

В работе проведен анализ существующей в мире нормативной базы по обеспечению контроля качества и безопасности алкогольной продукции. Представлены результаты экспериментальных исследований по определению метрологических характеристик ранее предложенного авторами нового методического подхода «этанол-ВС» в использовании этанола в качестве внутреннего стандарта при количественном определении содержания токсичных микропримесей в алкогольной продукции. Полученные результаты указывают на возможность разработки нового международного стандарта выполнения измерений, позволяющего, с одной стороны, существенно повысить уровень достоверности определяемых данных, с другой стороны, значительно упростить саму процедуру выполнения измерений. Разработанный метод «этанол-ВС» может быть легко внедрен в повседневную практику аналитических и контрольных лабораторий.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МИКРОПРИМЕСЕЙ В АЛКОГОЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭТАНОЛА В КАЧЕСТВЕ ВНУТРЕННЕГО СТАНДАРТА

Научно-исследовательский институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, г. Минск, Беларусь

С. В. Черепица, кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией аналитических исследований;

А. Н. Коваленко, научный сотрудник лаборатории аналитических исследований;

А. Л. Мазаник, старший научный сотрудник лаборатории аналитических исследований;

Н. М. Макоед, научный сотрудник лаборатории аналитических исследований;

С. Н. Сытова, кандидат физико-математических наук, ученый секретарь;

УО «Белорусский государственный технологический университет», г. Минск, Беларусь

Н. И. Заяц, кандидат технических наук, доцент кафедры физико-химических методов сертификации продукции;

Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь

Н. В. Кулевич, студент физического факультета БГУ

Введение. Для обеспечения контроля качества и безопасности алкогольных напитков в соответствии с действующими нормативными документами [1–7] испытательные лаборатории во всем мире должны исследовать количественное содержание в алкогольных напитках следующих летучих токсичных соединений: ацетальдегид, метилацетат, этилацетат, метанол, 2-пропанол, 1-пропанол, изобутиловый спирт, н-бутанол, изоамиловый спирт. Непосредственно на спиртовых заводах в промежуточных технологических продуктах контролируется существенно большее количество примесей в спиртосодержащих продуктах [6, 7]. Концентрация исследуемых примесей рассчитывается в миллиграммах на литр (мг/л) безводного спирта (абсолютного алкоголя — АА).

В нормативных документах большинства стран мира, например в США [1, 2], в странах Евросоюза [3], для количественных расчетов используется метод внутреннего стандарта (ВС). В качестве последнего может быть введен, например, 3-пентанол [1, 3] или н-бутанол [2]. В других странах, например в СНГ, количественные расчеты выполняются на основе метода внешнего стандарта (абсолютной градуировки — АГ) [4–7].

Метод внешнего стандарта является наиболее простым в реализации, однако его применение накладывает высокие требования на стабильность работы аппаратуры и постоянство объема

вводимой пробы. Для минимизации влияния нестабильности работы измерительного прибора и ослабления требований на постоянство объема вводимой пробы применяют метод внутреннего стандарта (ВС). В обоих случаях для получения количественных значений концентрации примесей в пересчете на литр безводного спирта требуется определить объемное содержание этилового спирта в исследуемом образце [4–7].

В [8] была предложена идея использовать этанол в качестве внутреннего стандарта для количественного определения содержания примесей в алкогольной продукции. Экспериментальная апробация метода «этанол-ВС» выполнена в [9, 10].

Теоретические основы метода. Основное отличие предложенного методического подхода «этанол-ВС» от классического метода внутреннего стандарта состоит в следующем.

В случае обычного метода ВС калибровка прибора заключается в экспериментальном определении относительных коэффициентов чувствительности детектора для каждого i -го исследуемого компонента относительно ВС. Численные значения этих коэффициентов RF_i определяются из хроматографических данных измерений аттестованных смесей с известным содержанием исследуемых i -х компонентов и вещества внутреннего стандарта по формуле

$$RF_i = \frac{A_{IS}^{st} / C_{IS}^{st} (\text{мг/л})}{A_i^{st} / C_i^{st} (\text{мг/л})} = \frac{A_{IS}^{st} \cdot C_i^{st} (\text{мг/л})}{A_i^{st} \cdot C_{IS}^{st} (\text{мг/л})}, \quad (1)$$

где A_i^{st} и A_{IS}^{st} — площади хроматографических пиков i -го компонента и внутреннего стандарта соответственно, C_i^{st} (мг/л) и C_{IS}^{st} (мг/л) — концентрации i -го компонента и внутреннего стандарта соответственно, выраженные в миллиграммах на 1 л безводного спирта.

