

УДК 54.062 + 543

С. В. Черепица, вед. науч. сотр., канд. физ-мат. наук;
С. Н. Сытова, зав. лабораторией, канд. физ-мат. наук;
А. Н. Коваленко, ст. науч. сотр.;
Д. В. Юшкевич, мл. науч. сотр. (НИИ ЯП БГУ, г. Минск);
Н. И. Заяц, доц., канд. техн. наук;
С. С. Ветохин, проф., канд. физ-мат. наук (БГТУ, г. Минск);
М. Ф. Заяц, проф., д-р хим. наук;
С. М. Лещев, проф., д-р хим. наук (БГУ, г. Минск)

ВАЛИДАЦИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО МЕТОДА ВНУТРЕННЕГО СТАНДАРТА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОДЕРЖАНИЯ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ В АЛКОГОЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ

В соответствии с действующими в Республике Беларусь требованиями новые методики должны быть валидированы разработчиком. Валидация должна подтвердить пригодность методики для применения по назначению.

Цель работы – валидация модифицированного метода внутреннего стандарта для определения количественного содержания летучих компонентов в алкогольной продукции.

В алкогольной продукции по требованиям ТР ТС 021 нормируется содержание различных токсичных летучих микропримесей. Наиболее распространенными анализируемыми веществами являются следующие девять летучих компонентов: ацетальдегид, метилацетат, этилацетат, метанол, 1-пропанол, изобутанол, 1-бутанол и изоамилол.

Основным методом определения токсичных летучих микропримесей является метод газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором. Количественный расчет осуществляется или с применением метода внутреннего стандарта, в качестве которого используют вещество заведомо отсутствующее в алкогольной продукции (например, октан-2-ол), или метод внешнего стандарта.

Предложен модифицированный метод внутреннего стандарта для определения количественного содержания летучих микропримесей в алкогольной продукции [1]. Суть модификации состоит в том, что в качестве внутреннего стандарта при газохроматографическом определении используют этанол, который содержится в алкогольной продукции.

С целью валидации аналитических характеристик методики были организованы и проведены экспериментальные исследования в условиях внутрилабораторного эксперимента по требованиям СТБ ISO 5725 (2-4). Экспериментальные исследования проводили на 7-ми специально приготовленных образцах водно-этанольных смесей с массовыми концентрациями летучих веществ от 2 до 5000 мг/л безводного спирта.

Анализ образцов выполнялся на газовом хроматографе Кристалл-5000.1, оснащенный пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой длиной 60 м, внутренним диаметром 0,53 мм и толщиной пленки неподвижной полярной фазы 1,0 мкм.

Один из приготовленных растворов использовали для расчета градуировочной характеристики RRF_i^{Eth} , выражающей зависимость отношения площадей пиков i -го летучего компонента и этанола на хроматограмме от отношения концентраций (мг/л безводного спирта) i -го летучего компонента и этанола.

Концентрация i -го летучего компонента в образцах рассчитывалась по формуле:

$$C^i = RRF_i^{Eth} \cdot \rho_{Eth} \cdot \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M (A_j^i / A_j^{Eth}),$$

где RRF – относительный фактор отклика (градуировочная характеристика) i -го летучего компонента к этанолу; $A_j^{метанол}$ – величина отклика детектора на i -ый летучий компонент, полученная в результате j -го измерения образца, единицы площади пика; $A_j^{этанол}$ – величина отклика детектора на этанол, полученная в результате j -го измерения образца, единицы площади пика; ρ^{Eth} – плотность безводного этанола, $\rho^{этанол} = 789270$ мг/л; M – число измерений градуировочного раствора, $M = 2$; $A_j^i(C)$ – величина отклика детектора на i -ый летучий компонент.

В таблице приведены результаты определения градуировочного коэффициента, коэффициента детерминации, пределов обнаружения и количественного определения летучих компонентов.

Коэффициент детерминации, характеризующий линейность отклика детектора для всех летучих веществ имел значение больше 0,999.

По полученным результатам был установлен диапазон действия методики: начало диапазона для ацетальдегида 5,0 мг/л безводного спирта, для метанола 16 мг/л безводного спирта, для пропанол-2-ола от 4, 0, для всех остальных веществ – от 2 мг/л безводного спирта; конец диапа-

зона для всех летучих компонентов – 5000 мг/л безводного спирта. Были рассчитаны показатели точности метода: относительное стандартное отклонение повторяемости не превышает для всех летучих компонентов 5 %, относительное стандартное отклонение промежуточной прецизионности – 5,5 %. Расширенная неопределенность рассчитанная «эмпирическим» методом с использованием оценок показателей точности не превышает 11 %.

Таблица – Результаты оценки аналитических характеристик метода

Летучий компонент	Градуировочный коэффициент, RRF^{Eth}	Коэффициент детерминации, R^2	Предел обнаружения, мг/л безводного спирта	Предел количественного определения, мг/л безводного спирта
Ацетальдегид	1,312	0,9994	0,042	0,140
Метилацетат	1,445	0,9997	0,016	0,053
Этилацетат	1,074	0,9994	0,016	0,054
Метанол	1,304	0,9995	0,120	0,399
Пропан-2-ол	0,765	0,9994	0,043	0,144
Пропан-1-ол	0,665	0,9992	0,017	0,058
2-метилпропан-1-ол	0,536	0,9993	0,023	0,077
Бутан-1-ол	0,615	0,9991	0,012	0,041
3-метилбутан-1-ол	0,560	0,9996	0,018	0,059

Валидирована правильность методики. Проверка значимости оценки правильности – лабораторного смещения показала, что для всех анализируемых веществ и на всех уровнях оно не значимо, что свидетельствует об отсутствии систематической ошибки при проведении измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Development of a quality control material for the analysis of volatile compounds in alcoholic beverages / S. Cherapitsa [et al.] // J. Chem. Metrol. – 2021. – Vol. 15:2 – S. 113 – 123.