

ХИМИЯ

УДК 543.544:543.8

С. В. ЧЕРЕПИЦА¹, С. М. БЫЧКОВ¹, Н. И. ЗАЯЦ², А. Н. КОВАЛЕНКО¹, Н. В. КУЛЕВИЧ¹,
А. Л. МАЗАНИК¹, Н. М. МАКОЕД¹, В. В. ШМАНАЙ³

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭТАНОЛА В КАЧЕСТВЕ ВНУТРЕННЕГО СТАНДАРТА
ПРИ КОЛИЧЕСТВЕННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ СОДЕРЖАНИЯ
ТОКСИЧНЫХ МИКРОПРИМЕСЕЙ В АЛКОГОЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ**

(Представлено академиком О. А. Ивашкевичем)

¹Институт ядерных проблем БГУ, Минск

²Белорусский государственный технологический университет, Минск

³Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск

Поступило 20.07.2011

Введение. В соответствии с действующими нормативными документами [1–4] аккредитованные испытательные лаборатории должны определять количественное содержание в алкогольных напитках следующих летучих токсичных соединений: ацетальдегид, метилацетат, этилацетат, метанол, 2-пропанол, 1-пропанол, изобутиловый спирт, н-бутанол, изоамиловый спирт. Концентрация этих соединений выражается в миллиграммах на литр (мг/л) абсолютного алкоголя (АА). В ряде нормативных документов [1–3; 5–7] предполагается для количественных расчетов использовать метод внутреннего стандарта (ВС). В качестве последнего используется пентал-3-ол. Альтернативой довольно сложной процедуре внесения вещества ВС в исследуемый образец является метод внешнего стандарта (абсолютной градуировки). Основной недостаток этого метода – высокие требования к стабильности объема вводимой пробы и стабильность режимов работы измерительной аппаратуры.

Для получения количественных значений концентрации примесей в пересчете на литр абсолютного алкоголя требуется определить объемное содержание этилового спирта в исследуемом образце [1–4]. В работах [9–12] была предложена идея использовать этанол в качестве внутреннего стандарта для количественного определения содержания примесей в алкогольной продукции. Возможность использовать указанный методический подход в повседневной практике аналитических лабораторий обусловлена наличием у современных газовых хроматографов систем регистрации с широким динамическим диапазоном регистрации сигналов пламенно-ионизационных детекторов (ПИД). Линейный диапазон современных ПИД, как правило, больше, чем 10^7 . Регистрация сигнала от компонентов примесей и от основного компонента этанола происходит без каких-либо искажений.

Экспериментальные исследования по использованию этанола в качестве ВС. Экспериментальные исследования были выполнены в лаборатории аналитических исследований Института ядерных проблем Белорусского государственного университета [13] на серийном газовом хроматографе Кристалл-5000, оснащенный ПИД.

Для оценки метрологических параметров предложенного методического подхода была спланирована и выполнена серия экспериментальных исследований. Точность оценивалась показателями прецизионности (стандартным отклонением повторяемости и стандартным отклонением промежуточной прецизионности) и показателями правильности (лабораторным смещением).

Планирование эксперимента по оценке повторяемости и промежуточной прецизионности, а также обработка результатов осуществлялись по СТБ ИСО 5725-2-2002 [14].

В проведенных экспериментах была использована капиллярная колонка Rt-wax длиной 60 м, внутренним диаметром 0,53 мм и толщиной нанесенной фазы 1 мкм. В процессе оптимизации времени измерения и удовлетворительного разрешения определяемых компонентов выбрана следующая температурная программа термостата колонок: начальная изотерма при 75 °С (9 мин), линейное повышение температуры со скоростью 7 °С/мин до 155 °С с конечной изотермой при 155 °С (2,6 мин). В качестве газа-носителя был выбран азот. Поток газа составлял 2,44 мл/мин. Температура инжектора – 160 °С, температура детектора – 200 °С. Ввод исследуемого образца в инжектор осуществлялся как вручную, так и с помощью автоматического дозатора жидких проб ДАЖ-2М. Объем вводимой пробы составлял 0,5 мкл при коэффициенте деления потока на входе в колонку 1 : 20. Столь высокий коэффициент деления потока был выбран с целью достижения удовлетворительного разделения между пиками 2-пропанола и этанола.

