

Прямое определение количественного содержания летучих органических примесей в спиртосодержащих отходах спиртового и ликероводочного производства

С. В. Черепица, канд. физ.-мат. наук; **А. Н. Коваленко**; **Н. В. Кулевич**;

А. Л. Мазаник; **Н. М. Макоед**; **С. Н. Сытова**, канд. физ.-мат наук

Институт ядерных проблем Белгосуниверситета, г. Минск

Н. И. Заяц, канд. техн. наук

Белорусский государственный технологический университет, г. Минск

Ключевые слова: спиртосодержащая и алкогольная продукция, этанол; внутренний стандарт; летучие компоненты; газовая хроматография

Key words: spirit drinks; ethanol; internal standard; volatile compounds; gas chromatography

Определение летучих органических примесей в головной фракции, концентрации головных примесей, промежуточной фракции и в спиртосодержащих отходах ликероводочного производства выполняется газохроматографическим методом в соответствии с ГОСТ Р 52363 [1]. Непосредственно результатом газохроматографических измерений является величина концентрации исследуемых примесей, выраженная в граммах на литр раствора испытуемого образца. Для получения величин концентраций, выраженных в граммах на литр безводного спирта (absolute alcohol — АА), требуется определить объемную долю этилового спирта в испытуемом образце. В ГОСТ Р 52363 нет указаний на метод, с помощью которого необходимо выполнять данную процедуру. На практике, как правило, определение объемного содержания этилового спирта выполняют ареометром по ГОСТ 3639 [2]. Однако данный метод распространяется только на бинарные водно-этанольные растворы. Содержание высших спиртов, входящих в состав сивушного масла испытуемых образцов, может достигать до 300 г на 1 л безводного спирта и такие растворы бинарными не являются. В таком случае определение объемного содержания этилового спирта ареометром приводит к большим ошибкам.

Величину возникающей ошибки можно оценить на следующем примере. Для простоты и наглядности предположим, что у нас имеется испытуемая смесь, состоящая из этанола с объемной концентрацией 48 %, изоамилола — 20 %

и воды — 32 %. Расчеты показывают, что плотность такой смеси составляет 860,7 г/л и массовая концентрация изоамилола составляет 161,8 г на 1 л раствора или 337,1 г на 1 л безводного спирта. Такой же плотностью будет обладать и бинарная водно-этанольная смесь с объемной долей этанола в 66,1 %. Как следствие, измерения объемной доли этилового спирта в испытуемой смеси, выполненные по ГОСТ 3639, дадут завышенное значение на 12,1 % значение (66,1 % вместо 48 %). В то же время измерения в 66,1 % массовой концентрации примесей (сивушное масло), выполненные по ГОСТ Р 52363, дадут заниженное значение, равное 244,7 г на 1 л безводного спирта вместо истинного значения 337,1 г на 1 л безводного спирта. Наличие таких существенных систематических завышений качественных параметров продукции ставит в неравное положение производителей и потребителей спиртосодержащей продукции.

Эффективное решение данной проблемы на практике может быть достигнуто с помощью прямого определения количественного содержания примесей в спиртосодержащей продукции на основе метода внутреннего стандарта (ВС) с использованием в качестве последнего этанола. В работах [3, 4] возможности предлагаемого метода были проанализированы для определения количественного содержания летучих органических соединений в алкогольной продукции и проведен анализ существующих регулирующих документов [5–10]. На примерах работы испытательных лабораторий по контро-

лю качества и безопасности алкогольной продукции в Республике Беларусь была показана высокая правильность, простота и эффективность по сравнению с [5–10] использования этанола в качестве ВС. Анализ полученных экспериментальных данных [4] показал, что относительная неопределенность измерения массовой концентрации испытуемых компонентов по предложенному методу этанол-ВС не превосходит 11 % в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-4–2002. Полученные результаты указывают на возможность разработки нового международного стандарта выполнения измерений, позволяющего, с одной стороны, существенно повысить уровень достоверности определяемых данных, а, с другой — значительно упростить саму процедуру выполнения измерений.

Теоретические основы метода. Основное отличие предложенного методического подхода, заключающегося в использовании этанола в качестве ВС от классического метода внутреннего стандарта состоит в следующем. В случае обычного метода ВС градуировка 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 ВС по следующей формуле

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

где A_i^{st} и A_{IS}^{st} — площади хроматографических пиков i -го компонента и внутреннего стандарта, соответственно, C_i^{st} и C_{IS}^{st} — концентрации i -го компонента и внутрен-

него стандарта, соответственно, выражены в мг на 1 л безводного спирта.

