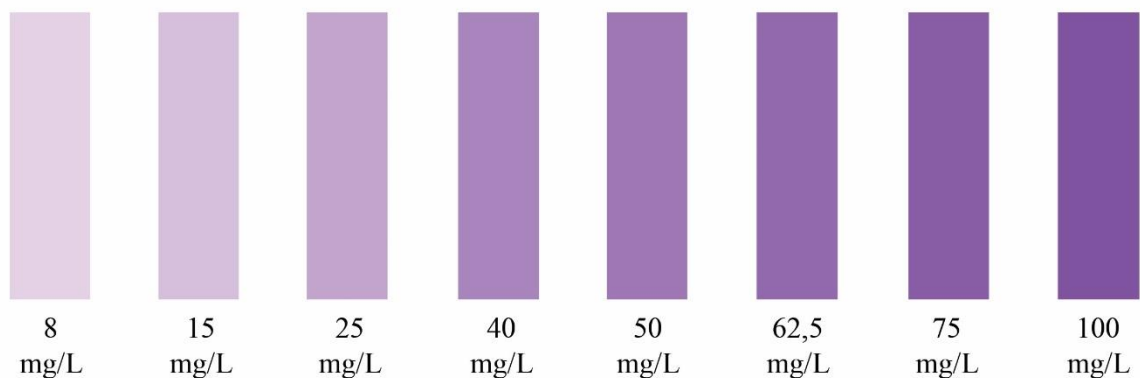


3.12. att. Kalibrēšanas grafikam metanola puskvantitatīvai noteikšanai pagatavoti šķīdumi (tukšais paraugs, 8 mg/L, 15 mg/L, 25 mg/L, 40 mg/L, 50 mg/L, 62,5 mg/L, 75 mg/L, 100 mg/L)

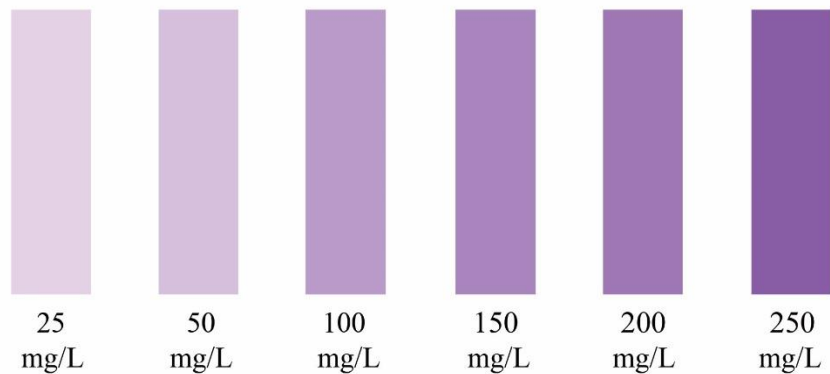
3.7. Eksprestests metanola puskvantitatīvai noteikšanai

Lai paātrinātu darba izpildi, bija nolemts uztaisīt krāsas skalu, kas atbilst kalibrēšanas šķīdumu krāsai, izņemot no darba gaitas kalibrēšanas šķīdumu pagatavošanu. Krāsas skaitliskā vērtība bija noteikta pārvēršot viļņu garumu, pie kura kalibrēšanas šķīdumu absorbcija bija viszemākā, CMYK krāsas formātā (kas ir vislabāk piemērots printēšanai). Tām bija izmantots paredzēts konvertors un Adobe Photoshop grafiskais redaktors[76].

Viļņu garumam 416 nm atbilst krāsas kods Hex: #7400f1. Konvertējot to CMYK krāsas formātā tās kods ir C:71, M:81, Y:0, K:0. Violetas krāsas gradients bija izprintēts un novietots pret svaigi pagatavotiem kalibrēšanas šķīdumiem, atzīmējot katrai koncentrācijai piemērotāku krāsas intensitāti.