Концентрация i -го компонента относительно безводного спирта C_i (мг/л) может быть представлена следующим выражением [3]:

$$C_i = RF_i \cdot \frac{A_i}{A_{IS}} \cdot C_{IS} (\text{мг/л}) \cdot \frac{100}{Strength}, \quad (2)$$

где A_i и A_{IS} — площади хроматографических пиков i -го компонента и внутреннего стандарта в исследуемом образце соответственно, C_{IS} (мг/л) — концентрация внутреннего стандарта, $Strength$ — содержание этанола в образце, выраженное в объемных процентах.

В нашем случае применения метода «этанол-ВС» формулы (1) и (2) могут быть представлены в следующем виде:

$$RF_i^{Et} = \frac{A_{IS}^{st} / C_{Et}^{st} (\text{мг/л}(AA))}{A_i^{st} / C_i^{st} (\text{мг/л}(AA))} = \frac{A_{IS}^{st} \cdot C_i^{st} (\text{мг/л}(AA))}{A_i^{st} \cdot \rho_{Et}}, \quad (3)$$

где C_i^{st} (мг/л(AA)) — концентрация i -го компонента, выраженная в миллиграммах на 1 л безводного спирта, $\rho_{Et} = 789\,300$ мг/л — плотность этанола.

Тогда концентрация i -го компонента относительно безводного спирта C_i [мг/л] может быть представлена следующим выражением:

$$C_i = RF_i^{Et} \cdot \frac{A_i}{A_{Et}} \cdot \rho_{Et}. \quad (4)$$

Согласно формуле (4) величина концентрации i -го компонента выражена непосредственно в миллиграммах на 1 л безводного спирта. Проводить дополнительные измерения объемного содержания этилового спирта в образце не требуется.

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. 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 и обработка результатов по оценке промежуточной прецизионности были выполнены в соответствии с СТБ ИСО 5725-2-2002. Правильность (лабораторное смещение) оценивалась по СТБ ИСО 5725-4-2002.

Основная часть экспериментальных исследований была выполнена в лаборатории аналитических исследований Института ядерных проблем Белгосуниверситета (НИИ ЯП БГУ). Аprobация метода была выполнена также и в контрольной лаборатории РУП «Бобруйский гидролизный завод» (РУП БГЗ) при анализе готовой продукции.

Анализ образцов выполнялся на серийных газовых хроматографах Кристалл-5000, оснащенных ПИД. В проведенных экспериментах была использована капиллярная колонка Rtx-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 составляла +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 калибровки прибора и контрольные образцы для исследований были подготовлены путем добавления отдельных стандартных соединений в водно-этанольные смеси (96:4). Характерные хроматограммы использованных стандартных растворов представлены в логарифмическом и линейном масштабах на рис. 1, 2.