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

$$C_i = RF_i \frac{A_i}{A_{IS}} C_{IS} \frac{100}{Strength}, \quad (2)$$

где A_i и A_{IS} — площади хроматографических пиков *i*-го компонента и внутреннего стандарта в исследуемом образце, соответственно, C_{IS} — концентрация внутреннего стандарта, $Strength$ — содержание этанола в образце, выраженное в объемных %.

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

$$RF_i^{Et} = \frac{A_{Et}^{st} / C_{Et}^{st}}{A_i^{st} / C_i^{st}} = \frac{A_{Et}^{st} C_i^{st}}{A_i^{st} \rho_{Et}}, \quad (3)$$

где C_i^{st} — концентрация *i*-го компонента, выраженная в мг на 1 л безводного спирта, ρ_{Et} — плотность этанола.

Тогда величина концентрации *i*-го компонента C_i , выраженная в мг на 1 л безводного спирта может быть представлена следующим выражением:

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

Подставляя в (4) величину RF_i из (3) получаем окончательное выражение для концентрации *i*-го компонента

$$C_i = RF_i^{Et} \frac{A_i}{A_{Et}} \rho_{Et} = C_i^{st} \frac{A_{Et}^{st}}{A_i^{st}} \cdot \frac{A_i}{A_{Et}}. \quad (5)$$

При определении градуировочных характеристик прибора, усредненных по нескольким измерениям аттестованных смесей с известным содержанием компонентного состава, выражение для коэффициентов RF_i может быть записано в следующем виде:

$$RF_i = \frac{\sum_{j=1}^N (A_{ij}^{st} / A_{Eij}^{st}) (C_j^{st} / C_{Ej}^{st})}{\sum_{j=1}^N (A_{ij}^{st} / A_{Eij}^{st})^2}, \quad (6)$$

где N — число измерений аттестованных смесей.

Подстановка величины коэффициентов RF_i из (6) в уравнение (4) приводит к следующему выражению для определения величин концентраций *i*-го компонента относительно безводного спирта C_i , мг/л (AA):

$$C_i = RF_i^{Et} \frac{A_i}{A_{Et}} \rho_{Et} = \frac{\sum_{j=1}^N (A_{ij}^{st} / A_{Eij}^{st}) C_j^{st}}{\sum_{j=1}^N (A_{ij}^{st} / A_{Eij}^{st})^2} \cdot \frac{A_i}{A_{Et}} \quad (7)$$

Важно отметить тот факт, что в окончательных выражениях (5) и (7) для определения концентрации *i*-го компонента C_i величина плотности этилового спирта не входит.

Согласно (4), (5) и (7) величина концентрации *i*-го компонента выражена непосредственно в мг на 1 л безводного спирта. Проводить дополнительные измерения объемного содержания этилового спирта в образце не требуется. Стоит также подчеркнуть, что в рассматриваемом случае непосредственно процедура введения вещества ВС в анализируемый образец отсутствует, поскольку этанол уже содержится в образце. Это существенно упрощает всю процедуру выполнения измерений.

Возможность использовать указанный метод 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 , поэтому регистрация сигнала от компонентов примесей и от основного компонента этанола происходит без каких-либо искажений.

Экспериментальные исследования.

Для оценки метрологических параметров предложенного метода 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 ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002. Правильность (лабораторное смещение) оценивалась по ГОСТ Р ИСО 5725-4-2002.

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 опреде-

ляемых 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 градуировки прибора и контрольные образцы для исследований были подготовлены путем добавления отдельных стандартных соединений в водно-этанольные смеси (96:4).

Для исследования метрологических характеристик предложенного метода анализа этанол-ВС были выполнены экспериментальные исследования по определению количественного содержания искоемых примесей в пробах с величинами концентраций, различающимися между собой в тысячи раз. Исследуемые образцы были приготовлены следующим образом. Вначале был приготовлен весовым методом образец водно-этанольной смеси (4:96) с концентрацией исследуемых примесей на уровне 4000 мг на 1 л безводного спирта. Затем данный образец был последовательно разбавлен дистиллированной водой в соотношении 1:1, 1:9, 1:99, 1:999 и 1:9999. Измерение каждой испытуемой смеси выполнялось дважды. В круглых скобках приведены величины относительных отклонений измеренных концентраций от значений концентраций, рассчитанных при приготовлении весовым методом. В квадратных скобках приведены величины концентраций компонентов, выраженные в мг на 1 л раствора.