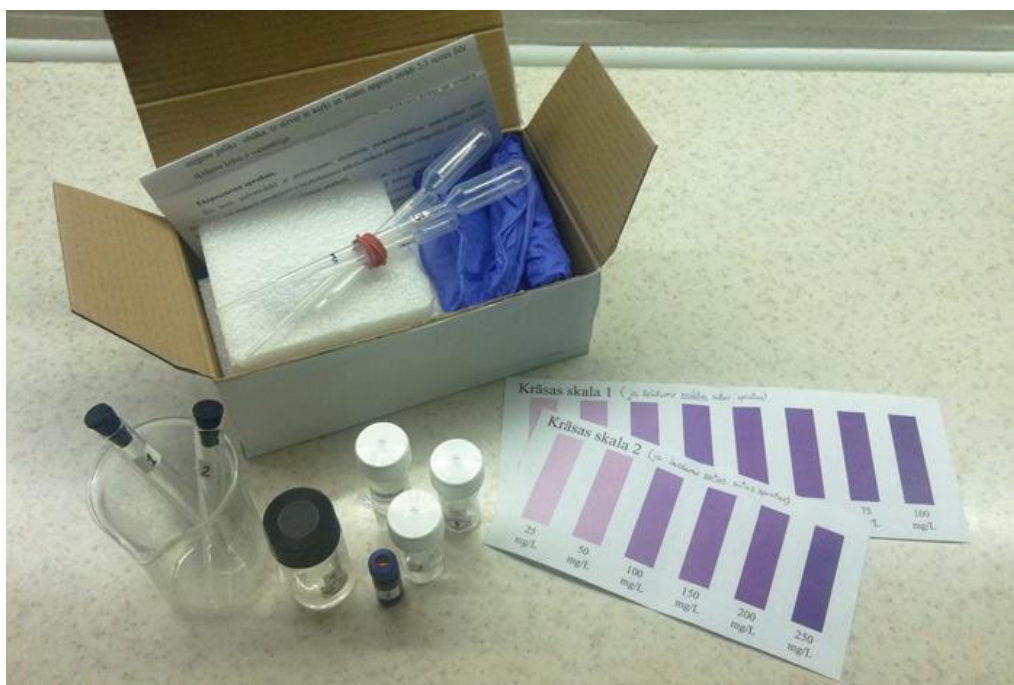


3.13. att. Krāsas skala metanola puskvantitatīvai noteikšanai augu destilātos



3.14. att. Krāsas skala metanola puskvantitatīvai noteikšanai alkoholiskos destilātos

Krāsas skalas toņi var nedaudz atšķirties uz datora vai projektora, bet izprintēta skala pilnībā atbilst šķīdumu tonim.



3.15. att. Eksprestesta komplekts

Eksprestesta apraksts.

Šis tests galvenokārt ir pielietojams metanola puskvantitatīvai noteikšanai augu hidrolātos vai cukuru nesaturošos bezkrāsainos alkoholiskos destilātos (degvīns, džins u.tml.). Viens komplekts ir paredzēts 2 paraugu analīzei.

Eksprestesta komplektā ir 4 pudelītes ar reaģentiem, 5 polietilēna pipetes, 2 mēģenes (ar korķiem), vārglāze, pudelīte ar dejonizētu ūdeni, 2 krāsas skalas un gumijas cimdi. Noteikšanai alkoholiskos destilātos papildus nepieciešams elektrisko plītiņu karsēšanai.

Reaģents 1. Tumšā 1,5 mL stikla pudelīte ar 0,5 mL 0,1M kālija permanganātu 0,5M sērskābes šķīdumā. Piemērots metanola oksidēšanai līdz formaldehīdam. Brīdinājumi: kodīgs.

Reaģents 2. 7 mL plastmasas pudelīte ar 0,15M nātrija hidrogēnsulfīta šķīdumu. Piemērots kālija permanganāta pārpalikuma atkrāsošanai.

Reaģents 3. 7 mL plastmasas pudelīte ar 0,0080 g hromotropskābes dinātrija sāls dihidrāta sajaukta ar ~0,0140 g nātrija sulfīta. Piemērots krāsaina hromotropskābes un formaldehīda kompleksa veidošanai. Brīdinājumi: kaitīgs.

Reaģents 4. 20 mL stikla pudelīte ar 4 mL koncentrētas sērskābes. Piemērots oksidēšanai un skābas vides nodrošināšanai. Brīdinājumi: kodīgs.

Pipetes. 1 mL (2 gab.), 0,5mL (3 gab.)

Mēģenes. 5 mL mēģenes ar korķiem (2 gab.).

Vārglāze. Mēģeņu novietošanai. Mēģeņu sildīšanai ūdens vannā.

Dejonizēts ūdens. Reaģenta 3 šķīdināšanai, parauga atšķaidīšanai (ja nepieciešams).