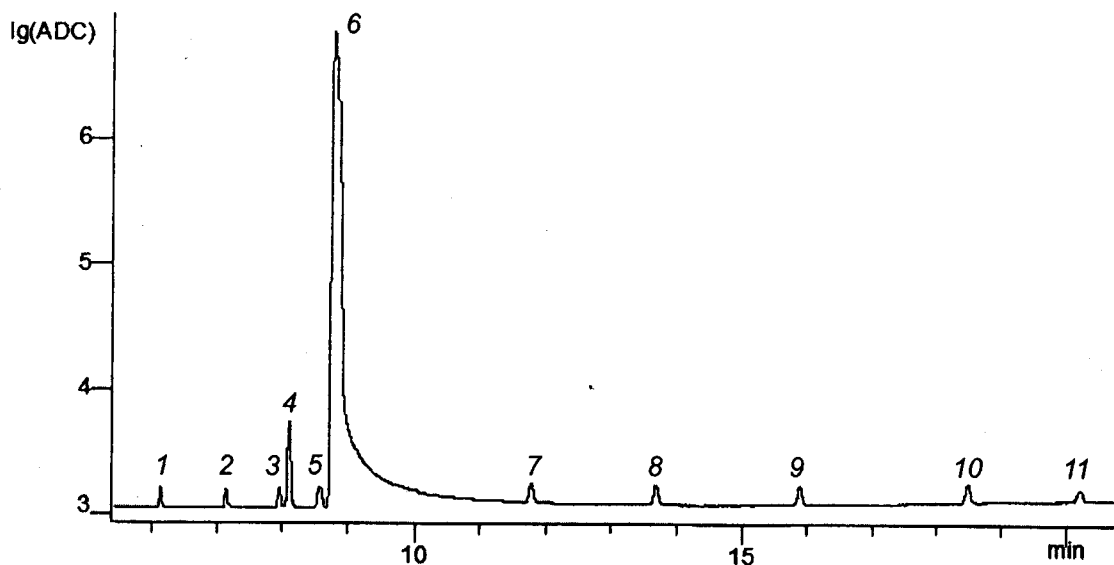


Рис. 1. Характерная хроматограмма стандартного водно-этанольного раствора (4 % и 96 %). Отклик детектора на основной компонент этанол и на определяемые компоненты представлен в логарифмическом масштабе: 1 — ацетальдегид, 2 — метилацетат, 3 — этилацетат, 4 — метанол, 5 — 2-пропанол, 6 — этанол, 7 — 1-пропанол, 8 — изобутиловый спирт, 9 — н-бутанол, 10 — изоамиловый спирт, 11 — 1-пентанол

Весовым методом было приготовлено семь аттестованных смесей с известным содержанием исследуемых примесей. В качестве внутреннего стандарта во все семь смесей был добавлен 1-пентанол. В табл. 1 приведены величины концентраций компонентов этих смесей.

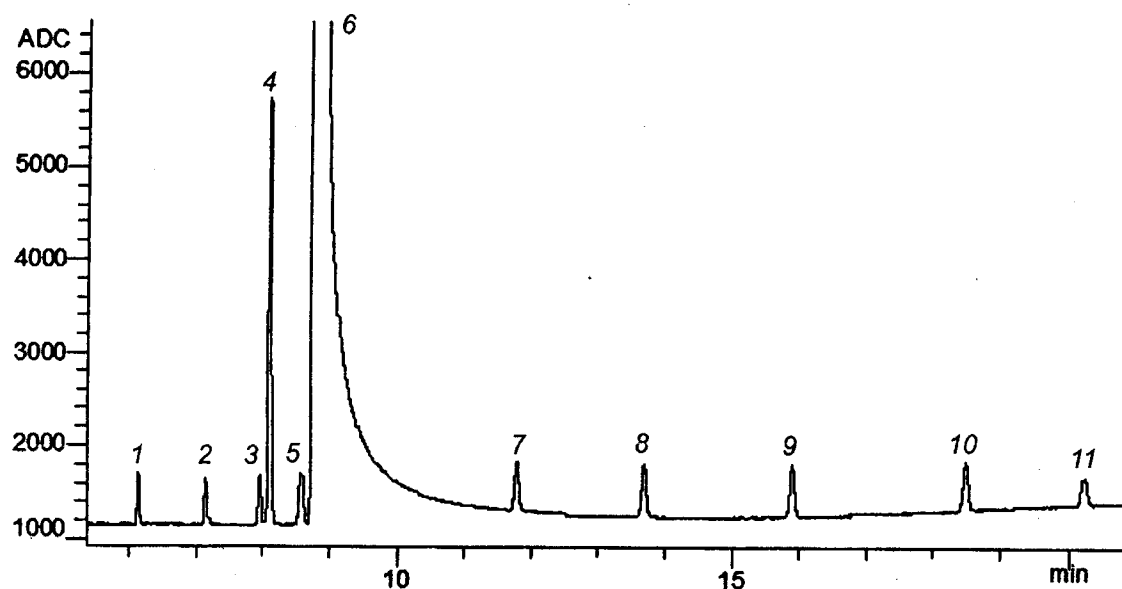


Рис. 2. Та же хроматограмма, что и на рис. 1, но представленная в линейном масштабе

