

УДК 543.544.45

**С. В. Черепица¹, С. Н. Сытова¹, А. Л. Корбан¹,
Н. И. Заяц², О. В. Стасевич², С. С. Ветохин²**

¹Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета

²Белорусский государственный технологический университет

**ОЦЕНКА МЕТОДИКИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОКСИЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ
В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ СМЕСЯХ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ЭТАНОЛА
В КАЧЕСТВЕ ВНУТРЕННЕГО СТАНДАРТА**

В данной работе была проведена сравнительная оценка правильности новой альтернативной методики количественного определения токсичных летучих компонентов в водно-этанольных смесях по сравнению с действующей методикой, изложенной в регламенте Еврокомиссии EC2870/2000. Экспериментальные исследования были проведены при использовании метода газовой хроматографии в лабораториях Института ядерных проблем Белорусского государственного университета (Республика Беларусь), Университета Ровира и Вирхилий (Испания). Количественный анализ содержания ацетальдегида, этилацетата, метилового, пропилового, изобутилового, изоамилового спиртов в модельных водно-этанольных смесях проводили в соответствии с новой альтернативной методикой, при этом в качестве внутреннего стандарта был использован этанол, присутствующий в смеси. Результаты сравнивали с результатами экспериментальных данных, полученных в соответствии с действующей методикой. Обработку результатов осуществляли согласно требованиям ИСО 5725. В результате было выявлено, что точность предлагаемой методики не уступает по показателям правильности действующей методике, поэтому она может быть применима для количественного определения летучих токсичных компонентов в водно-этанольных смесях.

Ключевые слова: водно-этанольные смеси, этанол, пентан-1-ол, октан-2-ол, газовая хроматография, правильность, смещение, метод внутреннего стандарта, ацетальдегид, этилацетат, метанол, пропан-1-ол, изобутиловый спирт, изоамиловый спирт.

**S. V. Charapitsa¹, S. N. Sytova¹, A. L. Korban¹,
N. I. Zajats², O. V. Stasevich², S. S. Vetokhin²**

¹Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University

²Belarusian State Technological University

**THE ESTIMATION OF THE METHOD OF GAS CHROMATOGRAPHY
DETERMINATION OF TOXIC COMPONENTS IN WATER-ETHANOL
MIXTURES BY WITH ETHANOL AS INTERNAL STANDARD**

The accuracy estimation of a new method of qualitative determination of toxic volatile components in water-ethanol mixtures in comparison with the valid method in accordance with the Commission Regulation EC2 870/2000 has been carried out in this work. The experimental researches have been done at the laboratories of Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University (Republic of Belarus) and University Rovira and Virgili (Spain) by gas chromatography. The qualitative amounts of acetaldehyde, ethyl acetate, methanol, propan-1-ol, isobutyl alcohol, isoamyl alcohol in model water-ethanol mixtures have been estimated by the new alternative method using the presenting in the mixture ethanol as internal standard. The results have been compared with the results, which had been received in accordance with the valid method. The calculations have been done in accordance with the standard ISO 5725. As a result it has been found out that the accuracy of the new alternative method is equal to accuracy of the valid method. Consequently, this method could be used for finding out the qualitative amounts of toxic volatile components in water-ethanol mixtures.

Key words: water-ethanol mixture, ethanol, pentan-1-ol, octan-2-ol, gas chromatography, accuracy, bias, internal standard, acetaldehyde, ethyl acetate, methanol, propan-1-ol, isobutyl alcohol, isoamyl alcohol.

Введение. Как известно, содержание токсичных летучих компонентов в спиртосодержащей продукции строго контролируется и не

должно превышать нормируемых значений. В соответствии с регламентом Еврокомиссии EC2870/2000 [1], официальными методами

Международной ассоциации аналитических сообществ AOAC (Association of Official Analytical Chemists), Международной организации виноделов OIV (International Organisation of Vine and Wine), определение токсичных микропримесей в водно-этанольной алкогольной продукции осуществляется газохроматографическим методом. Расчет количественного содержания исследуемых компонентов осуществляют методом внутреннего стандарта (ВС), которым чаще всего служит пентанол-1. Представление измеренных концентраций исследуемых токсичных компонентов осуществляют в миллиграммах на литр безводного этанола (Absolute Alcohol – АА) (мг/лАА), а значит, необходимо выполнение дополнительной процедуры измерения объемного содержания этанола в испытуемом образце, что увеличивает продолжительность проводимых испытаний.

Для увеличения скорости проведения испытаний, снижения затрат на приобретение внутреннего стандарта пентанола-1 была предложена альтернативная методика определения количественного содержания микропримесей при использовании уже присутствующего в водно-этанольной смеси этанола в качестве внутреннего стандарта.