Krāsas skala 1. Rezultātu nolasišanai metanola saturošos šķīdumos.

Krāsas skala 2. Rezultātu nolasišanai metanola un citu spirtu saturošos šķīdumos.

Visi reaģenti, izņemot hromotropskābi, var būt uzglabāti hermētiskos trauciņos istabas temperatūrā ilgstošu laiku (līdz 12 mēnešiem) būtiski nemainot savu koncentrāciju. Taču hromotropskābes šķīdums var būt uzglabāts ne ilgāk par 7 dienām, tāpēc eksprestesta komplektā hromotropskābe bija iekļauta iepriekš nosvērtā hromotropskābes dinātrija sāls dihidrāta pulvera veida, sajaukta kopā ar nātrija sulfātu.

Lai nosvērt tik mazu reaģenta daudzumu, vispirms uz analītiskiem svāriem nosvēra ~0,0140 g nātrija sulfāta un tad pudelītes saturam pielika klāt 0,0080 g hromotropskābes dinātrija sāls dihidrāta. Nātrija sulfāts noteikšanai netraucē.

Darba gaita. Noteikšanu veic gumijas cimdos. Katram reaģentam izmanto savu pipeti. Viena parauga analīze tiek veikta 2 mēģenēs paralēli, lai minimizēt mērījuma kļūdas iespēju.

Mēģeni ievieto vārglāzē un ar 1 mL pipeti pārnes tajā 0,5 mL parauga. Ja paraugs satur etanolu, to atšķaida līdz etanola saturs ir 5% (vai zemāks).

1. Ar *pipeti 1* pieliek 2 pilienus *Reaģenta 1* aizver ar korķi un sakrāta. Šķīdumu atstāj uz 5 minūtēm.
2. Ar *pipeti 2* pieliek 1 pilienus *Reaģenta 2* un sakrāta. Ja šķīdums nav palicis dzidrs, pieliek vēl 1 pilienus *Reaģenta 2* un atkārto. *Reaģenta 2* pieliek pēc iespējas mazāk, bet šķīdumam beigās ir jābūt dzidram un bezkrāsainam.
3. Uzmanīgi atver *Reaģenta 3* pudelīti un ar *pipeti 3* pievieno 0,4 mL (iesūc līdz melnai atzīmei uz pipetes) dejonizēta ūdens no komplekta. Pudelīti aizver un intensīvi krāta

15 sekundes. Ar 0,5 mL pipeti 2 pilienus izšķīdināta *Reāģenta 3* piepilina mēģenē un sakrāta.

4. *Uzmanīgi! Kodīga viela, mēģenes saturs sakarst!* Ar pipeti 4 iemēra 1 mL *Reāģenta 4* un uzmanīgi piepilina mēģenē ar ātrumu ~1 piliens sekundē. Kad mēģene paliks vēsāka, to aizver ar korķi un lēnām apgriez otrādi 2-3 reizes līdz šķīduma krāsa ir vienmērīga.

Ja paraugs nesatur citus spirtus: Pēc 5 minūtēm novēro šķīduma krāsu un nosaka metanola koncentrāciju pēc krāsas skalas 1.

Ja paraugs satur citus spirtus: vārglāzē ar mēģeni pielej ~60 mL ūdens, novieto uz elektriskā plītiņa (vai novieto katlā, pielejot ~3-3,5 cm ūdens, skaitot no apakšas) un karsē 20 minūtes pie 60-70°C. Tad novēro šķīduma krāsu un nosaka metanola koncentrāciju pēc krāsas skalas 2. Nolasīto no skalas vērtību reizina ar parauga atšķaidījumu. Lai pārskaitīt etanola saturu paraugā uz 1L 100% etanola, nolasītu no skalas vērtību reizina ar 20.

Ja mēģenes satura krāsa paliek rozīga, bet ir gaišāka par krāsas skalas 8 mg/L atzīmi, metanola masas daļa paraugā ir 0-8 mg/L. Ja šķīduma krāsa ir tumšāka par krāsas skalas 100 mg/L atzīmi, veic parauga atšķaidīšanu.

