

УДК 543.544:543.8

С. В. Черепица¹, С. С. Ветохин², Н. И. Заяц², О. В. Стасевич²¹Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета²Белорусский государственный технологический университет**СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ
ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ЛЕТУЧИХ МИКРОПРИМЕСЕЙ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ СМЕСЯХ**

В статье представлены результаты сравнительной оценки показателей точности определения девяти летучих микропримесей (ацетальдегид, метилацетат, этилацетат, метиловый, изопропиловый, пропиловый, изобутиловый, бутиловый, изоамиловый спирты) в этанолсодержащих смесях по двум газохроматографическим методикам – СТБ ГОСТ Р 51698-2001, ЕС 2870/2000 и разработанной методике с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта. Были проведены экспериментальные исследования в шести лабораториях, выполнена обработка их результатов по трем сравниваемым методикам и рассчитаны следующие показатели точности: стандартное отклонение повторяемости и воспроизводимости, а также неопределенность измерений. Полученные результаты свидетельствуют, что показатели точности разработанной методики определения токсичных микропримесей в этанолсодержащей продукции с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта находятся на уровне аналогичных показателей методики, установленной Регламентом Евросоюза ЕС 2870/2000 и значительно выше показателей точности результатов, полученных по СТБ ГОСТ Р 51698-2001, что подтверждает перспективность использования разработанной методики.

Ключевые слова: водно-этанольные смеси, этанол, газовая хроматография, ацетальдегид, этилацетат, метанол, пропан-1-ол, изобутиловый спирт, изоамиловый спирт, точность, повторяемость, воспроизводимость, неопределенность.

S. V. Charapitsa¹, S. S. Vetokhin², N. I. Zayats², O. V. Stasevich²¹Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University²Belarusian State Technological University**THE COMPARATIVE ANALYSIS OF THE ACCURACY
OF GAS CHROMATOGRAPHIC METHODS OF DETERMINATION
OF VOLATILE COMPONENTS IN WATER-ETHANOL MIXTURES**

Results of estimation of the precision for determination of volatile compounds (acetaldehyde, methyl acetate, ethyl acetate, methyl, isopropyl, propyl, isobutyl, butyl, isoamyl alcohols) in spirit products by gas chromatography in accordance with STB GOST R 51698-2001, EC 2870/2000 and the developed method using ethanol as an internal standard are presented in this article. The experimental research have been held at 6 laboratories, the accuracy measurements have been calculated from obtained experimental data: the standard deviation of repeatability and reproducibility, the uncertainty of the measurements. The obtained data of accuracy indicate that the developed method allows measurement accuracy as well as EC 2870/2000 method and higher than STB GOST R 51698-2001 method, because of it the confirmation of usage of developed method have been done.

Key words: water-ethanol mixtures, ethanol, gas chromatography, acetaldehyde, ethyl acetate, methanol, propan-1-ol, isobutyl alcohol, isoamyl alcohol, accuracy, repeatability, reproducibility, uncertainty.

Введение. Нормируемые в алкогольной продукции летучие токсичные микропримеси определяют газовой хроматографией методами внутреннего стандарта с использованием пентан-1-ола (ЕС 2870/2000) [1] и абсолютной калибровки (СТБ ГОСТ Р 51698-2001) [2].

Предложена методика (МВИ) прямого количественного определения следующих летучих компонентов: ацетальдегид (этаналь), метилацетат, этилацетат, метанол, спирт изопропиловый (2-пропанол), спирт пропиловый (1-пропанол), спирт изобутиловый (2-метил-1-пропа-

нол), спирт бутиловый (1-бутанол), спирт изоамиловый (3-метил-1-бутанол) в алкогольной и этанолсодержащей продукции [3, 4]. Данный метод позволяет получать значения концентраций летучих компонентов в размерности мг/л в пересчете на безводный этанол, в полном соответствии с техническим нормативным правовым актом на испытываемую продукцию.

Метод распространяется на водку и водку особую; спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья; спирт-сырец; винодельческую продукцию (вина, спиртные напитки из винного

(в том числе коньячного), виноградного, фруктового (плодового) и кальвадосного дистиллятов, винного, виноградного и фруктового (плодового) спиртов с объемной долей этилового спирта не менее 30%) и сырье для ее производства.

Особенность этого метода заключается в использовании с целью повышения точности измерений этанола в качестве внутреннего стандарта и исключает необходимость добавления какого-либо внутреннего стандарта в исследуемый спиртосодержащий образец.