Экспериментально измеренные величины концентраций исследуемых компонентов в аттестованной смеси ВСС-0 после разбавления водой в отношении 1:1, 1:9, 1:99, 1:999 и 1:9999 приведены в таблице.

Для наглядности работы предложенного метода этанол-ВС полученные экспериментальные данные представлены в

Компонент	Концентрация компонентов в приготовленной смеси, мг/л (АА)	Измеренная концентрация, мг на 1 л безводного спирта (Относительное отклонение, %) [Концентрация компонентов в приготовленной смеси, мг на 1 л раствора]					
		Степень разбавления					
		—	1:1	1:9	1:99	1:999	1:9999
Ацетальдегид	4275	4556 (6,6) [3768]	4451 (4,1) [1884]	4340 (1,5) [377]	4406 (3,1) [37,7]	4280 (0,1) [3,77]	Не анализировалось
Метилацетат	4397	4436 (0,9) [3875]	4127 (-6,1) [1938]	3961 (-9,9) [388]	4002 (-9,0) [38,8]	4292 (-2,4) [3,88]	То же
Этилацетат	4173	4253 (1,9) [3678]	4018 (-3,7) [1839]	3780 (-9,4) [368]	3762 (-9,8) [36,8]	4107 (-1,6) [3,68]	»
Метанол	41995	42 586 (1,4) [37 017]	40 462 (-3,7) [18 509]	39 043 (-7,0) [3702]	38 645 (-8,0) [370,2]	38 764 (-7,7) [37,02]	39 210 (-6,6) [3,702]
2-Пропанол	3991	4112 (3,0) [3518]	4000 (0,2) [1759]	3875 (-2,9) [352]	3866 (-3,1) [35,2]	3818 (-4,3) [3,52]	Не анализировалось
1-Пропанол	4012	4076 (1,6) [3536]	3973 (-1,0) [1768]	3868 (-3,6) [354]	3862 (-3,7) [35,4]	3820 (-4,8) [3,54]	То же
Изо-бутанол	3975	4049 (1,9) [3504]	4007 (0,8) [1752]	3904 (-1,8) [350]	3903 (-1,8) [35,0]	4140 (4,1) [3,50]	»
n-Бутанол	4071	4174 (2,5) [3588]	4096 (0,6) [1794]	4012 (-1,4) [359]	4107 (0,9) [35,9]	4024 (-1,2) [3,59]	»
Изо-амилол	4071	4458 (9,5) [3588]	4412 (8,4) [1794]	4318 (6,1) [359]	4479 (10,0) [35,9]	3937 (-3,3) [3,59]	»
Этанол	789 300	[695 748]	[347 874]	[69 575]	[6958]	[696]	[69,6]

виде графиков на рис. 1–5 для основных исследуемых компонентов: ацетальдегида, метилацетата, метанола, этанола и n-бутанола. Для остальных исследуемых компонентов графики выглядят аналогичным образом.

На рис. 1–5 для каждого компонента приведены по три графика, выражающие зависимости отклика детектора к количеству исследуемого компонента, попадающего в детектор, и двум величинам концентраций компонента, выраженных в мг на 1 л раствора и в мг на 1 л абсолютного спирта. Справа приведены соответствующие зависимости вида $y = ax$. При этом величина коэффициента корреляции R^2 составляла 0,996–0,999. Хорошо видно, что при разбавлении исследуемого образца водой даже в 1000 раз предлагаемый метод этанол-ВС дает удовлетворительные результаты. Об этом говорит постоянство величины концентрации каждого исследуемого компонента в пересчете на 1 л безводного спирта при размахе отклика детектора, например, для метанола и этанола, вплоть до 10 000 раз.

Таким образом, вместо сомнительного определения ареометром объемного содержания этилового спирта в сложных небинарных смесях предлагается использовать метод этанол-ВС. В данном случае не требуется не только никакой дополнительной процедуры введения ВС в испытуемую смесь, но и дополнительных прямых измерений объемного содержания этанола в исследуемом образце.