Eksprestesta priekšrocības un trūkumi. Hromotropskābes eksprestesta komplekta ar enzimatiska eksprestesta Alert for Methanol no firmas NEOGEN īpašību salīdzināšana bija apkopota tabulā 3.3. Neskatoties uz to, ka Alert for Methanol ir pielietojams tikai kvalitatīvai analīzei, tas ir vienīgais tests metanola noteikšanai ar ko varētu salīdzināt hromotropskābes eksprestesta komplektu, jo citu eksprestestu metanola analīzei “uz vietas” šobrīd nav.

3.3.tabula

Eksprestestu komplektu salīdzinājums

Parametrs	Alert for Methanol, NEOGEN	Hromotropskābes eksprestests
Analīzes laiks, min	10	15
Zemāka noteikšanas robeža, mg/L	0,03	8
Noteikšanas tips	Kvalitatīva	Kvantitatīva
Uzglabāšanas temperatūra, °C	2-4	20-25
Cena (uz 1 parauga analīzi), €	~12	~7,5
Kompakts, var paņemt līdzi	+	+
Traucējošie savienojumi, joni	Nav info	Cukuri, krāsainie savienojumi

Viena hromotropskābes testa komplekta cena (skaitot tikai materiālus un vielas) ir aptuveni 15 eiro, kas ir daudzkreiz lētāk par analīzi uz hromatogrāfa. Hromotropskābes eksprestesta komplekta paraugs ir paredzēts 2 analīzēm, bet palielinot reaģentu tilpumus, to var viegli pielāgot 10 paraugu analīzei.

Noteikšanai traucē šķīdumā esošie cukuri un krāsainie savienojumi, jo tie reaģē ar kālija permanganātu traucējot metanola oksidēšanai līdz formaldehīdam, bet alkoholiskos un augu destilātos esošie savienojumi noteikšanai netraucē. Būtiskākais eksprestesta trūkums ir koncentrētas sērskābes izmantošana. Tāpēc ka koncentrēta sērskābe ir bīstama kodīga viela, tā izmantošana tiek apgrūtinātā ar papildus piesardzības noteikumiem un nevar būt izlaista brīvā tirdzniecībā. Eksprestests ir domāts maziem uzņēmumiem, kuri varētu izmantot to ražoto produktu drošības novērtēšanai.

Metanola noteikšana paraugos. Ar eksprestestu bija pārbaudīts metanola saturs 4 alkoholisko dzērienu paraugos, kuri iepieš bija analizēti ar hromotropskābes spektrofotometrisko metodi [73]. Rezultāts bija nolasīts ar izveidotas krāsas skalas palīdzību un apkopots tabulā 3.4.

3.4.tabula

Metanola saturs paraugos, analizētos uz metanola saturu ar hromotropskābes test komplektu

Paraugš	γ_{MetOH} mēģenē, pēc testa komplekta, mg/L	γ_{MetOH} mēģenē pēc hromotr,sk, metodes[73], mg/L
Degvīns 1	0	0
Degvīns 1 + metanola piedeva	50	49,4
Degvīns 2	0	0
Degvīns 2 + metanola piedeva	50	48,0
Džins	0	0
Džins + metanola piedeva	50	48,5
Degvīns "no rokām"	25-50	31,1
Degvīns "no rokām" + metanola piedeva	75	79,9

Iegūtie ar testkomplektu rezultāti atbilst tiem, kas bija iegūti ar hromotropskābes spektrofotometrisko metodi [73], kas pierada testa komplekta piemērotību analīzei.

SECINĀJUMI

1. Precīzāko un drošāko rezultātu metanola noteikšanā iespējams iegūt, lietojot hromotropskābes metodi sērskābes vidē.
2. Spektrofotometrisko noteikšanu ar p-nitroanilīnu nevar izmantot turpmākam darbam, sliktas atkārtotamības dēļ.
3. Metanolu nosakot fosforskābes vidē, reakcijas jutība ir zemāka un iegūtais krāsojums ir nepietiekami intensīvs, lai to varētu izmantot vizuālā nolasīšanā.
4. Sērskābes aizvietošana ar mazāk agresīvo sulfamīnskābi un nātrija hidrogēnsulfātu nedeva pozitīvu rezultātu.
5. Formaldehīda noteikšanas „zaļo metodi” ar magnija sulfātu atkārtot neizdevās.
6. Izveidots eksprestests metanola puskvantitatīvai noteikšanai alkoholiskos destilātos, kas balstīts uz modificētu hromotropskābes metodi sērskābes vidē.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