Калибровка хроматографа состоит в определении относительных коэффициентов чувствительности (англ. Relative Response Factor – RRF) детектора на анализируемый i -й летучий компонент относительно этанола. В качестве образцов для калибровки могут быть использованы градуировочные смеси ГСО 8404 (РВ-1) или ГСО 8405 (РС-1) производства ВНИИПБТ, а также специально приготовленные смеси из чистых реактивов.

В случае использования этанола в качестве внутреннего стандарта величины коэффициентов $RRF_i^{\text{этанол}}$ i -го исследуемого компонента могут быть представлены в следующем виде:

$$RRF_i^{\text{этанол}} = \frac{A_i^{st}}{A_{\text{этанол}}^{st}} \cdot \frac{C_i^{st} \text{ (мг/л (AA))}}{\rho_{\text{этанол}} \text{ (мг/л (AA))}},$$

где A_i^{st} и $A_{\text{этанол}}^{st}$ – величины откликов, например, площадей под пиками соответственно i -го исследуемого компонента и этанола при измерении стандартной смеси; C_i^{st} (мг/л (AA)) – концентрация i -го исследуемого компонента, мг/л безводного спирта (AA); $\rho_{\text{этанол}}$ (мг/л (AA)) = 789 300 мг/л – плотность этанола.

Величина концентрации i -го исследуемого компонента при использовании этанола в качестве внутреннего стандарта определяется по формуле

$$C_i \text{ (мг/л (AA))} = RRF_i^{\text{этанол}} \cdot \frac{A_i}{A_{\text{этанол}}} \cdot \rho_{\text{этанол}} \text{ (мг/л (AA))},$$

где A_i и $A_{\text{этанол}}$ – величины площадей под пиками соответственно i -го исследуемого компонента и этанола при измерении испытуемого образца.

Основная часть. Цель работы состояла в сравнении показателей точности разработанной методики определения токсичных микропримесей в спиртосодержащей продукции с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта и двух действующих методик. Для этого были проведены экспериментальные исследования по определению токсичных микропримесей в специально приготовленных этанолсодержащих смесях (№ 1–5) с концентрациями приблизительно 6000, 500, 50, 10, 2 мг/л AA (безводного спирта). Смеси были приготовлены гравимет-

рическим методом путем добавления индивидуальных химических компонентов фирмы Sigma-Fluka-Aldrich (Берлин, Германия) в водно-этанольную смесь с объемным содержанием этанола 40%. Экспериментальные исследования были выполнены в шести профильных лабораториях, в том числе в лаборатории аналитических исследований Института ядерных проблем Белорусского государственного университета и в испытательной лаборатории БГТУ. В лабораториях проводили по два параллельных измерения каждого исследуемого образца. Результаты измерений были обработаны в соответствии с международным стандартом ИСО 5725-2 [5] по трем методам: по предложенному методу с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта (*EthasIS*), по методу внешнего стандарта (*ES*) согласно действующему государственному стандарту Республики Беларусь СТБ ГОСТ Р 51698-2001 и по традиционному методу внутреннего стандарта (*TradIS*) в соответствии с Регламентом Евросоюза ЕС 2870/2000.

По полученным данным были рассчитаны следующие показатели точности трех сравниваемых методов: среднее квадратическое отклонение (СКО) повторяемости, среднее квадратическое отклонение воспроизводимости и неопределенность измерений.

Дисперсию повторяемости – разброс параллельных результатов – для каждого j -го образца вычисляли по формуле

$$S_{rj}^2 = \frac{1}{2 \cdot p} \cdot \sum_{i=1}^p (y_{ij1} - y_{ij2})^2,$$

где p – количество лабораторий; y_{ij1} и y_{ij2} – результаты параллельных измерений.

СКО воспроизводимости учитывает разброс результатов по одному и тому же образцу, полученных в разных лабораториях, и находится по следующей формуле:

$$S_{Rj} = \sqrt{S_{rj}^2 + S_{Lj}^2},$$

где S_{Lj}^2 – межлабораторная дисперсия, рассчитанная по формуле

$$S_{Lj}^2 = \frac{1}{p-1} \cdot \sum_{i=1}^p (\bar{y}_{ij} - \bar{\bar{y}}_j)^2 - \frac{S_{rj}^2}{2},$$

где \bar{y}_{ij} – средние значения двух параллельных измерений, полученных в лабораториях; $\bar{\bar{y}}_j$ – среднее арифметическое результатов, полученных во всех лабораториях.