Заключение. Целью данной работы являлась демонстрация возможностей нового метода использования этанола в качестве внутреннего стандарта при количественном определении содержания

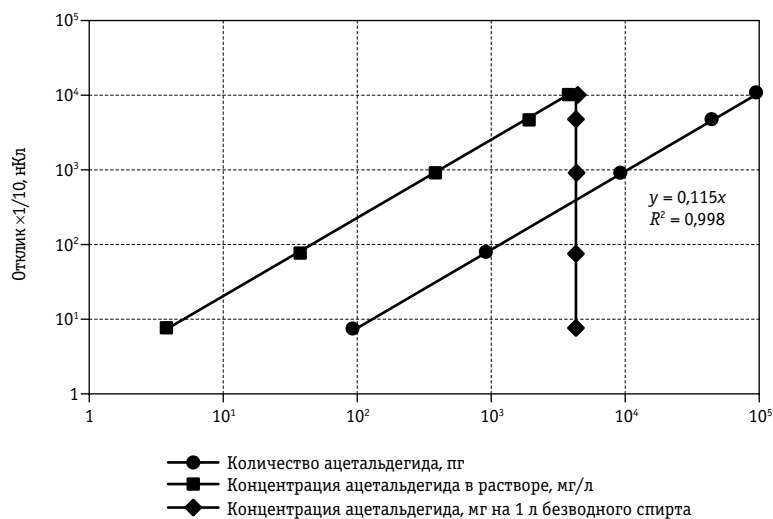


Рис. 1. Результаты экспериментов по определению количественного содержания ацетальдегида

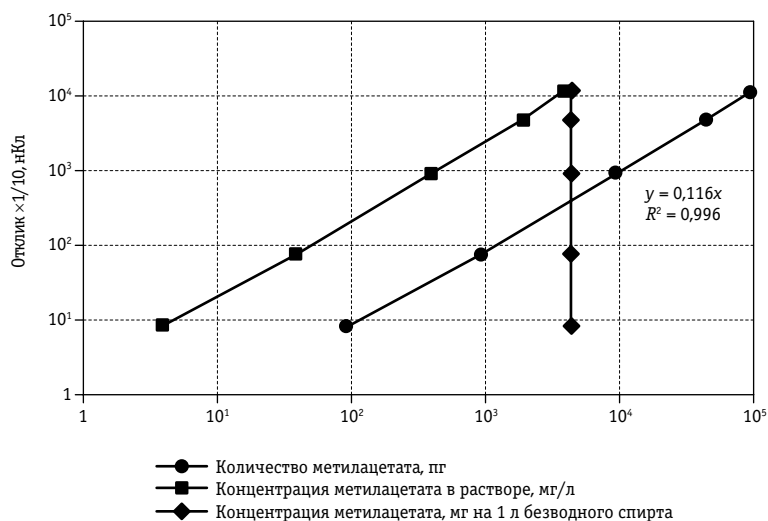


Рис. 2. Результаты экспериментов по определению количественного содержания метилацетата

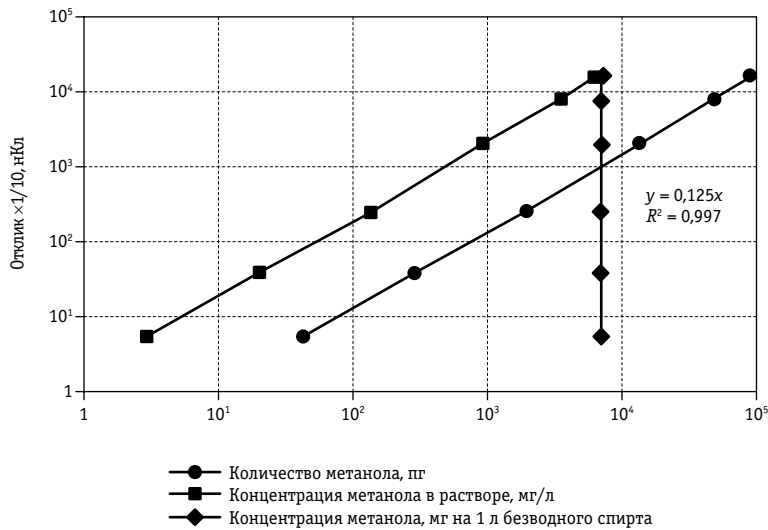


Рис. 3. Результаты экспериментов по определению количественного содержания метанола