1. PubChem, Methyl Alcohol. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/methanol> (skatīts 19.11.2018)
2. HimTrade, Metilspirts. <http://www.himtrade.ru/product-2590/methanol.htm> (skatīts 19.11.2018)
3. U.S. National Library of Medicine TOXNET, Methanol. <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbs+hsdb:@term+@rn+@rel+67-56-1> (skatīts 19.11.2018)
4. Danish Ministry of Environment, Survey of methanol <https://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2013/04/978-87-93026-01-8.pdf> (skatīts 19.11.2018)
5. Deutschmann, O., Knözinger, H., Kochloefl, K., & Turek, T. Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts, 3. Industrial Applications. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. **2011**, 551-556.
6. Liu, X.-M., Lu, G. Q., Yan, Z.-F., & Beltramini, J. Recent Advances in Catalysts for Methanol Synthesis via Hydrogenation of CO and CO₂. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42(25), 6518–6530.
7. Lawton, T. J., & Rosenzweig, A. C. Biocatalysts for methane conversion: big progress on breaking a small substrate. *Curr Opin Chem Biol.* **2006**, 35, 142–149.
8. ХиМиК, Метиловый спирт. <http://www.xumuk.ru/organika/77.html> (skatīts 19.11.2018)
9. Methanol institute, Methanol industry. <https://www.methanol.org/the-methanol-industry/> (skatīts 20.11.2018)
10. UMEZAWA, S., TAKAHASHI, Y., USUI, T., & TSUCHIYA, T. Total synthesis of streptomycin. *J. Antibiot.* **1974**. 27(12), 997–999.
11. Нефтегазовое дело, сетевое издание <http://ogbus.ru/> (skatīts 20.11.2018)
12. Lindinger, W., Taucher, J., Jordan, A., Hansel, A., & Vogel, W. Endogenous Production of Methanol after the Consumption of Fruit. *Alcohol.: Clin. Exp. Res.* **1997**. 21(5), 939–943.
13. IPCS, Methanol <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc196.htm#SectionNumber:1.2> (skatīts 20.01.2019)
14. World Health Organization. *IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risks to humans. Alcohol Drinking*. IARC, Lyon, 1988; Vol. 44, pp 89.
15. Г.И. Фертман, М.С. Шульман. *Физико-химические основы производства спирта*. Пищепромиздат: Москва, 1960; pp 258.
16. Dorokhov, Y. L., Sheshukova, E. V., & Komarova, T. V. Methanol in Plant Life. *Front. Plant Sci.* **2018**, 9, 1-6.
17. Delfi. Augu hidrolāti – kam tie der un kā tu vari tos izmantot? https://www.delfi.lv/orakuls/biblioteka/49077361_augu-hidrolati-kam-tie-der-un-ka-tu-vari-tos-izmantot (skatīts 14.03.2019)
18. Yousefi M., Afshari R. Measurement of Methanol Contents in Most Commonly Used Herbal Distillates in Mashhad. *APJMT.* **2014**. 9, 5-5.
19. Cade, SIA. <http://www.cade.lv/> (skatīts 05.01.2019)

20. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, TOXICOLOGICAL REVIEW OF METHANOL.
https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/iris_documents/documents/toxreviews/0305tr.pdf
(skatīts 21.11.2018)
21. MIDI, MSDS for Methanol http://midi-inc.com/pdf/MSDS_CH3OH_Wash.pdf
(skatīts 21.11.2018)
22. Malcolm Pirnie, Inc. EVALUATION OF THE FATE AND TRANSPORT OF METHANOL IN THE ENVIRONMENT. Research, prepared for American Methanol Institute. 1999.
23. The Chemical Company, Methanol. <https://thechemco.com/chemical/methanol/>
(skatīts 22.11.2018)
24. emDocs, The Unhappy Drunk: Toxic Alcohols. <http://www.emdocs.net/the-unhappy-drunk-toxic-alcohols/> (skatīts 22.11.2018)
25. О. П. Козычева, М. Л. Лебедев, А. И. Филяков, С. В. Гребенников, Т. В. Милехина, Т. В. Шандыбаева, А. Ю. Шумбасов, В. М. Брюханов, Л. Ю. Яковлев. ОТРАВЛЕНИЯ МЕТАНОЛОМ: ДИАГНОСТИКА, ТЕРАПИЯ И ИСХОДЫ. Вестник Клинической больницы №51. **2012**, 27-32.
26. Roberts, D. M., Yates, C., Megarbane, B., Winchester, J. F., Maclaren, R., Gosselin, S., Nolin TD, Lavergne V, Hoffman RS, Ghannoum M. Recommendations for the Role of Extracorporeal Treatments in the Management of Acute Methanol Poisoning. *Crit. Care Med.* **2015**, 43(2), 461–472.
27. ФПТЛ, Отравление метиловым спиртом.
<http://www.fptl.ru/otravlenija/metanol.html> (skatīts 24.11.2018)
28. Moon, C.-S. Estimations of the lethal and exposure doses for representative methanol symptoms in humans. *Ann Occup Environ Med.* **2017**, 29(1), 1-6.
29. Chan, A., & Chan, T. Methanol as an Unlisted Ingredient in Supposedly Alcohol-Based Hand Rub Can Pose Serious Health Risk. *Int. J. Environ. Res. Public Health.* **2018**. 15(7), 1440.
30. *Ķīmisko vielu aroda ekspozīcijas robežvērtības (AER) darba vides gaisā*. MK noteikumi Nr.325, 15.05.2007., Rīga: Ministru kabinets.
31. *Pārtikas piedevu identitāte un tīrības kritēriji*. MK noteikumi Nr.146, 16.02.2010., Rīga: Ministru kabinets.
32. *Obligātās nekaitīguma prasības pārtikai, kuras ražošanā izmanto ekstrahējošus šķīdinātājus*. MK noteikumi Nr.369, 17.05.2011., Rīga: Ministru kabinets.
33. *Obligātās nekaitīguma prasības spirtam un alkoholiskajiem dzērieniem un prasības alkoholisko dzērienu marķējumam*. MK noteikumi Nr.101, 16.03.2001., Rīga: Ministru kabinets.
34. *Dokuments 32018R0589. KOMISIJAS REGULA (ES) 2018/589*, 18.04.2018.
35. *Noteikumi par biodegvielas kvalitātes prasībām, atbilstības novērtēšanu, tirgus uzraudzību un patērētāju informēšanas kārtību*. MK noteikumi Nr.649, 25.06.2009., Rīga: Ministru kabinets.
36. *Kvalitātes prasības svīnu nesaturošam benzīnam*. MK noteikumi Nr.332, 26.09.2000., Rīga: Ministru kabinets.
37. Veselības Inspekcija, Veselības inspekcija aicina patērētājus pievērst uzmanību automašīnu vārstiklu mazgāšanas līdzekļu marķējumam un iepakojumam.
<http://www.vi.gov.lv/lv/kimija-un-kosmetika/tas-tev-jazina/veselibas-inspekcija-bridina/automasinu-vejstiklu> (skatīts 25.11.2018)

