

РАЗРАБОТКА МЕТОДА КОРРЕКТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА СПИРТСОДЕРЖАЩЕЙ ПРОДУКЦИИ

С.В. ЧЕРЕПИЦА¹, Т.Г. КОРОТКОВА², Ю.Н. КОТОВ³, Н.В. КУЛЕВИЧ¹, С.Н. СЫТОВА¹, Ю.Ф. ЯКУБА⁴

¹ Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, 220089, г. Минск, ул. Грушевская, 124; электронная почта: chere@inp.bsu.by

² Кубанский государственный технологический университет, 350072, г. Краснодар, ул. Московская, 2; электронная почта: intrel@kubstu.ru

³ Филиал ОАО «Росспиртпром» «Ликероводочный завод Чебоксарский»,

428018, г. Чебоксары, ул. Константина Иванова, 63; электронная почта: Kotov.Yuri@rosspirom.ru

⁴ Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский институт садоводства и виноградарства, 350072, г. Краснодар, ул. 40 лет Победы, 39; электронная почта: kubansad@kubannet.ru

Представлены теоретические основы и результаты экспериментальных исследований метода корректного определения количественного содержания этанола в отходах спиртового и ликероводочного производства. Разработанный метод может быть легко внедрен в практику аналитических и контрольных лабораторий, для его освоения не требуется дополнительных материальных, финансовых или временных затрат. В соответствии с предложенным методом достаточно использовать для расчета полученные по ГОСТ Р 52363–2005 и по ГОСТ 3639–79 исходные измерения.

Ключевые слова: алкогольная и спиртосодержащая продукция, концентрация этанола, газовая хроматография.

Определение объемного содержания этанола в спиртосодержащей продукции на практике, как правило, осуществляют с помощью ареометра или пикнометра в соответствии с ГОСТ 3639–79 [1]. Однако данный метод распространяется только на бинарные водно-этанольные растворы. С помощью ареометра или пикнометра измеряют непосредственно величину плотности исследуемой жидкости, обусловленную концентрацией безводной составляющей спиртосодержащего образца и концентрацией воды [2].

Наличие определенных концентраций органических соединений в ряде спиртосодержащих продуктов, например в отходах спиртового и ликероводочного производства, приводит к заметному долевному вкладу этих соединений в величину плотности исследуемого спиртосодержащего образца. Как следствие, прямой расчет объемного содержания этилового спирта по ГОСТ 3639–79 для таких спиртосодержащих продуктов дает величину крепости, которая может существенно отличаться от истинной. Использование некорректно рассчитанного объемного содержания этилового спирта приводит к неверным результатам определения величин концентраций летучих органических соединений в спиртосодержащей продукции по ГОСТ Р 52363–2005 [3], выраженных в миллиграммах на литр безводного спирта (Absolute Alcohol – AA) [4].

Корректный учет измеренной величины плотности исследуемого образца по ГОСТ 3639–79 с определенными в соответствии с [4] величинами количественного содержания летучих органических примесей в безводной части образца позволит повысить точность определения содержания этанола в спиртосодержащем продукте.

Для описания расчетов концентрационного состава исследуемого спиртосодержащего образца будем полагать, что он приготовлен путем смешения двух отдельных смесей. Первая исходная смесь представляет собой чистую воду. Вторая смесь представляет собой безводную часть исследуемого образца, состоящую из i -х летучих органических компонентов, в том числе этанола.

Плотность раствора после смешения воды с безводной частью образца может быть представлена в виде уравнения

$$\rho_T = C_W \rho_W^{\text{eff}} + (1 - C_W) \sum_{(i)} \rho_i C_i^* \quad (1)$$

где ρ_T – плотность смеси, мг/л; $\rho_W^{\text{eff}} = \rho_W F(C_W, C_{Eth})$ – эффективная плотность воды в смеси, мг/л; $\rho_W = 998230$ мг/л – плотность чистой воды при 20°C; $F(C_W, C_{Eth})$ – фактор, учитывающий эффект «увеличения величины плотности воды» при смешивании ее с этанолом [2]; ρ_i – плотность i -го летучего органического компонента, мг/л; C_i^* – концентрация объемная i -го летучего органического компонента, в том числе этанола, в безводной части образца, мл/мл; C_W, C_{Eth} – объемные концентрации воды и этанола в образце, мл/мл.