Все индивидуальные стандартные соединения были приобретены у компании Sigma-Aldrich, Fluka (Берлин, Германия). Стандартные растворы для градуировки прибора и контрольные образцы для исследований подготовлены путем добавления отдельных стандартных соединений в водно-этанольные смеси (96 : 4). Характерные хроматограммы использованных стандартных растворов представлены на рис. 1–2.

Градуировка хроматографа заключается в измерении относительных факторов отклика детектора RF_i для каждого определяемого i -го компонента исследуемого образца относительно этанола. Численные значения относительных факторов отклика детектора вычисляются из хро-

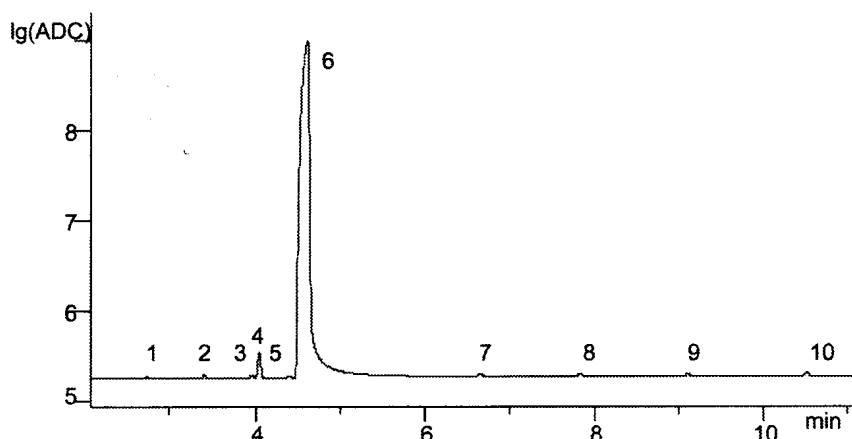


Рис. 1. Типичная хроматограмма стандартного водно-этанольного раствора (40 % и 60 %). Отклик детектора на основной компонент этанол и на определяемые компоненты представлен в логарифмическом масштабе: 1 – ацетальдегид, 2 – метилацетат, 3 – этилацетат, 4 – метанол, 5 – 2-пропанол, 6 – этанол, 7 – 1-пропанол, 8 – изобутиловый спирт, 9 – н-бутанол, 10 – изоамиловый спирт

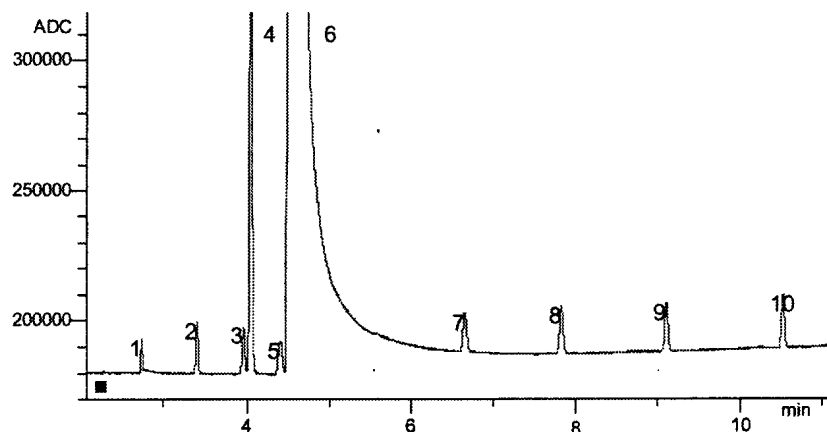


Рис. 2. Та же хроматограмма, что и на рис. 1, но представленная в линейном масштабе

матографических данных для стандартных растворов с известными концентрациями определяемых компонентов и могут быть выражены следующим уравнением:

$$RF_i = \frac{A_{Et}^{st}}{A_i^{st}} \cdot \frac{\rho_{Et}}{C_i^{st}} = \frac{A_{Et}^{st} \cdot C_i^{st}}{A_i^{st} \cdot \rho_{Et}}, \quad (1)$$

где A_i^{st} и A_{Et}^{st} – площади пиков i -го компонента и этанола соответственно; C_i^{st} – концентрация i -го компонента, выраженная в мг/л (АА); $\rho_{Et} = 789300$ мг/л – плотность этанола (АА).