Таблица 1. Концентрации анализируемых компонентов выражены в мг/л (АА) (1-пентанол добавлен в качестве внутреннего стандарта)

Компонент	Концентрация, мг/л (АА)							Относительная неопределенность, % (P=0,95)
	VC-1	VC-2	VC-3	VCC-0	VCC-1	VCC-2	VCC-3	
ацетальдегид	111	11,2	1,13	4275	1096	56,2	2,22	± 3 %
метилацетат	114	11,5	1,17	4397	1128	57,8	2,29	± 3 %
этилацетат	108	10,9	1,11	4173	1070	54,9	2,17	± 3 %
метанол	1092	113,3	14,3	41995	10774	555,5	24,96	± 3 %
2-пропанол	105	12,1	2,70	3991	1025	54,1	3,69	± 3 %
1-пропанол	104	10,5	1,06	4012	1029	52,8	2,08	± 3 %
изобутанол	103	10,4	1,05	3975	1020	52,3	2,06	± 3 %
н-бутанол	106	10,7	1,08	4071	1044	53,5	2,11	± 3 %
изоамилол	106	10,7	1,08	4071	1044	53,5	2,11	± 3 %
1-пентанол	27,13	27,13	27,13	27,13	27,13	27,13	27,13	± 3 %

Аттестованные смеси VC-1, VC-2 и VC-3 были использованы для построения калибровочных характеристик, а аттестованные смеси VCC-0, VCC-1, VCC-2, VCC-3 и государственные стандартные образцы ГСО-8405, ГСО-8404 — для контроля точности метода в соответствии с СТБ ИСО 5725-4-2002. Измерение каждой испытуемой смеси выполнялось дважды.

Калибровочные коэффициенты определялись для всех трех рассматриваемых методов расчета: ВС, АГ и «этанол-ВС». В первом случае 1-пентанол был использован в качестве ВС в соответствии с [1–3]. Во втором случае метод АГ использовался в соответствии с [4–6]. В третьем случае в качестве ВС был использован этанол. Аналитические характеристики измеренных калибровочных коэффициентов представлены в табл. 2, 3.

Таблица 2. Аналитические характеристики калибровочных коэффициентов, полученные в НИИ ЯП БГУ

Компонент	1-пентанол – ВС		АГ		Этанол – ВС		МПД* (мг/л)
	Относительный коэффициент чувствительности	Коэффициент корреляции, R^2	Коэффициент чувствительности (мг/л)/(пА×мин)	Коэффициент корреляции, R^2	Относительный коэффициент чувствительности	Коэффициент корреляции, R^2	
ацетальдегид	2,396	0,9997	266,1	0,9997	1,710	0,9997	0,344
метилацетат	2,491	0,9997	276,7	0,9996	1,779	0,9999	0,683
этилацетат	1,757	0,9997	195,1	0,9997	1,254	0,9999	0,322
метанол	2,133	0,9998	236,9	0,9997	1,523	0,9999	0,231
2-пропанол	1,400	0,9998	155,5	0,9997	0,999	0,9999	0,119
этанол	1,413	–	155,5	–	1	–	–
1-пропанол	1,179	0,9997	130,9	0,9996	0,841	0,9999	0,222
изобутанол	1,018	0,9998	113,0	0,9997	0,727	0,9999	0,178
н-бутанол	1,117	0,9999	124,1	0,9998	0,798	0,9999	0,189
изоамилол	1,030	0,9999	114,4	0,9998	0,735	0,9999	0,179
1-пентанол	1	–	110,1	–	0,708	–	0,271

* Минимальный предел детектирования (МПД).

Таблица 3. Аналитические характеристики калибровочных коэффициентов, полученные в РУП БГЗ