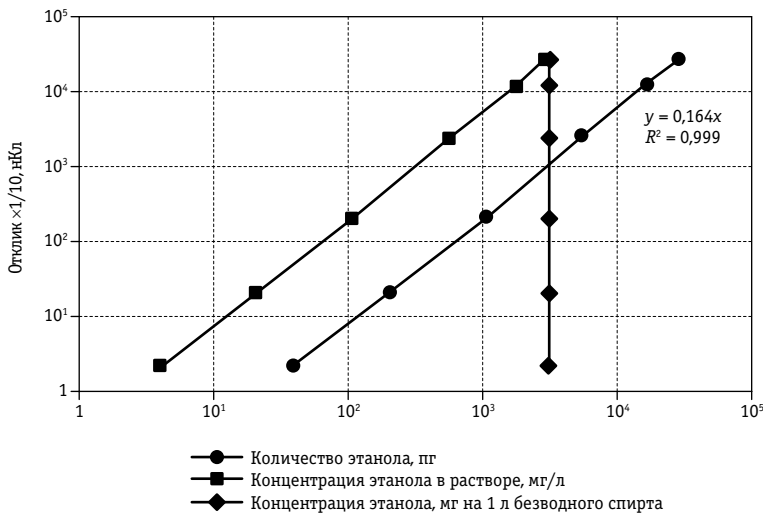


Рис. 4. Результаты экспериментов по определению количественного содержания этанола

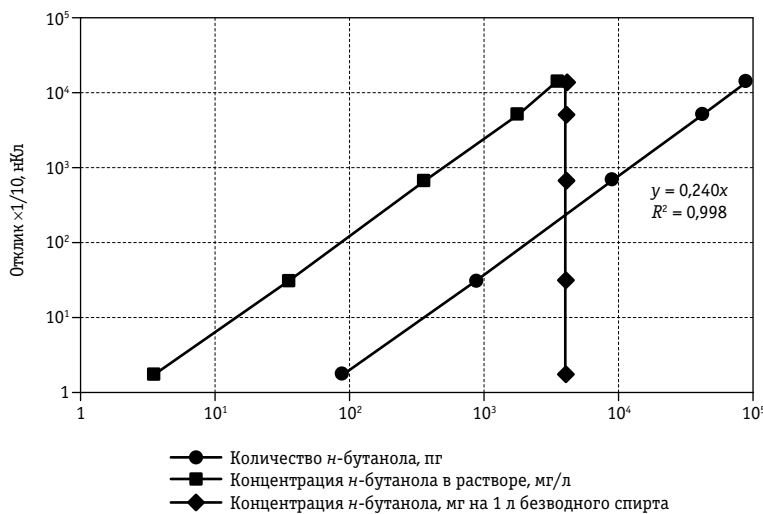


Рис. 5. Результаты экспериментов по определению количественного содержания n-бутанола

примесей в спиртосодержащей продукции. Параметры современных газовых хроматографов позволяют с необходимой точностью одновременно регистрировать пики откликов примесей и пик основного компонента (этанола). Полученные результаты указывают на возможность разработки нового международного стандарта выполнения измерений, позволяющего, с одной стороны, существенно повысить уровень достоверности определяемых данных, и, с другой стороны, значительно упростить саму процедуру выполнения измерений. Все это, а также простота и доступность применения нового метода говорят об эффективности его использования в повседневной практике аналитических и испытательных лабораторий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- ГОСТ Р 52363–2005. Спиртосодержащие отходы спиртового и ликероводочного производства. Газохроматографический метод определения содержания летучих органических примесей, 2005.
- ГОСТ 3639. Растворы водно-спиртовые. Методы определения концентрации этилового спирта, 1981.
- 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.
- Количественное определение содержания микропримесей в алкогольной продукции с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта/С. В. Черепица [и др.]/Пищевая промышленность: наука и технологии. 2012. — №2 (16). — С. 86–94.
- AOAC Official Methods 972.10. Alcohol (higher) and ethyl acetate in distilled liquors. Alternative gas chromatographic method, 1975.
- AOAC Official Methods 972.11. Methanol in distilled liquors. Gas chromatographic method, 1973.
- Commission Regulation (EC) No 2870/2000 of 19 December 2000 laying down Community reference methods for the analysis of spirits drinks, 2000.
- ГОСТ Р 51698–2000. Водка и спирт этиловый. Газохроматографический экспресс-метод определения токсичных микропримесей в водке и спирте этиловом, 2000.
- ГОСТ Р 52788–2007. Спирт этиловый и спиртосодержащая продукция. Газохроматографический метод определения содержания кроtonового альдегида (денатурирующей добавки), 2007.
- ГОСТ Р 53419–2009. Спирт этиловый-сырец из пищевого сырья. Газохроматографический метод определения содержания летучих органических примесей, 2009.