Концентрация для i -го компонента в исследуемом образце описывается следующей формулой:

$$C_i = RF_i \cdot \frac{A_i}{A_{Et}} \cdot \rho_{Et}, \quad (2)$$

где A_i и A_{Et} – площади пиков для i -го компонента и этанола соответственно.

Шесть стандартных водно-этанольных растворов были приготовлены весовым методом для построения градуировочных характеристик и нахождения величин соответствующих относительных факторов отклика детектора. Были использованы образцы с массовыми концентрациями метанола: 13; 20; 500; 1000; 5000 и 20000 мг/л в пересчете на 1 л безводного этилового спирта и для всех других определяемых компонентов: 2; 5; 10; 100; 500 и 2000 мг/л.

Каждый стандартный раствор вводили три раза. Аналитические характеристики полученных кривых калибровки представлены в табл. 1.

Таблица 1. Аналитические характеристики построенных градуировочных зависимостей

Компонент	Диапазон концентраций (мг/л)	Относительный фактор отклика	Коэффициент корреляции (R^2)	Минимальный предел детектирования (мг/л)
Ацетальдегид	2,24–1990	1,559	0,9996	0,289
Метилацетат	2,09–2000	1,517	0,9997	0,333
Этилацетат	2,20–2094	1,247	0,9998	0,322
Метанол	13,0–20045	1,377	0,9999	0,394
2-Пропанол	3,74–2033	0,914	0,9998	0,319
1-Пропанол	1,99–2094	0,809	0,9998	0,262
Изобутиловый спирт	2,23–2000	0,674	0,9998	0,235
n-Бутанол	1,98–2000	0,737	0,9998	0,267
Изоамиловый спирт	2,18–2073	0,681	0,9999	0,276

Как видно из данных табл. 1, коэффициенты корреляции R^2 для всех компонентов выше, чем 0,9996. Значения пределов обнаружения были определены путем анализа хроматограмм для стандартных растворов с минимальным содержанием определяемых компонентов. Полученные минимальные пределы детектирования составляют от 0,235 мг/л для изобутилового спирта и 0,394 мг/л для метанола.

Образцами для оценивания повторяемости и промежуточной прецизионности служили приготовленные контрольные водно-спиртовые растворы с известными массовыми концентрациями определяемых компонентов.

Были использованы образцы с массовыми концентрациями метанола: 5,9; 13; 23; 53; 63; 103; 1005; 5013 и 20000 мг/л в пересчете на 1 л безводного этилового спирта и для всех других определяемых компонентов: 0,6; 1; 2; 5; 6; 10; 100; 500 и 2000 мг/л в пересчете на 1 л безводного этилового спирта. Концентрации были выбраны так, что перекрывали весь диапазон измерений определяемых компонентов, предусмотренный методикой выполнения измерений (МВИ). Все измерения проводились в условиях одной лаборатории.

Для каждого образца были выполнены 15 серий измерений в условиях промежуточной прецизионности (разные операторы, в разное время, $i = 1 \dots 15$) по 2 результата единичного измерения.

За результат принималось среднее арифметическое результатов двух единичных измерений. Результаты были получены по одному градуировочному графику для каждого компонента. Результаты измерений массовых концентраций исследуемых компонентов: ацетальдегида,

метилацетата, этилацетата, метанола, спирта изопропилового, спирта пропилового, спирта изобутилового, спирта бутилового и спирта изоамилового приведены в табл. 2.