Компонент	1-пентанол – ВС		АГ		Этанол – ВС		МПД (мг/л)
	Относительный коэффициент чувствительности	Коэффициент корреляции, R^2	Коэффициент чувствительности (мг/л)/(пА×мин)	Коэффициент корреляции, R^2	Относительный коэффициент чувствительности	Коэффициент корреляции, R^2	
ацетальдегид	2,238	0,9998	6177	0,9999	1,615	0,9999	0,255
метилацетат	1,982	0,9999	5472	0,9999	1,430	0,9999	0,318
этилацетат	1,504	0,9999	4152	0,9999	1,085	0,9999	0,236
метанол	1,928	0,9999	5321	0,9999	1,391	0,9999	0,142
2-пропанол	1,325	0,9998	3657	0,9999	0,956	0,9999	0,106
этанол	1,404	–	3830	–	1	–	–
1-пропанол	1,136	0,9999	3134	0,9999	0,819	0,9999	0,107
изобутанол	0,990	0,9999	2733	0,9999	0,714	0,9999	0,081
н-бутанол	1,098	0,9999	3031	0,9999	0,792	0,9999	0,070
изоамилол	1,028	0,9999	2838	0,9999	0,742	0,9999	0,064
1-пентанол	1	–	2726	–	0,712	–	0,059

Сравнительный анализ калибровочных коэффициентов, полученных в лаборатории НИИ ЯП БГУ и в контрольной лаборатории РУП БГЗ, представлен в табл. 4. Различие между относительными коэффициентами чувствительности не превышает 20 %. В случае применения абсолютной градуировки коэффициенты чувствительности различаются более чем 19,8 раз.

Результаты экспериментальных измерений концентраций летучих компонентов в аттестованных смесях VCC-1, VCC-2, VCC-3 и их аттестованные значения приведены в табл. 5, 6.

Проверка устойчивости метода относительно разбавления исследуемого образца водой была выполнена следующим образом. Величины концентраций компонентов в аттестованной водно-этанольной (4:96) смеси VCC-0 были экспериментально измерены после разбавления водой в отношении 1:1, 1:9, 1:99 и 1:999. Полученные экспериментальные данные представлены в табл. 7. Даже после разбавления водой исходной смеси VCC-0 в 1000 раз различие экспериментально измеренных величин концентраций исследуемых компонентов не превосходит аттестованных значений более чем на 5 %.

Таблица 4. Калибровочные коэффициенты, полученные в НИИ ЯП БГУ и в РУП БГЗ

Компонент	(Коэффициент чувствительности (РУП БГЗ))/ (Коэффициент чувствительности (НИИ ЯП БГУ))		
	1-пентанол – ВС	АГ	Этанол-ВС
ацетальдегид	0,93	23,2	0,94
метилацетат	0,80	19,8	0,80
этилацетат	0,86	21,3	0,87
метанол	0,90	22,5	0,91
2-пропанол	0,95	23,5	0,96
этанол	0,99	24,6	1,00
1-пропанол	0,96	23,9	0,97
изобутанол	0,97	24,2	0,98
н-бутанол	0,98	24,4	0,99
изоамилол	1,00	24,8	1,01

Таблица 5. Величины экспериментально измеренных (НИИ ЯП БГУ) концентраций компонентов в аттестованных смесях VCC-1, VCC-2 и VCC-3

Компонент	Концентрация согласно сертификату, мг/л (АА)	Измеренная концентрация, мг/л (АА) (относительное отклонение, %)		
		1-пентанол – ВС	АГ	Этанол – ВС
ацетальдегид	2,22	2,55 (14,9)	2,38 (7,2)	2,36 (6,2)
	56,2	58,53 (4,1)	57,43 (2,2)	57,31 (1,9)
	1096	1201 (9,5)	1129 (3,0)	1163 (6,0)
метилацетат	2,29	2,48 (8,4)	2,32 (1,2)	2,30 (0,2)
	57,8	61,82 (6,9)	60,66 (4,9)	60,54 (4,7)
	1128	1211 (7,4)	1139 (1,0)	1173 (4,1)
этилацетат	2,17	2,42 (11,7)	2,26 (4,2)	2,24 (3,2)
	54,9	57,08 (4,0)	56,01 (2,1)	55,90 (1,9)
	1070	1181 (10,3)	1110 (3,7)	1144 (6,8)
метанол	24,96	26,81 (7,4)	25,03 (0,3)	24,79 (-0,7)
	555,5	567,73 (2,2)	557,1 (0,3)	556,0 (0,1)
	10774	11766 (9,2)	11066 (2,7)	11396 (5,8)
2-пропанол	3,69	3,91 (5,9)	3,72 (0,9)	3,69 (-0,1)
	54,1	53,61 (0,2)	53,71 (-0,7)	53,60 (-0,9)
	1025	1078 (-0,9)	1035 (0,9)	1066 (4,0)
1-пропанол	2,08	2,17 (4,2)	2,06 (-0,8)	2,04 (-1,7)
	52,8	52,47 (-0,6)	52,56 (-0,4)	52,46 (-0,6)
	1029	1076 (4,6)	1033 (0,4)	1064 (3,4)
изобутанол	2,06	2,35 (13,8)	2,28 (10,5)	2,26 (9,5)
	52,3	51,55 (-1,4)	52,70 (0,8)	52,59 (0,6)
	1020	1052 (3,2)	1031 (1,1)	1062 (4,1)
н-бутанол	2,11	2,35 (11,2)	2,24 (6,1)	2,22 (5,0)
	53,5	54,31 (1,4)	54,40 (1,6)	54,29 (1,4)
	1044	1104 (5,8)	1060 (1,5)	1091 (4,5)
изоамилол	2,11	2,16 (2,5)	2,06 (-2,3)	2,04 (-3,2)
	53,5	52,56 (-1,8)	52,65 (-1,7)	52,54 (-1,9)
	1044	1103 (5,7)	1059 (1,4)	1090 (4,4)
1-пентанол	27,13	27,13	26,83 (-1,1)	25,90 (-4,6)
	27,13	27,13	28,22 (4,0)	27,44 (1,2)
	27,13	27,13	28,12 (3,6)	28,21 (4,0)