Основная часть. Целью данной работы является оценка правильности альтернативной методики количественного определения токсичных микропримесей в водно-этанольных смесях газохроматографическим методом при использовании этанола в качестве внутреннего стандарта по отношению к стандартной методике, предписанной регламентом [1].

Экспериментальные исследования проводились в лабораториях Института ядерных проблем Белорусского государственного университета (Республика Беларусь), Университета Ровира и Вирхилий (Испания) и были организованы в соответствии с требованиями, установленными регламентом Еврокомиссии ЕС 2 870/2000 [1]. В каждой лаборатории объектом исследования являлись три модельные водно-этанольные смеси, приготовленные весовым методом, содержащие ацетальдегид (1), этилацетат (2), метиловый (3), пропиловый (4), изобутиловый (5), изоамиловый (6) спирты в известных концентрациях [1], соответствующих диапазону действия методик. Для приготовления модельных смесей использовались стандартные вещества, приобретенные у компаний Sigma-Aldrich, Fluka (Берлин, Германия). Также был приготовлен стандартный раствор «С» с известным содержанием определяемых примесей для расчета калибровочного коэффициента

RFF. Экспериментальные исследования проводились в условиях повторяемости.

В ходе анализа в лаборатории Университета Ровира и Вирхилий (УРВ) использовали хроматограф газовый Agilent 6890 с пламенно-ионизационным детектором (ПИД), устройством автоматического ввода жидких проб (Autosampler 76983, Agilent Technologies, США) и колонкой MetaWax (60 м × 0,25 мм × 0,5 мкм) (Tekno Kroma, Испания). Подвижной фазой служил гелий. Параметры хроматографирования были следующими: температура испарителя – 250°C; температура детектора – 260°C; скорость потока – 0,5 мл/мин до 28 мин, 1,1 мл/мин после. Температурный режим колонки: температура 40°C в течение 5 мин, 40–100°C при скорости изменения температуры 7°C/мин в течение 15 мин, 100–140°C при скорости изменения температуры 3°C/мин в течение 4 мин, 140–200°C при скорости изменения температуры 2°C/мин в течение 4 мин. В качестве внутреннего стандарта вводили октан-2-ол. Идентификацию пиков осуществляли по времени удерживания, которое совпадало со временем удерживания стандартного соединения. Компоненты смеси выходили в следующей последовательности с временами удерживания: ацетальдегид (10,42 мин), этилацетат (13,77 мин), метанол (15,31 мин), этанол (16,77 мин), пропан-1-ол (19,55 мин), изобутиловый спирт (21,20 мин), 2-метилбутан-1-ол (26,97 мин), изоамиловый спирт (27,35 мин), гексан-1-ол (33,68 мин), этиллактат (34,14 мин), октан-2-ол (36,10), уксусная кислота (40,80 мин), 2-фенилэтан-1-ол (62,29 мин).

Анализ образцов в лаборатории Института ядерных проблем Белорусского государственного университета (ИЯП БГУ) выполнялся на газовом хроматографе «Кристалл-5000», оснащенном ПИД. В проведенных экспериментах была использована капиллярная колонка Rtx-Wax (60 м × 0,53 мм × 1 мкм). Температурная программа термостата колонки: начальная изотерма при +75°C (9 мин), линейное повышение температуры со скоростью 7°C/мин до +155°C с конечной изотермой при +155°C (2,6 мин). В качестве газа-носителя служил азот, скорость потока составляла 2,44 мл/мин. Температура инжектора была +160°C, температура детектора +200°C. Ввод исследуемого образца в инжектор осуществлялся как вручную, так и с помощью автоматического дозатора жидких проб ДАЖ-2М. В качестве внутреннего стандарта вводили пентан-1-ол. Компоненты смеси выходили в следующей последовательности с временами удерживания: ацетальдегид (5,82 мин), метилацетат (6,79 мин),

этилацетат (7,56 мин), метанол (7,70 мин), пропан-2-ол (8,14 мин), этанол (8,32), бутан-2-ол (10,74 мин), пропан-1-ол (11,29 мин), изобутиловый спирт (13,2 мин), бутан-1-ол (15,34 мин), изоамиловый спирт (17,88 мин), пентан-1-ол (19,61 мин).

