

А.Н. ЛОВЯГИН, Л.А. ШЕВЧЕНКО, И.В. ПИЩИТА

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ И ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИВУШНЫХ МАСЕЛ В СПИРТЕ

Проведено визначення характерних компонентів сивушного масла в етиловому ректифікованому спирті фотометричним і газохроматографічним методами. Показані шляхи оптимізації газохроматографічного розділення та визначення проблемних пар "ізопропанол / етанол" та "н-пропанол / етилбутират". Досліджена чутливість реакції Комаровського до індивідуальних компонентів сивушного масла. Правильність фотометричного та газохроматографічного визначення сивушного масла перевірена методом "введено — знайдено". Показано, що фотометричний метод не дозволяє достовірно визначати ізопропанол та н-пропанол за стандартними методиками. Газохроматографічне визначення цих домішок відзначається задовільними метрологічними характеристиками.

Проведено определение характерных компонентов сивушного масла в этиловом ректификованном спирте фотометрическим и газохроматографическим методами. Показаны пути оптимизации газохроматографического разделения и определения проблемных пар "изопропанол / этанол" и "н-пропанол / этилбутират". Изучена чувствительность реакции Комаровского к индивидуальным компонентам сивушного масла. Правильность фотометрического и газохроматографического определения сивушного масла проверена методом "введено — найдено". Показано, что фотометрическое определение не позволяет достоверно определять изопропанол и н-пропанол по стандартным методикам. Газохроматографическое определение этих примесей отличается удовлетворительными метрологическими характеристиками.

The determinations of the characteristic fusel oils in the rectified ethyl alcohol by photometry and gas chromatography were made. The ways for the separation and determination of difficult pairs propan-2-ol / ethanol and propan-1-ol / ethyl butyrate were shown. The sensitivity of Komarowsky reaction to the individual fusel oils was proved by the "added — found" method. It was shown that photometric method does not allow to determine propan-1-ol and propan-2-ol by the standard procedures accurately. The performance of gas-chromatographic determination of these admixtures was satisfactory.

Смесь первичных алифатических спиртов ($C_3 - C_9$), являющихся побочными продуктами в производстве этилового спирта, называют спиртами сивушного масла или сивушным маслом [1]. Эти соединения более токсичны, чем этиловый

спирт, и оказывают влияние на органолептическую оценку, а также могут свидетельствовать о фальсификации продукции [2, 3]. Совершенствование технологии производства спирта качественно и количественно изменило состав примесей сивушных масел в ректифицированном этиловом спирте, что требует анализа и оптимизации стандартных методик [4, 5].

Целью настоящей работы являлись оптимизация газохроматографического определения сивушных масел, изучение индивидуальных вкладов спиртов в аналитический сигнал при фотометрическом определении сивушных масел по стандартным методикам, а также сравнение результатов фотометрического и газохроматографического определения сивушных масел в спирте этиловом ректифицированном.

Экспериментальная часть

Средства измерений, оборудование, реактивы и материалы

Для газохроматографического анализа использовали аппаратно-программный комплекс "Кристалл-5000.1": пламенно-ионизационный детектор, капиллярная колонка HP Innowax 60м·0,32мм·0,5мкм, микрошприц Agilent объемом 10 мкл, программа "Хроматэк Аналитик 2.5". Объем анализируемой пробы 1 мкл, коэффициент деления потока 45:1. Газ-носитель азот о.с.ч. Температуры испарителя и детектора 190 °С и 200 °С, соответственно. Для фотометрического анализа применяли фотометр фотоэлектрический КФК-3, для термостатирования растворов использовали циркуляционный жидкостный термостат Julabo F12-ED.

Для приготовления градуировочных и модельных растворов использовали реактивы: н-пропанол, изопропанол, н-бутанол, изобутанол, изопентанол, этилбутират с содержанием основного компонента не менее 99,9%. Для фотометрического определения сивушных масел в модельных растворах использовали пара-диметиламинобензальдегид (Merck), 1% раствор салицилового альдегида в 96% этиловом спирте, типовые растворы для определения сивушного масла в спирте в 96% этиловом спирте, типовые растворы для определения сивушного масла с пропанолом в водках и спирте в 40% водно-спиртовом растворе (УкрНИИспиртбиопрод). Применяли серную кислоту х.ч., выдерживающую пробу Саваля, плотностью 1,84 г/см³, воду дистиллированную по ГОСТ 6709-72 и воду деионизированную с удельным сопротивлением 18,2 МОм/см, полученную на деионизаторе Аквилон Д-301.