Таблица 6. Величины экспериментально измеренных (РУП БГЗ) концентраций компонентов в аттестованных смесях VCC-1, VCC-2 и VCC-3

Компонент	Концентрация согласно сертификату, мг/л (AA)	Измеренная концентрация, мг/л (AA) (относительное отклонение, %)		
		1-пентанол – ВС	АГ	Этанол – ВС
ацетальдегид	2,22	2,46 (10,9)	2,39 (7,7)	2,40 (7,9)
	56,2	56,13 (-0,2)	54,87 (-2,4)	54,64 (-2,8)
	1096	1144 (4,4)	1096 (0,0)	1114 (1,6)
метилацетат	2,29	2,52 (10,0)	2,45 (6,9)	2,45 (7,1)
	57,8	58,93 (1,9)	57,59 (-0,4)	57,36 (-0,8)
	1128	1180 (4,6)	1130 (0,2)	1148 (1,8)
этилацетат	2,17	2,22 (2,4)	2,15 (-0,5)	2,16 (-0,3)
	54,9	56,13 (2,3)	54,86 (0,0)	54,64 (-0,4)
	1070	1132 (5,7)	1084 (1,3)	1102 (2,9)
метанол	24,96	25,66 (2,8)	24,94 (-0,1)	24,98 (0,1)
	555,5	566,82 (2,0)	554,01 (-0,3)	551,76 (-0,7)
	10774	11332 (5,2)	10851 (0,7)	11031 (2,4)
2-пропанол	3,69	3,52 (-4,7)	3,48 (-5,6)	3,49 (-5,4)
	54,1	50,37 (-6,9)	50,23 (-7,1)	50,03 (-7,5)
	1025	1050 (2,5)	1026 (0,1)	1043 (1,8)
1-пропанол	2,08	2,19 (5,2)	2,17 (4,3)	2,17 (4,5)
	52,8	52,96 (0,4)	52,82 (0,1)	52,60 (-0,3)
	1029	1066 (3,6)	1041 (1,2)	1059 (2,9)
изобутанол	2,06	2,09 (1,5)	2,12 (2,8)	2,12 (2,9)
	52,3	51,50 (-1,5)	52,43 (0,3)	52,22 (-0,1)
	1020	1034 (1,4)	1031 (1,2)	1048 (2,8)
н-бутанол	2,11	2,26 (6,9)	2,24 (6,1)	2,24 (6,3)
	53,5	54,11 (1,1)	53,96 (0,8)	53,75 (0,4)
	1044	1081 (3,5)	1056 (1,1)	1074 (2,8)
изоамилол	2,11	2,24 (6,2)	2,22 (5,3)	2,23 (5,5)
	53,5	54,15 (1,1)	54,01 (0,9)	53,79 (0,5)
	1044	1083 (3,7)	1059 (1,4)	1076 (3,1)
1-пентанол	27,13	27,13	27,72 (2,2)	27,65 (1,9)
	27,13	27,13	26,92 (-0,8)	26,70 (-1,6)
	27,13	27,13	27,96 (3,0)	28,31 (4,3)