Аналитическая зависимость величины $F(C_W, C_{Eth})$ в диапазоне значений относительной объемной плотности воды в этаноле $x = C_W / (C_W + C_{Eth})$ от 0,03 до 1,00 может быть достаточно точно представлена в виде эмпирической формулы

$$F(C_W, C_{Eth}) = ax^6 + bx^5 + cx^4 + dx^3 + ex^2 + fx + g, \quad (2)$$

где $a = 2,927640$; $b = -10,644476$; $c = 15,987792$; $d = -12,689606$; $e = 5,651212$; $f = -1,532252$; $g = 1,300137$.

Зависимость фактора F от относительной концентрации воды к этанолу является монотонной без экстремумов и может быть представлена аналитической функцией (рис. 1).

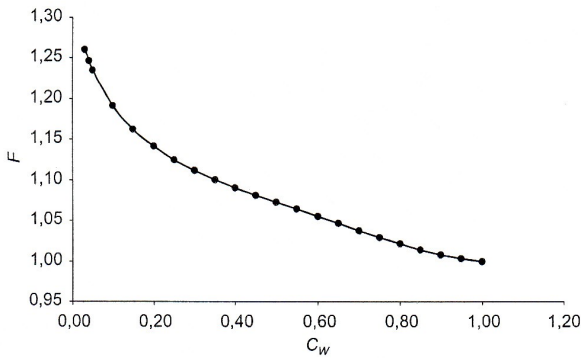


Рис. 1

Величины объемных концентраций *i*-х летучих органических компонентов, в том числе этанола, в безводной части образца могут быть представлены уравнением

$$C_i^* = \left(\frac{\tilde{C}_i}{\rho_i} \right) / \left(\sum_{(i)} \frac{\tilde{C}_i}{\rho_i} \right), \quad (3)$$

где \tilde{C}_i – концентрация *i*-го летучего органического компонента в безводной части образца, в том числе этанола, мг/л безводного спирта (АА), определяется из хроматографических данных методом прямого определения концентраций летучих органических соединений с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта [3]

$$\tilde{C}_i = RRF_i \frac{A_i}{A_{Eih}} \rho_{Eih} = \left(\frac{\tilde{C}_i^{st}}{A_i^{st}} / \frac{\tilde{C}_{Eih}^{st}}{A_{Eih}^{st}} \right) \frac{A_i}{A_{Eih}} \rho_{Eih} = \tilde{C}_i^{st} \frac{A_i^{st}}{A_i} \frac{A_i}{A_{Eih}^{st}}, \quad (4)$$

где A_i, A_{Eih} – соответственно площади хроматографических пиков *i*-го компонента и этанола в исследуемой смеси, $\rho_{Eih} = 789270$ мг/л – плотность этанола, мг/л; RRF_i – относительные коэффициенты чувствительности детектора хроматографа для *i*-го определяемого компонента смеси относительно этанола; A_i^{st}, A_{Eih}^{st} – соответственно площади хроматографических пиков *i*-го компонента и этанола при измерении стандартной смеси для градуировки хроматографа; $\tilde{C}_i^{st}, \tilde{C}_{Eih}^{st}$ – соответственно концентрации *i*-го компонента и этанола, мг/л безводного спирта, в стандартной смеси для градуировки хроматографа.

После подстановки (3) в (1) найдем выражение для определения объемной концентрации воды в образце

$$C_w = \frac{\rho_T \sum_{(i)} \frac{\tilde{C}_i}{\rho_i} - \sum_{(i)} \tilde{C}_i}{\rho_w F(C_w, C_{Eih}) \sum_{(i)} \frac{\tilde{C}_i}{\rho_i} - \sum_{(i)} \tilde{C}_i}. \quad (5)$$

Величина объемной концентрации *i*-го летучего органического компонента, в том числе этанола, в образце C_i может быть представлена уравнением

$$C_i = (1 - C_w) C_i^*. \quad (6)$$

Фактор $F(C_w, C_{Eih})$ является плавной функцией, и систему уравнений (1)–(6) можно решать методом последовательных приближений. В нулевом приближении полагаем, что величина фактора $F^{(0)}(C_w, C_{Eih}) = 1$.