Проверка устойчивости предлагаемого методического подхода к разбавлению исследуемых образцов была сделана следующим способом. Три контрольных водно-этанольных раствора

Таблица 2. Экспериментальные данные по восьми контрольным растворам

Компонент	Приписанное значение концентрации (мг/л)	Измеренное значение концентрации (мг/л)	Относительное отклонение, %
Ацетальдегид	1,158	1,129	-2,50
	5,137	5,182	0,88
	10,11	9,921	1,87
	99,64	93,86	-5,80
	497,6	481,1	-3,32
	1989	2037	2,42
Метилацетат	1,000	1,005	0,50
	5,000	5,121	2,42
	10,00	9,905	-0,95
	100,0	96,35	-3,65
	500,0	484,9	-3,02
	2000	2042	2,10
Этилацетат	1,047	1,072	2,39
	5,234	5,374	2,67
	10,47	10,45	-0,19
	104,7	102,0	-2,58
	523,4	512,2	-2,14
	2093	2115	1,02
Метанол	5,975	6,044	1,15
	53,07	53,51	0,83
	103,2	102,97	-0,22
	1005	988,1	-1,68
	5013	4987	-0,52
	20045	20118	0,36
2-Пропанол	2,636	2,645	0,34
	6,698	6,754	0,84
	11,78	11,77	-0,08
	103,0	101,0	-2,13
	509,0	503,2	-1,22
	2033	2047	0,69
1-Пропанол	1,047	0,997	-4,78
	5,234	5,223	-0,21
	10,21	10,23	0,20
	103,2	100,2	-3,10
	523,4	513,6	-1,87
	2094	2125	1,51
Изобутиловый спирт	1,000	0,971	-2,90
	5,000	5,033	0,66
	10,00	9,82	-1,80
	100,0	97,7	-2,30
	500,0	491	-1,80
	2000	2032	1,60
н-Бутанол	1,000	0,991	-0,90
	5,000	5,061	1,22
	10,00	9,89	-1,10
	100,0	97,10	-2,90
	500,0	491,0	-1,80
	2000	2036	1,80
Изоамиловый спирт	1,036	1,003	-3,19
	5,182	5,169	-0,25
	10,37	10,21	-1,54
	104,0	101,0	-2,60
	518,0	510,0	-1,58
	2073	2110	1,98

проанализированы после разбавления водой в соотношении 1 : 1 и 1 : 3. Полученные результаты представлены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3. Экспериментальные данные по исследованиям устойчивости метода
* относительно разбавления исследуемых образцов

Компонент	Приписанное значение концентрации (мг/л)	Измеренное значение концентрации после разбавления 1 : 1 (мг/л)	Относительное отклонение, %	Измеренное значение концентрации после разбавления 1 : 3 (мг/л)	Относительное отклонение, %
Ацетальдегид	10,11	10,34	2,2	10,50	3,8
	99,64	97,28	-2,4	97,40	-7,3
	497,6	483,3	-2,9	473,1	-4,9
Метилацетат	10,00	10,25	2,5	9,78	-2,2
	100,0	92,76	-7,2	89,17	-10,8
	500,0	463,7	-7,3	452,4	-9,5
Этилацетат	10,47	10,18	-2,8	10,63	1,6
	104,7	100,0	-4,5	95,46	-8,8
	523,4	489,6	-6,5	477,3	-8,8
Метанол	103,2	97,99	-5,0	95,18	-7,8
	1005	921,9	-8,3	904,1	-10,0
	5013	4654	-7,2	4514	-9,9
2-Пропанол	11,80	11,63	-1,2	10,56	-10,4
	103,2	97,86	-5,2	93,13	-9,7
	509,4	479,5	-5,9	463,7	-9,0
1-Пропанол	10,21	10,36	1,5	10,01	-1,9
	102,1	98,00	-4,0	96,23	-5,7
	523,4	482,9	-5,8	483,2	-7,7
Изобутиловый спирт	10,00	10,42	4,2	10,35	3,5
	100,0	96,87	-3,1	94,32	-5,7
	500,0	480,1	-4,0	471,5	-5,7
н-Бутанол	10,00	10,17	1,7	9,98	-0,2
	100,0	97,02	-3,0	95,21	-4,8
	500,0	482,9	-3,4	475,2	-5,0
Изоамиловый спирт	10,37	11,28	8,8	10,35	-0,2
	103,7	103,0	-0,6	99,52	-4,0
	518,2	509,0	-1,8	500,6	-3,4