Бессивушный спирт для приготовления исходных и рабочих градуировочных растворов, а также модельных растворов получали на специальной установке (рис.1). В ее основу положен принцип перегонки с управляемым дефлегматором, роль которого играл обратный холодильник. Температуру в дефлегматоре устанавливали с помощью теплоносителя (воды), подаваемой из циркуляционного термостата. В перегонную колбу помещали около 500 мл этилового спирта-ректификата, керамические кольца-кипелки, и медленно нагревали ее в колбонагревателе. На первом этапе обработки спирта каплеуловитель не присоединяли. При низких температурах теплоносителя (порядка 50-60 °С) пары легкокипящих примесей (ацетальдегида, этилацетата, метанола и др.) проходили через холодильник-дефлегматор в атмосферу, а содержание этих примесей в спирте уменьшалось. На втором этапе присоединяли каплеуловитель, подавая пары на охлаждаемый водопроводной водой холодильник-конденсатор, при этом осторожно повышали температуру в колбонагревателе и дефлегматоре. Устанавливали режим медленной перегонки, при этом пары этанола преодолевали дефлегматор, а более высококипящие спирты (сивушные масла) оставались в перегонной колбе. Для освобождения от примеси

изопропанола этиловый спирт перед разгонкой разбавляли водой для повышения коэффициента ректификации [6] изопропанола. Отгон возвращали в перегонную колбу для повторных перегонок и укрепления (удаления воды). Полученный бесивушный спирт освобождали от остатков альдегидов по методике [7].

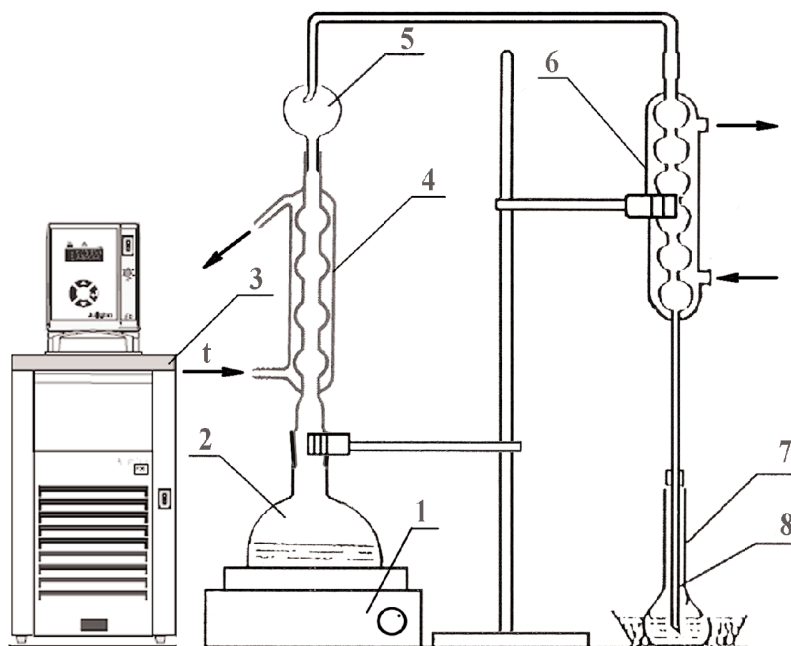


Рис.1. Установка для получения бесивушного спирта: 1 — колба-нагреватель; 2 — перегонная колба; 3 — циркуляционный термостат; 4 — обогреваемый холодильник-дефлегматор; 5 — каплеуловитель; 6 — охлаждаемый холодильник--конденсатор; 7 — колба-приемник; 8 — стеклянная трубка.

Исходные растворы индивидуальных сивушных масел готовили весовым методом. В сухую взвешенную мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 200-250 см³ вносили 50 см³ безальдегидного бесивушного этилового спирта, пипеткой прибавляли 0,5-1 см³ реактива, взвешивали рассчитанную навеску.

Содержимое колбы термостатировали при 20 °С, доводили до метки безальдегидным бесивушным этиловым спиртом, перемешивали, взвешивали. Рассчитывали содержание сивушного масла в полученном растворе. Рабочие растворы готовили последовательным разбавлением исходных растворов безальдегидным бесивушным этиловым спиртом.