Тогда соответствующие выражения (5) и (6) будут представлены в виде

$$C_w^{(0)} = \frac{\rho_T \sum_{(i)} \frac{\tilde{C}_i}{\rho_i} - \sum_{(i)} \tilde{C}_i}{\rho_w \sum_{(i)} \frac{\tilde{C}_i}{\rho_i} - \sum_{(i)} \tilde{C}_i}; \quad (7)$$

$$C_i^{(0)} = (1 - C_w^{(0)}) C_i^*. \quad (8)$$

В *j*-м приближении величина фактора вычисляется по формуле (2) при значении аргумента $x^{(j+1)} = C_w^{(j)} / (C_w^{(j)} + C_{Eih}^{(j)})$. Соответствующие выражения для величин концентраций воды и органических компонентов (5) и (6) будут представлены в виде

$$C_w^{(j+1)} = \frac{\rho_T \sum_{(i)} \frac{\tilde{C}_i}{\rho_i} - \sum_{(i)} \tilde{C}_i}{\rho_w F^{(j+1)}(x^{(j+1)}) \sum_{(i)} \frac{\tilde{C}_i}{\rho_i} - \sum_{(i)} \tilde{C}_i}; \quad (9)$$

$$C_i^{(j+1)} = (1 - C_w^{(j+1)}) C_i^*. \quad (10)$$

Решения системы линейных алгебраических уравнений (2), (9), (10) можно найти численно, запрограммировав алгоритм последовательных приближений, например, в вычисляемых электронных таблицах MS Excel. Число приближений определяется задаваемой точностью определения искомых величин, например объемной концентрацией этанола в испытуемом образце.

Таким образом, на основании данных измерений плотности по ГОСТ 3639–79 и хроматографических данных компонентного состава по методу [3] по формуле (9) определяется величина объемной концентрации воды в смеси, мл/мл, и по формуле (10) определяются величины объемных концентраций *i*-х летучих органических компонентов, в том числе этанола, в образце, мл/мл.

Важно обратить внимание, что никаких дополнительных, относительно регламентных, измерений не требуется. Концентрации этанола, воды и всех летучих органических компонентов исследуемого спиртосодержащего образца можно рассчитать по формулам (9) и (10) на основе полученных исходных данных хроматографического анализа по ГОСТ Р 52363–2005 и величине плотности образца по ГОСТ 3639–79.

Апробация метода была выполнена при проведении регламентных испытаний образца концентрата головных и промежуточных продуктов (КГПП) спиртового производства Поречского спиртзавода (Беларусь). Измерения плотности проводили с помощью стеклянных ареометров в соответствии с ГОСТ 3639–79. Определение компонентного состава выполняли на газовом хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000, оснащенный пламенно-ионизационным детектором.

Таблица 1

Компонент	Плотность, мг/л	Концентрация, мг/л (АА)	Концентрация, мг/л	Величина сигнала, пА · мин	RF_i	RRF_i , (Rf_i/Rf_e)
Ацетальдегид	788000	1014	90,44	6,39	14,148	1,924
Ацетон	789900	1027	91,60	10,58	8,658	1,178
Этилацетат	902000	3511	313,1	37,40	8,374	1,139
2-Бутанол	805000	1053	93,92	13,28	7,072	0,962
Метанол	792800	6185	551,6	44,38	12,430	1,691
2-Пропанол	785000	1027	91,6	10,80	8,479	1,153
Этанол	789300	789300	70397	9576	7,352	1,000
1-Пропанол	804000	1040	92,76	13,27	6,989	0,951
Этилпропионат	890000	1287	114,8	12,17	9,432	1,283
Диацетил	980000	1274	113,6	2,85	39,922	5,430
Изобутилацетат	870000	1131	100,9	14,50	6,955	0,946
Изоамилацетат	876000	1131	100,9	14,93	6,755	0,919
Изобутанол	802000	1040	92,76	15,88	5,841	0,795
1-Бутанол	810000	1053	93,93	14,95	6,282	0,855
Изоамилол	814000	1053	93,92	16,00	5,871	0,799

Таблица 2

Показатель	Объемное содержание этанола, %									
	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	95,5
По ГОСТ 3639–79	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	95,5
По составу	9,97	19,97	29,96	39,99	49,99	59,99	69,99	79,99	89,95	95,49
Отклонение	-0,03	-0,03	-0,04	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,05	-0,01

Величины абсолютных и относительных (относительно этанола) коэффициентов чувствительности RF_i и RRF_i соответственно рассчитывали на основании измеренных хроматографических данных стандартной смеси с известным содержанием исследуемых компонентов. Стандартная смесь для градуировки была приготовлена на основе серийно выпускаемой исходной смеси веществ (ИСВ) производства ВНИИ ПБТ. Вначале смесь ИСВ была разбавлена в отношении 1 : 9 чистым этанолом, затем полученный раствор был разбавлен водой в отношении 1 : 9. Концентрации исследуемых компонентов, выраженные в мг/л и в мг/л безводного спирта, а также рассчитанные коэффициенты чувствительности представлены в табл. 1.