38. РОСПОТРЕБНАДЗОР, Товары бытовой химии. http://22.rospotrebnadzor.ru/491/-/asset_publisher/n55G/content/%D1%82%D0%BE%D0%B2%D0%B0%D1%80%D1%8B-%D0%B1%D1%8B%D1%82%D0%BE%D0%B2%D0%BE%D0%B8-%D1%85%D0%B8%D0%BC%D0%B8%D0%B8;jsessionid=D4AF291D9DFE9E209F8CE8CA773DAD73?redirect=http%3A%2F%2F22.rospotrebnadzor.ru%2F491%3Bjsessionid%3DD4AF291D9DFE9E209F8CE8CA773DAD73%3Fp_id%3D101_INSTANCE_n55G%26p_p_lifecycle%3D0%26p_p_state%3Dnormal%26p_p_mode%3Dview%26p_p_col_id%3Dcolumn-1%26p_p_col_count%3D1 (skatīts 25.11.2018)
39. РОСПОТРЕБНАДЗОР, О выборе безопасной стеклоомывающей жидкости http://www.rospotrebnadzor.ru/about/info/news/news_details.php?ELEMENT_ID=7353 (skatīts 26.11.2018)
40. El Pais, Salvadorā 122 cilvēki nomira pēc falsificēta brendija lietošanas https://elpais.com/diario/2000/10/13/sociedad/971388002_850215.html (skatīts 27.11.2018)
41. Tass, Массовые отравления суррогатным алкоголем в России. <https://tass.ru/info/3886567> (skatīts 27.11.2018)
42. China Daily, Nine die in wine poison case, 12 arrested http://www.chinadaily.com.cn/english/doc/2004-05/17/content_331237.htm (skatīts 27.11.2018)
43. English people CN, 49 Cambodians die, 318 hospitalized by home-made rice wine <http://en.people.cn/90777/7729449.html> (skatīts 27.11.2018)
44. Dziennik.pl Pirmie metanola saindēšanās gadījumi Slovākijā <https://wiadomosci.dziennik.pl/swiat/artykuly/404352,osiem-osob-trafilo-do-szpitala-na-slowacji-po-wypiciu-sliwowicy-z-czech.html> (skatīts 27.11.2018)
45. Haber24, Stambulā gāja bojā 32 cilvēki. <https://web.archive.org/web/20151208002233/http://www.haber24.com/istanbul-da-sahte-ickiden-1-ayda-toplam-32-kisi-oldu-istanbul-da-13-bin-sise-sahte-icki-imha-edildi-1-supheli-yakalandi-haberi-109301> (skatīts 28.11.2018)
46. LENTA, Число умерших от отравления «Боярышником» в Иркутске выросло до 78. <https://lenta.ru/news/2017/01/09/irkutsk/> (skatīts 28.11.2018)
47. FMT News, 4 more die of methanol poisoning in Selangor, KL. <https://www.freemalaysiatoday.com/category/nation/2018/09/26/4-more-die-of-methanol-poisoning-in-selangor-kl/> (skatīts 28.11.2018)
48. Zhang G., Crews K., Wiseman H., Bates N., Hovda E.K., Archer J., Dargan P. Application to Include Fomepizole on the WHO Model List of Essential Medicines, 2012.
49. Delfi, Par astoņu personu nonāvēšanu ar metanolu Jelgavā aizturētie nav apcietinājumā. <https://www.delfi.lv/news/national/criminal/par-astonu-personu-nonavesanu-ar-metanolu-jelgava-aizturetie-nav-apcietinajuma.d?id=44215385> (skatīts 28.11.2018)
50. Neutrium, Specific energy and energy density of fuels. <https://neutrium.net/properties/specific-energy-and-energy-density-of-fuels/> (skatīts 30.11.2018)
51. Global petrol prices. https://www.globalpetrolprices.com/gasoline_prices/ (skatīts 31.11.2018)
52. Methanex. Methanex posts regional contract methanol prices for North America, Europe and Asia. <https://www.methanex.com/our-business/pricing> (skatīts 02.12.2018)