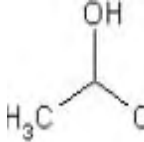
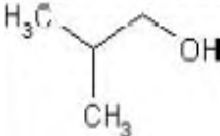
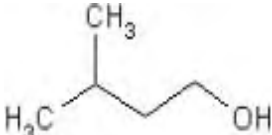
Определение сивушных масел в модельных растворах проводили по стандартным методикам фотометрическим методом с салициловым альдегидом (СА) и пара-диметиламинобензальдегидом (П-ДМАБА) согласно [4] и газохроматографическим методом согласно [5].

Результаты и их обсуждение

Технология производства ректифицированного спирта из пищевого сырья включает получение спирта-сырца и последующую ректификационную очистку, при которой в готовом продукте остаются незначительные количества примесей [6]. Основные компоненты сивушного масла представлены в табл.1 [4, 5, 8, 9]:

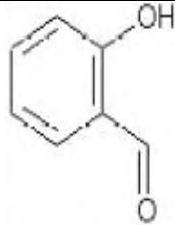
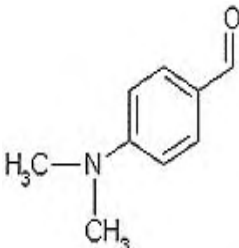
Таблица 1

Сивушные масла в спирте этиловом ректифицированном

Название	CAS index	Синонимы	Структура	M _r	t _{кип.} , °C
изопропанол	[67-63-0]	изопропиловый спирт, пропанол-2, 2-пропанол		60,10	82
н-пропанол	[71-23-8]	н-пропиловый спирт, пропанол-1, 1-пропанол			97
изобутанол	[78-83-1]	изобутиловый спирт, 2-метилпропанол-1, 2-метил-1-пропанол		74,12	108
н-бутанол	[71-36-3]	н-бутиловый спирт, бутанол-1, 1-бутанол			116-118
изоамиловый спирт	[123-51-3]	изопентанол, изоамилол, 3-метилбутанол-1, 3-метил-1-бутанол		88,15	131

Рост культуры производства, непрерывная работа заводских технологов над совершенствованием процесса ректификации приводили к постепенному снижению содержания примесей в ректифицированном спирте. Это соответствовало повышению требований Государственных стандартов к качеству готовой продукции. Так, до 1951 г. спирт-ректификат в соответствии с требованиями ОСТ НКПП 278 должен был содержать сивушных масел не более 0,003% [10]. Позже по ГОСТ 5962-51 в зависимости от степени очистки и способа получения различают спирт ректифицированный и спирт ректифицированный высшей очистки с содержанием сивушного масла не более 0,002% и 0,0005% по объему, соответственно [11]. С 1967 г. введен новый сорт спирта "Экстра" с массовой концентрацией сивушного масла в пересчете на смесь изоамилового и изобутилового спиртов (3:1) не более 3 мг/дм³. В 1982 г. в соответствии с изменениями к ГОСТ 5962-67 появился сорт "Люкс" с нормой содержания сивушного масла не более 2 мг/дм³ в пересчете на смесь изоамилового и изобутилового спиртов (3:1) [12]. В настоящее время качество спирта на Украине регламентируется ДСТУ 4221:2003 [13]. Приняты два показателя, характеризующие содержание сивушного масла, установлены соответствующие нормативы и методы анализа (табл.2). В качестве арбитражного стандарт устанавливает фотометрический метод определения сивушных масел.

**Нормативное содержание сивушного масла в спирте этиловом
ректификованном**

Показатель	Сорт спирта			Реагент [4], синонимы
	Люкс	Экстра	Высшей очистки	
Массовая концентрация сивушного масла в перерасчете на смесь изоамилового и изобутилового спиртов (1:1) в б.с., мг/дм ³ , не более	2	3	4	салициловый альдегид (СА), 2-гидроксibenзальдегид CAS [90-02-8] 
Массовая концентрация сивушного масла: пропиловый, изопропиловый, бутиловый, изобутиловый и изоамиловый спирты, в перерасчете на смесь пропилового, изобутилового и изоамилового спиртов (3:1:1) в б.с., мг/дм ³ , не более	4	7	10	пара-диметиламинобензальдегид (П-ДМАБА), пара-формилдиметиланилин, реагент Эрлиха CAS [100-10-7] 

В 1903 г. А.С. Комаровский предложил методику количественного определения содержания сивушного масла в ректификованных спиртах по реакции с салициловым альдегидом с образованием окрашенных продуктов [11]. Позже под "реакцией Комаровского" стали понимать цветные реакции высших спиртов и с другими ароматическими альдегидами, например, с П-ДМАБА, ванилином, фурфуролом, в присутствии серной кислоты [14-16].