Для оценки точностных характеристик метода приготовленные водно-спиртовые растворы с объемным содержанием этанола от 10 до 95,5% были измерены на хроматографе, по полученным хроматографическим данным и их плотности были рассчитаны величины объемного содержания этанола. Для достижения сходности результатов расчета объемного содержания этанола в 0,05% достаточно восьми итераций.

Анализ данных табл. 2 свидетельствует, что расхождение между значениями, полученными с помощью ареометра АСП-1 по ГОСТ 3639–79 и значениями, рассчитанными на основании измерений плотности и хроматографических данных, не превосходит 0,05% объемного содержания этанола.

Пример исследования образца КГПП приведен в табл. 3. В исходном образце КГПП 1 объемное содержание спирта, рассчитанное по спиртовым таблицам на основании данных ареометра и рассчитанное по предложенному методу, составило 49,5 и 31,4% соответственно. Величины концентраций исследуемых

примесей, рассчитанные по ГОСТ Р 52363–2005, в данном случае в 1,58 раза меньше соответствующих величин, определенных путем расчета по компонентному составу на основе хроматографических данных и измеренной плотности исследуемого образца.

Образец КГПП 2 был приготовлен путем добавления в исходный образец КГПП 1 ректифицированного этилового спирта до получения раствора с плотностью 882518 мг/л. Приготовленный раствор был исследован на хроматографе и измеренные данные занесены в расчетную таблицу. В этом случае объемное содержание спирта, рассчитанное по спиртовым таблицам на основании данных ареометра и рассчитанное по предложенному методу, составило 71,2 и 61,9% соответственно. Величины концентраций исследуемых примесей, рассчитанные по ГОСТ Р 52363–2005, оказались в 1,15 раза меньше соответствующих величин, определенных по предложенному методу.

Дальнейшее исследование работоспособности метода было выполнено при определении количественного состава модельной смеси, приготовленной гравиметрическим методом. Смесь состояла из воды, этанола и изоамилола в объемном соотношении 20 : 60 : 20. Хроматограмма смеси представлена на рис. 2. Измеренная концентрация изоамилола с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта составила 327,3 г/л безводного спирта.

Экспериментально измеренное с помощью ареометра АСП-1 по ГОСТ 3639–79 объемное содержание этанола в данной смеси составило 80,2%. Тогда как объемная концентрация этанола, рассчитанная на основе хроматограмм по ГОСТ Р 52363–2005 и измеренной величины плотности смеси по ГОСТ 3639–79, составила 59,3%.

Таблица 3

Компонент	Образец КГПП 1			Образец КГПП 2		
	Величина сигнала, пА · мин	Концентрация по [5], мг/л (АА)	Концентрация по ГОСТ Р 52363–2005, мг/л (АА)	Величина сигнала, пА · мин	Концентрация по [5], мг/л (АА)	Концентрация по ГОСТ Р 52363–2005, мг/л (АА)
Ацетальдегид	73,02	3286	2087	35,86	819	713
Ацетон	12,33	340	216	5,45	76	66
Этилацетат	210,17	5597	3556	103,56	1400	1218
2-Бутанон	0,37	8	5	0,30	3	3
Метанол	56,75	2243	1425	25,05	503	437
2-Пропанол	4,75	128	81	2,42	33	29
Этанол	33760,38	789300		66497,67	789300	
1-Пропанол	948,54	21083	13393	458,16	5170	4497
Этилпропионат	1,54	46	29	0,59	9	8
Диацетил	13,70	1739	1105	5,71	368	320
Изобутилацетат	1,29	29	18	0,73	8	7
Изоамилацетат	17,23	370	235	9,09	99	86
Изобутанол	6985,69	129763	82431	3432,92	32375	28162
1-Бутанол	49,49	989	628	24,2	245	214
Изоамилол	19287,57	360141	228776	9859,64	93467	81305
Плотность, мг/л	931160			882518		
Объемное содержание этанола, %		(по [5]) 49,5	(по [1]) 31,4		(по [5]) 71,2	(по [1]) 61,9