Оценка неопределенности была рассчитана эмпирическим методом с использованием полученных по экспериментальным данным показателей точности в соответствии с рекомендациями EUROLAB [6].

Таблица 1

Результаты испытаний образца № 5

Компонент	Концентрация		СКО повторяемости, %			СКО воспроизводимости, %			Расширенная неопределенность ($k = 2$), %		
	мг/л	мг/л АА	<i>EthasIS</i>	<i>TradIS</i>	<i>ES</i>	<i>EthasIS</i>	<i>TradIS</i>	<i>ES</i>	<i>EthasIS</i>	<i>TradIS</i>	<i>ES</i>
Ацетальдегид	1,6	3,9	2,4	2,2	11,1	3,4	3,9	14,8	6,9	7,8	29,6
Метилацетат	0,4	1,0	5,9	6,0	9,3	7,2	7,1	16,1	14,4	14,1	32,2
Этилацетат	0,4	1,1	3,6	3,3	12,4	5,0	5,2	15,7	10,0	10,4	31,3
Метанол	7,4	18,5	0,6	1,0	8,9	0,7	1,6	14,3	1,4	3,2	28,6
2-Пропанол	1,1	2,8	3,7	3,7	9,6	4,0	4,5	13,7	8,1	8,9	27,3
1-Пропанол	0,5	1,3	7,2	7,0	14,2	7,7	8,1	14,5	15,4	16,3	29,0
Изобутанол	0,6	1,4	7,5	7,5	12,8	7,3	8,1	18,3	14,5	16,2	36,6
<i>n</i> -Бутанол	0,7	1,7	8,2	8,2	9,3	9,5	9,9	12,6	19,0	19,7	25,2
Изоамилол	0,8	1,9	5,4	5,1	12,0	5,3	5,5	13,7	10,5	11,0	27,3

Таблица 2

Результаты испытаний образца № 1

Компонент	Концентрация		СКО повторяемости, %			СКО воспроизводимости, %			Расширенная неопределенность ($k = 2$), %		
	мг/л	мг/л АА	<i>EthasIS</i>	<i>TradIS</i>	<i>ES</i>	<i>EthasIS</i>	<i>TradIS</i>	<i>ES</i>	<i>EthasIS</i>	<i>TradIS</i>	<i>ES</i>
Ацетальдегид	1734	4336	0,8	2,6	8,0	4,2	6,8	16,7	8,3	13,7	33,5
Метилацетат	2213	5533	0,7	1,5	7,0	3,0	4,9	14,2	6,0	9,9	28,4
Этилацетат	2725	6813	1,1	1,9	7,3	1,7	3,3	13,1	3,4	6,6	26,2
Метанол	2296	5741	0,2	2,0	7,4	1,5	3,9	13,9	3,1	7,9	27,9
2-Пропанол	2310	5774	0,2	1,9	7,3	1,0	3,7	13,9	2,1	7,3	27,8
1-Пропанол	2404	6010	0,1	2,0	7,4	2,2	4,5	14,2	4,3	9,0	28,5
Изобутанол	2486	6214	0,2	2,0	7,4	2,9	5,1	14,4	5,9	10,2	28,8
<i>n</i> -Бутанол	2398	5996	0,0	2,1	7,5	2,2	4,5	14,2	4,3	9,0	28,4
Изоамилол	2497	6244	0,0	2,0	7,5	2,5	4,8	14,3	5,1	9,5	28,6

Расширенная неопределенность равна:

$$U = 2 \cdot S_{Rj}$$

В табл. 1, 2 представлены результаты определения токсичных микропримесей в образцах № 5 и 1 с минимальной и максимальной концентрацией токсичных микропримесей соответственно.

Как видно из приведенных данных, показатели точности разработанной методики по определению токсичных микропримесей находятся на уровне аналогичных показателей методики, установленной Регламентом Евросоюза ЕС 2870/2000, и значительно выше показателей точности результатов, полученных по СТБ ГОСТ Р 51698-2001. Так, значения расширенной неопределенности ($k = 2$, $P = 0,95$) при определении токсичных микропримесей с низкими концентрациями (табл. 1) по разработанной методике и ЕС 2870/2000 приблизи-

тельно равны и составляют от 3 до 19% для различных микропримесей; при определении по СТБ ГОСТ Р 51698-2001 – от 27 до 32%. При определении концентраций порядка 6000 мг/л АА расширенная неопределенность по разработанной МВИ составляет от 3 до 8%, по ЕС 2870/2000 – от 8 до 14%, а по СТБ ГОСТ Р 51698-2001 – от 26 до 33%. Аналогичная тенденция сохраняется и для концентраций 500, 50, 10 мг/л АА (безводного спирта).