Основными компонентами сивушного масла в этиловом ректификованном спирте в прошлом являлись изобутанол и изопентанол, что позволяло успешно определять их общее содержание по реакции Комаровского. В настоящее время примеси н-бутилового, изобутилового и изоамилового спиртов обнаруживаются редко, обычно в количествах не более 1 мг/дм³ в пересчете на безводный спирт (б. с.). Н-пропиловый спирт встречается чаще, в количествах до 2 мг/дм³ б. с. Изопропиловый спирт является трудноотделимой примесью при ректификации, поэтому характерен для спиртов практически всех спиртзаводов Украины, в количестве до 4 мг/дм³, иногда до 8 мг/дм³ б. с. Н-амиловый, втор-бутиловый, н-гексиловый спирты сейчас признаны примесями, нехарактерными для ректификованного этилового спирта из пищевого сырья [17].

Поскольку изопропанол и н-пропанол являются основными примесями высших спиртов в современном этаноле-ректификате [18], одной из задач настоящей работы было изучение возможности применения реакции Комаровского для определения общего содержания сивушного масла в спирте.

Наряду с фотометрическим разработан газохроматографический метод [5] определения компонентов сивушного масла с теми же нормативами, что и для фотометрического определения. В 1960-х годах началось и в 1980-х годах получило широкое распространение применение газовой хроматографии для изучения продуктов спиртового брожения [16, 19]. В настоящее время актуальна задача контроля качества этилового спирта ректификованного с учетом изменений состава примесей сивушных масел.

Газохроматографическое определение

Типичный режим газохроматографического определения микропримесей в спирте включает изотермическую стадию до начала выхода пика этилового спирта и последующий нагрев термостата колонки для определения высококипящих компонентов. Газохроматографическое определение сивушного масла в этиловом спирте характеризуется достаточной чувствительностью (рис.2), однако требует выбора режима работы газового хроматографа, обеспечивающего удовлетворительное разделение всех компонентов сивушного масла.

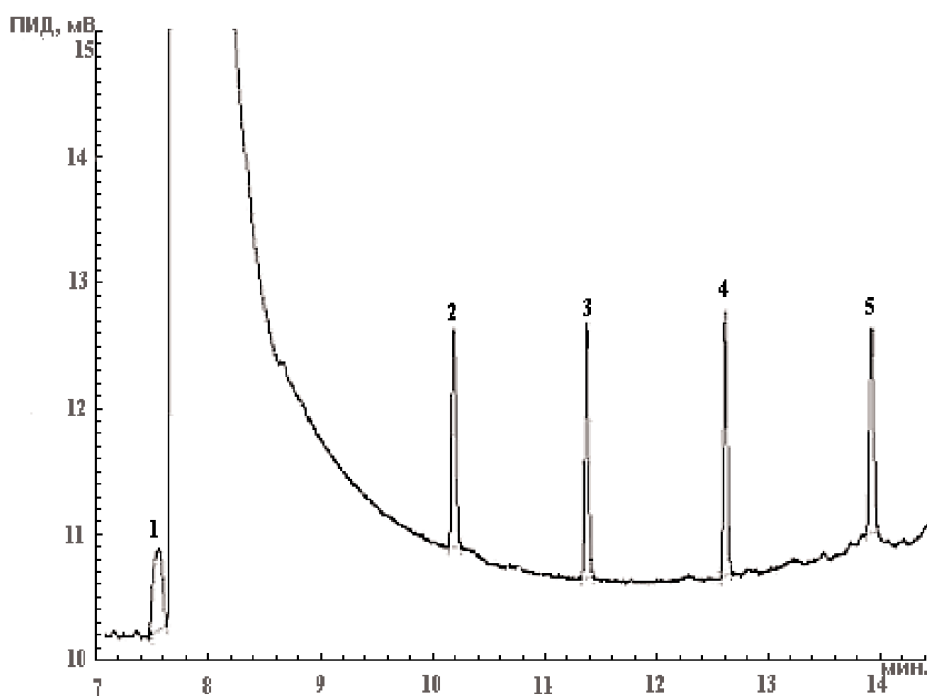


Рис. 2. Хроматограмма смеси компонентов сивушного масла в этаноле:
1 — изопропиловый; 2 — н-пропиловый; 3 — изобутиловый; 4 — н-бутиловый;
5 — изоамиловый спирты (концентрация всех компонентов по 8 мг/дм³ б. с.).