Закключение. Проведенная экспериментальная демонстрация возможностей нового методического подхода использования этанола в качестве внутреннего стандарта при анализе летучих токсичных соединений в алкогольной продукции подтвердила эффективность его использования в повседневной практике аналитических и испытательных лабораторий. Параметры современных серийных газовых хроматографов позволяют с необходимой точностью одновременно регистрировать пики откликов микропримесей и пик основного компонента (этанола). Анализ полученных экспериментальных данных свидетельствует о высоких метрологических параметрах предложенного метода. Относительная неопределенность измерения массовой концентрации испытуемых компонентов не превосходит 11 %.

Авторы выражают искреннюю признательность всем многочисленным участникам дискуссий за их критические замечания, а также за предоставленные для обсуждения экспериментальные материалы и поддержку развития данного методического подхода.

Литература

1. Commission Regulation (EC) No 2870/2000 of 19 December 2000 laying down Community reference methods for the analysis of spirits drinks, 2000.
2. AOAC Official Methods 972.10. Alcohol (higher) and ethyl acetate in distilled liquors. Alternative gas chromatographic method, 1975.
3. AOAC Official Methods 972.11. Methanol in distilled liquors. Gas chromatographic method, 1973.
4. Водка и спирт этиловый. Газохроматографический экспресс-метод определения токсичных микропримесей в водке и спирте этиловом: ГОСТ Р 51698-2000. М., 2000.
5. De León-Rodríguez, González-Hernández L., Barbadela Rosa A. P. et al. // J. Agric. Food Chem. 2006. Vol. 54. P. 1337-1341.

6. *De León-Rodríguez, Escalante-Minakata P., Jiménez-García M. I. et al. // Food Technol. Biotechnol. 2008. Vol. 46(4). P. 448–455.*
7. *Dragone S. I. Mussatto, Oliveira J. M., Teixeira J. A. // Food Chem. 2009. Vol. 112. P. 929–935.*
8. *Madrera R. R., Roriguez B. S. V. // J. Chromatogr. Sci. 2007. Vol. 45. P. 428–343.*
9. Газохроматографический способ определения массовых концентраций примесей: патент № 6801 / С. В. Черепица, С. М. Бычков, А. Н. Коваленко, А. Л. Мазаник. – Дата начала действия: 09.03.2001.
10. *Charapitsa S. V., Bychkov S. M., Kavalenka A. N. et al. // Abstracts of Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, March 9–14, 2003, Orlando, Florida, № 1480P. P. 526–527.*
11. *Черепица С. В., Бычков С. М., Коваленко А. Н. и др. // Журн. аналитической химии. 2003. Т. 58, № 4. С. 416–420.*
12. *Черепица С. В., Бычков С. М., Коваленко А. Н. и др. // Метрология и приборостроение. 2011. № 1. С. 14–21.*
13. www.inp.bsu.by/labs/lar/vcad.html.

*S. V. CHARAPITSA, S. M. BYCHKOV, N. I. ZAYATS, A. N. KOVALENKO, N. V. KULEVICH,
A. L. MAZANIK, N. M. MAKOED, V. V. SHMANAI*

chere@inp.bsu.by

ETHANOL AS AN INTERNAL STANDARD FOR A QUANTITATIVE ANALYSIS OF TOXIC IMPURITIES IN SPIRIT DRINKS

Summary

The experimental results on determination of metrological characteristics by a new methodological approach previously proposed by the authors in the use of ethanol as an internal standard for the quantitative determination of toxic residues in alcohol drinks are presented. The analysis of the experimental data obtained shows the possibility of developing a new international standard on quality control and safety of alcohol drinks on the basis of the proposed methodological approach which, on the one hand, allows the reliability of the measured data to be increased significantly and, on the other hand, the measurement process to be simplified greatly.