Закключение. Таким образом, сравнительная оценка показателей точности трех газохроматографических методик определения токсичных микропримесей в этанолсодержащей продукции показала, что предложенная методика с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта позволяет получать результаты с высокими показателями точности, что указывает на перспективность ее применения для контроля спиртосодержащей продукции.

Литература

1. Community reference methods for the analysis of spirits drinks: Commission Regulation (EC) 2870/2000 // Official Journal of the European Communities. 2000. L 333. P. 20–46.
2. Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей: СТБ ГОСТ Р 51698-2001. Введ. 01.11.2002. Минск: БелГИСС, 2001. 36 с.

3. Direct Determination of Volatile Compounds in Spirit Drinks by Gas Chromatography / S. V. Charapitsa [et al.] // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2013. Vol. 61. P. 2950–2956.

4. Черепица С. В. Использование этанола в качестве внутреннего стандарта при количественном определении содержания токсичных микропримесей в алкогольной продукции // *Доклады НАН Беларуси*. 2012. Т. 56, № 1. С. 65–70.

5. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Ч. 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений: СТБ ИСО 5725-1-2002. Введ. 01.07.2003. Минск: БелГИСС, 2003. 25 с.

6. Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation: EUROLAB Technical Report 1/2007. Paris: EUROLAB Technical Secretariat, 2007. 62 p.

References

1. Commission Regulation (EC) 2870/2000. Community reference methods for the analysis of spirits drinks. *Official Journal of the European Communities*, 2000, L 333, pp. 20–46.

2. STB GOST R 51698-2001. Vodka and ethanol from food material. Gas chromatographic express method of determination of toxic impurities. Minsk, BelGISS Publ., 2001. 36 p. (In Russian).

3. Charapitsa S. V., Kavalenka A. N., Kulevich N. V., Makoed N. M., Mazanik A. L., Sytova S. N., Zayats N. I., Kotov Yu. N. Direct Determination of Volatile Compounds in Spirit Drinks by Gas Chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, vol. 61, pp. 2950–2956.

4. Charapitsa S. V. The usage of ethanol as internal standard at quantitative determination of toxic microimpurities in alcoholic production. *Doklady NAN Belarusi* [Reports of NAS of Belarus], 2012, vol. 56, no. 1, pp. 65–70 (In Russian).

5. STB ISO 5725-1-2002. Accuracy (trueness and precision) of methods and results of measurements. Part 2. The main method of determination of repeatability and reproducibility of standard method of measurements. Minsk, BelGISS Publ., 2003. 25 p. (In Russian).

6. EUROLAB Technical Report 1/2007. Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation. Paris, EUROLAB Technical Secretariat, 2007. 62 p.

Информация об авторах

Черепица Сергей Вячеславович – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории аналитических исследований. Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета (220030, г. Минск, ул. Бобруйская, 11, Республика Беларусь). E-mail: chere@inp.bsu.by

Ветохин Сергей Сергеевич – кандидат физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой физико-химических методов сертификации продукции. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: serega49@mail.ru

Заяц Наталия Ивановна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры физико-химических методов сертификации продукции. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: zajatsni@belstu.by

Стасевич Ольга Викторовна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры физико-химических методов сертификации продукции. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: stasevich@belstu.by

Information about the authors

Charapitsa Siarhei Vyacheslavovich – PhD (Physics and Mathematics), Leading Researcher, the Laboratory of Analytical Research. Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University (11, Bobruyskaya str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chere@inp.bsu.by

Vetokhin Siarhei Sergeevich – PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor, Head of the Department of Physical-Chemical Methods of Products Certification. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: serega49@mail.ru

Zayats Natalia Ivanovna – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Physical-Chemical Methods of Products Certification. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zajatsni@belstu.by

Stasevich Ol'ga Viktorovna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Physical-Chemical Methods of Products Certification. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: stasevich@belstu.by

Поступила 12.11.2018