Таблица 7. Экспериментально измеренные величины концентраций исследуемых компонентов в аттестованной смеси VCC-0 после разбавления водой в отношении 1:1, 1:9, 1:99 и 1:999

Компонент	Концентрация согласно сертификату, мг/л (AA)	Измеренная концентрация, мг/л (AA) (Относительное отклонение, %)				
		без разбавления	разбавление 1:1	разбавление 1:9	разбавление 1:99	разбавление 1:999
ацетальдегид	4275	4556 (6,6)	4451 (4,1)	4340 (1,5)	4406 (3,1)	4280 (0,1)
метилацетат	4397	4436 (0,9)	4127 (-6,1)	3961 (-9,9)	4002 (-9,0)	4292 (-2,4)
этилацетат	4173	4253 (1,9)	4018 (-3,7)	3780 (-9,4)	3762 (-9,8)	4107 (-1,6)
метанол	41995	42586 (1,4)	40462 (-3,7)	39043 (-7,0)	38645 (-8,0)	38764 (-7,7)
2-пропанол	3991	4112 (3,0)	4000 (0,2)	3875 (-2,9)	3866 (-3,1)	3818 (-4,3)
1-пропанол	4012	4076 (1,6)	3973 (-1,0)	3868 (-3,6)	3862 (-3,7)	3820 (-4,8)
изобутанол	3975	4049 (1,9)	4007 (0,8)	3904 (-1,8)	3903 (-1,8)	4140 (4,1)
н-бутанол	4071	4174 (2,5)	4096 (0,6)	4012 (-1,4)	4107 (0,9)	4024 (-1,2)
изоамилол	4071	4458 (9,5)	4412 (8,4)	4318 (6,1)	4479 (10,0)	3937 (-3,3)

Дальнейшее исследование точности метода было выполнено с использованием государственных стандартных образцов ГСО-8404 и ГСО-8405. Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 8, 9*

Таблица 8. Экспериментально измеренные величины концентраций исследуемых компонентов в государственных стандартных образцах ГСО-8404

Компонент	Концентрация согласно сертификату, мг/л (АА)	Измеренная концентрация, мг/л (АА) (относительное отклонение, %)	
		1-пентанол – ВС	Этанол – ВС
ацетальдегид	4,48	4,29 (-4,3)	4,33 (-3,4)
метилацетат	4,79	4,88 (1,9)	4,93 (2,9)
этилацетат	4,69	4,38 (-6,5)	4,43 (-5,5)
метанол	56,16	54,95 (-2,2)	55,51 (-1,2)
2-пропанол	5,42	5,22 (-3,7)	5,27 (-2,8)
1-пропанол	4,17	4,17 (0,1)	4,22 (1,3)
изобутанол	4,17	4,44 (6,5)	4,49 (7,6)
н-бутанол	4,17	4,31 (3,4)	4,36 (4,5)
изоамилол	4,17	4,40 (5,5)	4,44 (6,4)
1-пентанол	27,13	27,13 (0,0)	27,38 (0,9)

Таблица 9. Экспериментально измеренные величины концентраций летучих компонентов в государственных стандартных образцах ГСО-8405

Компонент	Концентрация согласно сертификату, мг/л (АА)	Измеренная концентрация, мг/л (АА) (относительное отклонение, %)	
		1-пентанол – ВС	Этанол – ВС
ацетальдегид	11,25	11,97 (6,4)	12,11 (7,6)
метилацетат	11,50	10,34 (-10,1)	10,04 (-12,7)
этилацетат	11,25	10,87 (-3,4)	10,31 (-8,4)
метанол	136,76	128,19 (-6,3)	127,84 (-6,5)
2-пропанол	11,50	11,98 (4,2)	12,10 (5,2)
1-пропанол	10,00	10,72 (7,2)	10,70 (7,0)
изобутанол	10,00	9,98 (-0,2)	9,95 (-0,5)
н-бутанол	10,00	10,29 (2,9)	10,27 (2,7)
изоамилол	10,00	10,14 (1,4)	10,10 (1,0)
1-пентанол	68,83	68,83 (0,0)	68,57 (-0,4)

Анализ результатов расчета величин концентраций примесей в разнообразной готовой продукции РУП «Бобруйский гидролизный завод», выполненных по традиционному методу абсолютной градуировки и по предложенному новому методу «этанол-ВС», показал, что расхождение между ними не превосходит 10 %.