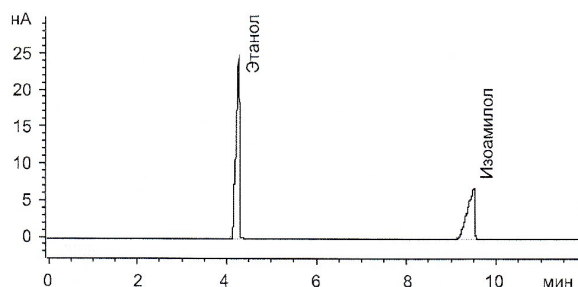


Рис. 2

Представленные теоретические основы предложенного метода позволяют сотрудникам любой контрольной лаборатории по анализу спиртосодержащей продукции провести апробацию метода, убедиться в простоте и доступности его применения, а также в эффективности его использования в повседневной практике аналитических и испытательных лабораторий.

Разработанный метод может быть легко внедрен в повседневную практику аналитических и контрольных лабораторий, так как для его освоения не требуется никаких дополнительных материальных, финансовых или временных затрат. Достаточно получить исходные измерения по ГОСТ Р 52363–2005 и по ГОСТ 3639–79 правильно рассчитать.

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории Поречского спиртзавода за помощь в апробации метода.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 3639–79. Растворы водно-спиртовые. Методы определения концентрации этилового спирта. М., 1981. 12 с.
2. Таблицы для определения содержания этилового спирта в водно-спиртовых растворах // Инструкция по приемке, хране-

нию, отпуску, транспортированию и учету этилового спирта. М., 1985. 10 с.

3. ГОСТ Р 52363–2005. Спиртосодержащие отходы спиртового и ликероводочного производства. Газохроматографический метод определения содержания летучих органических примесей. М., 2005. 23 с.

4. Прямое определение количественного содержания летучих органических примесей в спиртосодержащих отходах спиртового и ликероводочного производства / С.В. Черепица, А.Н. Коваленко, А.Л. Мазаник, Н.М. Макоед, С.Н. Сытова, Н.И. Заяц, Н.В. Кувлевич // Производство спирта и ликероводочных изделий. 2012. № 3. С. 20–23.

5. Direct Determination of Volatile Compounds in Spirit Drinks by Gas Chromatography / S.V. Charapitsa, A.N. Kavalenka, N.V. Kulevich, N.M. Makoed, A.L. Mazanik, S.N. Sytova, N.I. Zayats, Yu.N. Kotov // J. Agric. Food Chem. 2013. Vol. 61. № 12. P. 2950–2956.

REFERENCES

1. GOST 3639–79. *Rastvory vodno-spirtovyje. Metody opredeleniya kontsentratsii etilovogo spirta* (Solutions aqueous-alcoholic. Methods of determination of concentration of ethyl alcohol), Moscow, 1981, 12 p.

2. *Instruktsiya po priemke, khraneniyu, otpusku, transportirovaniyu i uchetu etilovogo spirta* (Instruction on acceptance, storage, distribution, transportation and accounting of ethyl alcohol), Moscow, 1985. 10 p.

3. GOST R 52363–2005. *Spirtosoderzhashchie otkhody spirtovogo i likerovodochного производства. Gazokhromatograficheskiy metod opredeleniya soderzhaniya letuchikh organicheskikh primesej* (Alcohol-containing waste of spirit and alcoholic beverage production. Gas chromatographic method of definition of the content of flying organic impurity), Moscow, 2005, 23 p.

4. Cherepitsa S.V., Kovalenka A.N., Mazanik A.L., Makoed N.M., Sytova S.N., Zayats N.I., Kulevich N.V., *Proizvodstvo spirta i likerovodochnykh izdeliy*, 2012, no. 3, pp. 20–23.

5. Charapitsa S.V., Kavalenka A.N., Kulevich N.V., Makoed N.M., Mazanik A.L., Sytova S.N., Zayats N.I., Kotov Yu.N., *J. Agric. Food Chem.*, 2013, Vol. 61, no. 12, pp. 2950–2956.

Поступила 23.04.13 г.