53. Золотов Ю.; Иванов В.; Амелин В. *Химические тест – методы анализа*; Едиториал УРСС: Москва, 2002; pp 7 - 17.
54. Boos, R. N. Quantitative Colorimetric Microdetermination of Methanol with Chromotropic Acid Reagent. *Anal Chem.* **1948**, 20(10), 964–965.
55. Upadhyay, S., Gupta, V. K. Reagent system for the spectrophotometric determination of methanol in environmental and biological samples. *Analyst.* **1984**, 109(11), 1427.
56. *ISO Standarts*. Determination of methanol content (methanol contents between 0,10 and 1,50 % (V/V)) – Visual colorimetric method. ISO 1388-8, 1981, ISO Standarts, 6 lpp.
57. Anthon, G. E., & Barrett, D. M. Comparison of Three Colorimetric Reagents in the Determination of Methanol with Alcohol Oxidase. Application to the Assay of Pectin Methylesterase. *J. Agric. Food Chem.* **2004**, 52(12), 3749–3753.
58. Зайцева Д. Ю., Зайцев М. Г., Мингалимов М. Р. Биосенсор на основе алкогольоксидазы из метилотрофных дрожжей HANSENA POLYMORPHA NCYC 495 LN для определения метилового и этилового спиртов. *Известия ТулГУ.* **2016**, 64-74.
59. Kuo C., Wen Y., Huang C., Wu H., Wu S. A Removable Derivatization HPLC for Analysis of Methanol in Chinese Liquor Medicine. *J Food Drug Anal.* **2001**, 101-106.
60. Spectroscopy, Determination of Low Concentration Methanol in Alcohol by an Affordable High Sensitivity Raman Instrument.
<http://www.spectroscopyonline.com/determination-low-concentration-methanol-alcohol-affordable-high-sensitivity-raman-instrument-8> (skatīts 15.12.2018)
61. Food Safety and Standards Authority of India. Manual of methods of analysis of foods food: alcoholic beverages. 2015.
62. *Abcam. Methanol Assay Kit (ab241033)*. https://www.abcam.com/methanol-assay-kit-ab241033.html?gclid=Cj0KCQjw2v7mBRClARIsAAiw349DD1ODf_yJd3QQkIgSyxxQPCcQJBK8UHHTcBlaOr6M4AW1IonNswUaAh7oEALw_wcB (skatīts 20.12.2018)
63. NEOGEN, Alert for Methanol. <https://foodsafety.neogen.com/uk/alert-methanol> (skatīts 20.12.2018)
64. Ranny, M. The determination of methanol by oxidation to formaldehyde and polarographic reduction. *Analyst.* **1965**, 90(1076), 664.
65. Igarashi S. Effect of Alcohols on Oxidation of Methanol with Potassium Permanganate. *Nippon Kagaku Kaishi.* **1982**, (9), 1571–1573.
66. Igarashi S. Improved method on the determination of methanol using chromotropic acid. *Bunseki Kagaku.* **1973**, 22(4), 444–446.
67. Jendral, J. A., Monakhova, Y. B., & Lachenmeier, D. W. *Formaldehyde in Alcoholic Beverages: Large Chemical Survey Using Purpald Screening Followed by Chromotropic Acid Spectrophotometry with Multivariate Curve Resolution*. *INT J ANAL CHEM.* **2011**, 1–11.
68. Maryam Nasouri Gazani, Shahab Shariati, Ali Rafizadeh. Using an Easy and Fast Modified Chemical Method for Detection of Methanol Content in Drinking Herbal Distillates. *JAPLR.* **2017**. 6(2), 1-6.
69. Gasparini, F., Weinert, P. L., Lima, L. S., Pezza, L., & Pezza, H. R. A simple and green analytical method for the determination of formaldehyde. *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**, 19(8), 1531–1537.
70. Gigante, A. C., Gotardo, M. A., Tognolli, J. O., Pezza, L., & Pezza, H. R. Spectrophotometric determination of formaldehyde with chromotropic acid in

- phosphoric acid medium assisted by microwave oven. *MICROCHEM J.* **2004**, 77(1), 47–51.
71. Fagnani, E. Chromotropic acid–formaldehyde reaction in strongly acidic media. The role of dissolved oxygen and replacement of concentrated sulphuric acid. *Talanta.* **2003**, 60(1), 171–176.
72. E-studijas, Spekrālaparāti un spektrālie mērījumi. Lekciju konspekts.
https://estudijas.lu.lv/pluginfile.php/266265/mod_resource/content/6/sp-aparati-konspekts.pdf (skatīts 24.12.2018)
73. International Organisation of Vine and Wine. *Compendium of International Methods of Wine and Must Analysis*. OIV, Paris, 2018; Vol.2, pp 325-327.
74. Skāju un bāzu pKa vērtības
https://www.chem.wisc.edu/areas/reich/pkatable/pKa_compilation-1-Williams.pdf
(skatīts 01.02.2019)
75. Common Organic Chemistry, nātrija hidrogēnsulfāts
http://www.commonorganicchemistry.com/Common_Reagents/Sodium_Bisulfate/Sodium_Bisulfate.htm (skatīts 01.02.2019)
76. Viļņa garuma-krāsas koda konvertors <https://academo.org/demos/wavelength-to-colour-relationship/> (skatīts 15.04.2019)

Bakalaura darbs „Metanola noteikšana ar eksprestestu metodi” izstrādāts LU Ķīmijas fakultātē Analītiskās ķīmijas katedrā.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autors: _____ Natalia Milekhina
(personiskais paraksts) (paraksta atšifrējums)

Rekomendēju/nerekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītājs docents, Dr. ķīm. Jānis Ģībietis: _____
(personiskais paraksts) (datums)

Recenzente lektore, maģ. Ķīm. Ruta Gigele: _____
(personiskais paraksts) (datums)

Darbs iesniegts Ķīmijas fakultātē: _____ (datums)

Dekāna pilnvarotā persona, metodiķe: _____ Vija Gutāne
(personiskais paraksts)

Darbs aizstāvēts bakalaura gala pārbaudījuma komisijas sēdē:

_____ protokols Nr. _____ (ieraksta sekretārs)
(datums) (protokola Nr.)

Komisijas sekretāre, lektore: _____
(personiskais paraksts) (paraksta atšifrējums)