Таким образом, целью данной работы являлась демонстрация возможностей, а также всесторонняя верификация нового методического подхода использования этанола в качестве внутреннего стандарта при анализе летучих токсичных соединений в алкогольной продукции. Параметры современных газовых хроматографов позволяют с необходимой точностью одновременно регистрировать пики откликов примесей и пик основного компонента (этанола). Все это, а также простота и доступность применения говорят об эффективности его использования в повседневной практике аналитических и испытательных лабораторий.

Проведенное сравнение полученных результатов экспериментальных исследований с широко используемыми методами внутреннего стандарта на аттестованных смесях, государственных стандартных образцах и на готовой продукции РУП «Бобруйский гидролизный завод», свидетельствует о высоких метрологических параметрах предложенного метода. Относительная неопределенность измерения массовой концентрации испытуемых компонентов не превосходит 11 % в соответствии с СТБ ИСО 5725-4-2002.

Авторы благодарят всех участников дискуссий за их критические замечания, а также за предоставленные для обсуждения экспериментальные материалы и поддержку развития нового методического подхода «этанол-ВС».

ЛИТЕРАТУРА

1. AOAC Official Methods 972.10. Alcohol (higher) and ethyl acetate in distilled liquors. Alternative gas chromatographic method, 1975.
2. AOAC Official Methods 972.11. Methanol in distilled liquors. Gas chromatographic method, 1973.
3. Commission Regulation (EC) № 2870/2000 of 19 December 2000 laying down Community reference methods for the analysis of spirits drinks, 2000.
4. ГОСТ Р 51698-2000. Водка и спирт этиловый. Газохроматографический экспресс-метод определения токсичный микропримесей в водке и спирте этиловом, 2000.
5. ГОСТ Р 51762-2001. Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический метод определения содержания летучих кислот и фурфурола, 2001.
6. ГОСТ Р 52363-2005. Спиртосодержащие отходы спиртового и ликероводочного производства. Газохроматографический метод определения содержания летучих органических примесей, 2005.
7. ГОСТ Р 53419-2009. Спирт этиловый-сырец из пищевого сырья. Газохроматографический метод определения содержания летучих органических примесей, 2009.
8. Использование основного компонента (растворителя) в качестве внутреннего стандарта при хроматографическом определении примесей / С. В. Черепица [и др.] // Журнал аналитической химии. — 2003. — Т. 58, № 4. — С. 416–420.
9. Метрологическое обеспечение контроля качества и безопасности водки и спирта этилового в Республике Беларусь: проблемы и решения / С. В. Черепица [и др.] // Метрология и приборостроение. — 2011. — № 1. — С. 33–42.
10. Использование этанола в качестве внутреннего стандарта при количественном определении содержания токсичных микропримесей в алкогольной продукции / С. В. Черепица [и др.] // Доклады НАН Беларуси. — 2012. — Т. 56, № 1. — С. 65–70.

Рукопись статьи поступила в редакцию 20.04.2012

**S. V. Charapitsa, A. N. Kavalenka, A. L. Mazanik, N. M. Makoed,
S. N. Sytova N. I. Zayats, N. V. Kulevich**

QUANTITATIVE DETERMINATION OF IMPURITIES COMPOUNDS IN SPIRIT DRINKS WITH ETHANOL AS INTERNAL STANDARD

In the paper analysis of the present standard base for safety and quality testing of spirit drinks in the world has been done. There were presented results of experimental investigation on determination of metrological characteristics of proposed early of the new methodical approach «ethanol-ISTD». It is the using of ethanol as internal standard for quantitative determination of toxic impurities concentration in alcohol drinks. Results obtained show the possibility of development of new international standard of procedure of measurement allowing substantially increase the level of determining data validity. On the other hand it allows considerably simplify the procedure of measurement. Proposed method «ethanol-ISTD» can be easily implemented in daily practice of analytical and testing laboratories.