Значения концентраций микропримесей в анализируемой модельной смеси рассчитывались в соответствии с действующей методикой, изложенной в регламенте Еврокомиссии ЕС2870/2000 по формулам (1)–(3):

$$C_i^{AA} = C_i \cdot \rho \cdot 100\% / K, \quad (1)$$

где C_i^{AA} – концентрация i -го компонента, мг/лАА; C_i – концентрация i -го компонента, мг/кг; ρ – плотность модельной смеси, кг/л; K – объемное содержание безводного этанола в модельной смеси, % об.

$$C_i = RRF \cdot C_{в.с} \cdot A_i / A_{в.с}, \quad (2)$$

где RRF – калибровочный коэффициент; $C_{в.с}$ – концентрация внутреннего стандарта в модельной смеси, мг/кг; A_i – площадь пика i -го компонента; $A_{в.с}$ – площадь пика внутреннего стандарта.

$$RRF = A_{в.с}^C \cdot C_i^C / A_i^C \cdot C_{в.с}^C, \quad (3)$$

где $A_{в.с}^C$ – площадь пика внутреннего стандарта в стандартном растворе «С»; C_i^C – концентрация i -го компонента в стандартном растворе «С», мг/кг; A_i^C – площадь пика i -го компонента в стандартном растворе «С»; $C_{в.с}^C$ – концентрация внутреннего стандарта в стандартном растворе «С», мг/кг.

Расчет по предлагаемому альтернативному методу производили в соответствии с формулами (4)–(6):

$$RRF_{Эт} = A_{в.с}^C \cdot C_i^C / A_i^C \cdot C_{в.с}^C, \quad (4)$$

где $RRF_{Эт}$ – калибровочный коэффициент, рассчитанный по альтернативному методу; $A_{в.с}^C$ – площадь пика внутреннего стандарта этанола в стандартном растворе «С»; C_i^C – концентрация i -го компонента в стандартном растворе «С», мг/лАА; A_i^C – площадь пика i -го компонента в стандартном растворе «С»; $C_{в.с}^C$ – концентрация внутреннего стандарта этанола в стандартном растворе «С», мг/лАА.

$$C_{в.с}^C \cdot Эт = m_{Эт} / V_{Эт}^{AA} = \rho_{Эт} \cdot V_{Эт}^{AA} / V_{Эт}^{AA} = \rho_{Эт}, \quad (5)$$

где $m_{Эт}$ – масса этанола в стандартном растворе «С», мг; $V_{Эт}^{AA}$ – объем безводного этанола, л; $\rho_{Эт}$ – плотность этанола при данной температуре, кг/л.

Формула (5) отражает основную концепцию альтернативного способа расчета концентраций примесей при использовании уже содержащегося в смеси этанола в качестве внутреннего стандарта. Как видно из формулы (5), концентрация внутреннего стандарта этанола, выраженная в миллиграммах на литр безводного этанола (м/лАА), всегда будет равна плотности этанола при данной температуре. Исходя из вышесказанного, расчет определяемого компонента осуществлялся по формуле

$$C_i^{AA} = RRF_{Эт} \cdot C_{в.с} \cdot A_i / A_{в.с} \cdot Эт = RRF_{Эт} \cdot \rho_{Эт} \cdot A_i / A_{в.с} \cdot Эт, \quad (6)$$

где $RRF_{Эт}$ – калибровочный коэффициент, рассчитанный по альтернативному методу; $C_{в.с}$ – концентрация внутреннего стандарта этанола в модельной смеси, мг/л АА; A_i – площадь пика i -го компонента; $A_{в.с} \cdot Эт$ – площадь пика внутреннего стандарта этанола; $\rho_{Эт}$ – плотность этанола при данной температуре, кг/л.

По результатам параллельных измерений концентраций токсичных микропримесей было рассчитано среднее значение и дана оценка правильности – смещение по следующей формуле:

$$\Delta_i = \bar{C}_i - \mu_i^{abc}, \quad (7)$$

где \bar{C}_i – среднее значение концентрации i -й токсичной микропримеси; μ_i^{abc} – приписанное значение концентрации i -й токсичной микропримеси. Или в процентах:

$$\mu_i = \frac{\Delta_i}{\mu_i^{abc}} \cdot 100\%. \quad (8)$$

Смещение оценивает правильность метода. Оно связано с систематической ошибкой и является составляющей точности измерений.

С целью сравнительной оценки правильности альтернативного и стандартного [1] методов рассчитывали разность смещений, полученных в лабораториях по двум методам $\hat{\Delta}$.

Для всех образцов были получены примерно одинаковые результаты. Для одного из них с наибольшим значением разности смещений они представлены в табл. 1.

Как видно из представленных результатов, наибольшее смещение в двух лабораториях по сравниваемым методам получено при определении ацетальдегида, что связано с его нестабильностью.