На разделение влияют два основных фактора [20]: парциальное давление компонента, связанное с температурой, и коэффициент активности растворенного вещества в неподвижной фазе, обусловленный индивидуальными особенностями хроматографируемого компонента. В связи с этим температуру и свойства неподвижной фазы следует использовать в качестве параметров, влияющих на удерживание.

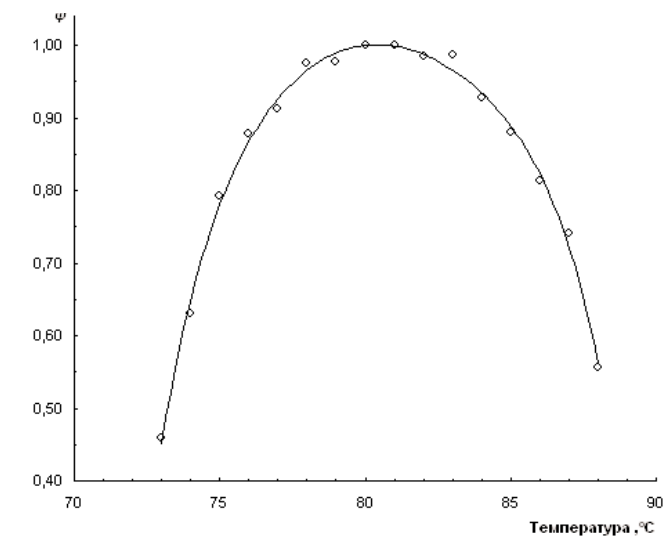
Разделение изопропилового спирта с этанолом представляет некоторую трудность вследствие близости их физико-химических свойств (табл.1). При использовании капиллярных колонок на основе полиэтиленгликоля изопропанол является непосредственным предшественником основного компонента (рис.2). На капиллярной колонке НР Innovaх добиться разделения изопропанола и этанола удастся варьированием температуры нагрева колонки на изотермической стадии в диапазоне 73-88 °С. Для характеристики разделения примеси и основного компонента используется ψ -критерий [21], который рассчитывают по формуле:

$$\psi = \frac{h_{im} - h_{min}}{h_{im}},$$

где h_{im} — высота пика примеси, отсчитываемая от нулевой линии;

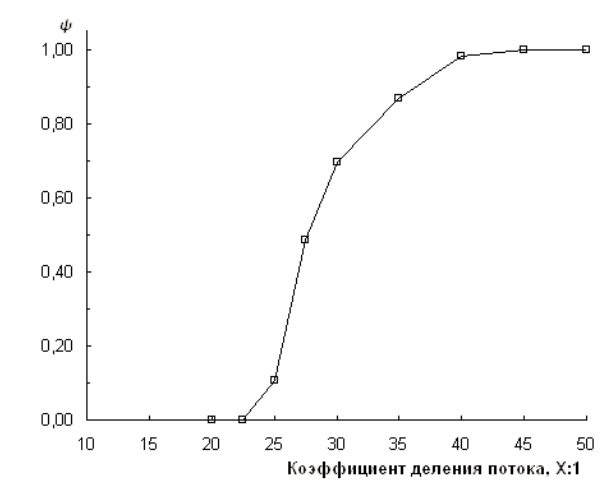
h_{min} — расстояние от точки минимума между пиками до нулевой линии.

Оптимальные значения ψ -критерия пары "изопропанол / этанол" находятся в диапазоне 78-82 °С (рис.3). В реальных условиях газохроматографического анализа следует учитывать, что такие легколетучие примеси как этилацетат и метанол лучше разделяются при более низких температурах на изотермической стадии. Поэтому на практике иногда приходится выбирать компромиссную температуру первого этапа анализа, чтобы обеспечить удовлетворительное разделение и количественное определение как изопропанола, так и других микропримесей в этаноле.



Температура, °C

Рис. 3. Влияние температуры колонки на изотермической стадии на разделение изопропанола и этанола (коэффициент деления потока 45:1).