Таблица 1

Результаты оценки смещения

Лаборатория	Компонент	Альтернативный метод			Стандартный метод			$\hat{\Delta}, \%$
		μ , мг/лАА	\bar{C}_i , мг/лАА	$\Delta_{альт}$, %	μ , мг/кг	\bar{C}_i , мг/кг	$\Delta_{ст}$, %	
ИЯП БГУ	1	595,5	668,0	12,2	250,6	276,9	10,5	1,7
	2	527,5	684,6	9,1	264,0	283,9	7,5	1,6
	3	606,1	613,4	1,2	255,0	254,3	0,3	0,9
	4	565,1	575,1	1,8	237,8	238,4	0,3	1,5
	5	548,3	578,4	5,5	230,7	239,8	3,9	1,6
	6	560,1	582,4	4,0	235,8	241,5	2,5	1,5
УРВ	1	593,8	545,3	8,2	237,5	219,6	7,5	0,7
	2	817,0	786,0	3,8	326,8	316,5	3,2	0,6
	3	489,3	460,7	5,8	195,7	185,5	5,2	0,6
	4	173,4	169,3	2,4	69,4	68,2	1,7	0,7
	5	351,5	336,0	4,4	140,6	135,3	3,8	0,6
	6	878,8	835,9	4,9	351,5	336,6	4,2	0,7

Для оценки значимости расхождения результатов смещения, полученных по альтернативному и стандартному методам, использовали критерий Стьюдента:

$$t = |\Delta_{ст} - \Delta_{альт}| / \sqrt{S_{ст}^2/n + S_{альт}^2/n}, \quad (9)$$

где $\Delta_{ст}$ – смещение стандартного метода, %; $\Delta_{альт}$ – смещение альтернативного метода, %; $S_{ст}$ – среднее квадратическое отклонение двух параллельных измерений стандартного метода, %; $S_{альт}$ – среднее квадратическое отклонение двух параллельных измерений альтернативного метода, %; n – количество параллельных измерений ($n = 2$).

Среднее квадратическое отклонение двух параллельных измерений рассчитывали по формуле

$$S = |C_{i1} - C_{i2}| / \sqrt{2}, \quad (10)$$

где C_{i1} – концентрация i -го компонента в модельной смеси при первом измерении, мг/л АА, (мг/кг); C_{i2} – концентрация i -го компонента в модельной смеси при втором измерении, мг/л АА или мг/кг. Результаты расчетов среднего квадратического отклонения двух параллельных измерений, полученных в ИЯП БГУ, критерия Стьюдента для образца 2 представлены в табл. 2. Аналогичные результаты были получены и по другим образцам.

Как видно, расчетное значение критерия Стьюдента меньше табличного, который со-

ставляет 3,18 при количестве результатов измерений 4 и доверительной вероятности 0,95, что свидетельствует о незначимости отклонений оценок смещения, полученных по альтернативной и стандартной методикам.

Таблица 2

Значения средних квадратических отклонений параллельных измерений и рассчитанный коэффициент Стьюдента

Компонент	$S_{альт}$, %	$S_{ст}$, %	t
1	0,3	1,4	1,68
2	0,1	1,3	1,74
3	1,0	0,4	1,12
4	0,8	0,6	2,11
5	1,3	0,2	1,74
6	1,3	0,07	1,60

Заключение. Результаты проведенных испытаний показывают, что по показателю правильности предложенный альтернативный метод определения токсичных микропримесей, основанный на использовании этанола в качестве внутреннего стандарта, не уступает стандартному, описанному в регламенте [1]. При этом он более прост в осуществлении и менее затратен.

Предлагаемый метод может быть применим для количественного определения летучих токсичных компонентов в водно-этанольных смесях.

Литература

1. Commission Regulation (EC) No 2870/2000 of 19 December 2000 laying down Community reference methods for the analysis of spirits drinks // Official Journal of the European Communities. 2000, no. 2870. 27 p.

References

1. Commission Regulation (EC) No 2870/2000 of 19 December 2000 laying down Community reference methods for the analysis of spirits drinks. Official Journal of the European Communities, 2000, no. 2870. 27 p.

Информация об авторах

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

Сытова Светлана Николаевна – кандидат физико-математических наук, заведующая лабораторией аналитических исследований. Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета (220030, г. Минск, ул. Бобруйская, 11, Республика Беларусь). E-mail: sytova@inp.bsu.by

Корбан Антон Леонидович – студент 4-го курса химического факультета. Белорусский государственный университет (220030, г. Минск, ул. Ленинградская, 4, Республика Беларусь). E-mail: korban@inp.bsu.by

Зяец 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: zayatsni@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

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

Information about the authors

Charapitsa Siarhei Vyacheslavovich – PhD (Physics and Mathematics), Leading Researcher. Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University (4, Leningradskaya str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chere@inp.bsu.by

Sytova Svetlana Nikolaevna – PhD (Physics and Mathematics), Head of the laboratory. Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University (4, Leningradskaya str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sytova@inp.bsu.by

Korban Anton Leonidovich – student of 4th course chemical Faculty. Belarusian State University (4, Leningradskaya str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: korban@inp.bsu.by

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: zayatsni@belstu.by

Stasevich Ol'ga Victorovna – 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

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

Поступила 15.11.2016