Коэффициент деления потока, X:1

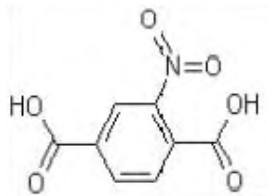
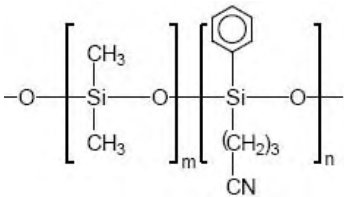
Рис.4. Зависимость разделения изопропанола и этанола от коэффициента деления потока (температура изотермической стадии 80 °C).

Другим существенным фактором разделения проблемной пары "изопропанол / этанол" является уменьшение сигнала, обусловленного основным компонентом [20]. Этого можно добиться, увеличивая деление потока в системе ввода пробы газового хроматографа. При этом аналитический сигнал этанола уменьшается, а пик-предшественник отделяется от него лучше. Достаточным для разделения изопропанола является коэффициент деления потока от 40:1 до 45:1 при температуре колонки 80°C (рис.4). Дальнейшее увеличение деления потока может быть нежелательным, т.к. площади пиков будут пропорционально уменьшаться, что повлечет снижение точности определения микрокомпонентов, а некоторые из них и вовсе будут утеряны.

Значение коэффициента активности компонента определяется молекулярными взаимодействиями между веществом и неподвижной фазой [20], поэтому применение различных неподвижных фаз (табл.3) позволяет изменить значение этого коэффициента, и, следовательно, улучшить разделение компонентов. Например, при использовании капиллярной колонки G43 пик изопропанола выходит после пика этанола [22], что не вызывает затруднений при его идентификации и количественном определении. Эта колонка широко применяется в фармацевтическом анализе.

Таблица 3

Неподвижные фазы капиллярных колонок для анализа этилового спирта

Названия фаз-аналогов	Структура		Свойства
HP FFAP, DB-FFAP, Stabilwax-DA, Nukol, BP21, OV-351, CP-WAX 58 CB, AT-1000	100% полиэтиленгликоль (а), модифицированный нитротерефталевой кислотой (б)	а) $-O-[CH_2-CH_2-O]_n-$ б) 	Сильно полярная фаза, температурная стабильность 40 ÷ 240/250 °C
HP-Innowax, HP-20M, DB-Wax, Stabilwax, Carbowax 20M, BP-20, AT-Wax, Supelcowax	100% полиэтиленгликоль,	$-O-[CH_2-CH_2-O]_n-$	Сильно полярная фаза, температурная стабильность 40 ÷ 240/270 °C
G43, HP-Fast GC Residual Solvent Column, DB-624, Rtx-Volatiles, VOCOL, OV-624, AT-624, 624CB, 007-624	(6%) нитрилопропилфенил- (94%) диметилполисилоксан, синоним: поли[(цианпропил)- (фенил)][диметил]силоксан		Средне полярная фаза, температурная стабильность 20 ÷ 240/260 °C

В некоторых случаях для определения изопропанола целесообразно создавать отдельный режим.

Разделение и идентификация таких микропримесей, как н-пропанол и этиловый эфир масляной кислоты (этилбутират), как правило, также требует оптимизации [23]. Для характеристики разделения двух примерно одинаковых по площади пиков удобно использовать величину разрешения K [21], которую рассчитывают по формуле:

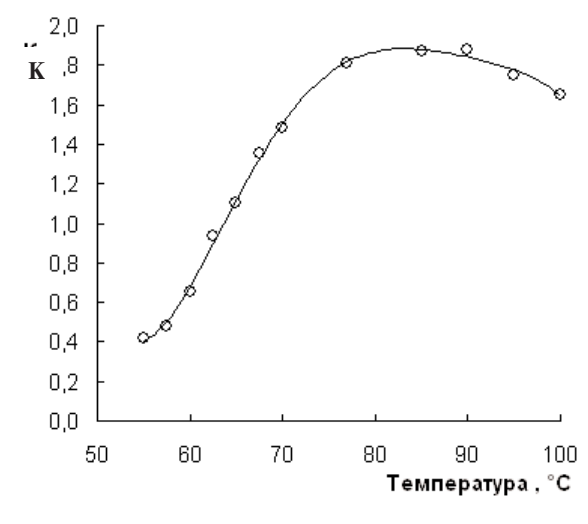
$$K = \frac{\Delta l_R}{\alpha_{0,5(1)} - \alpha_{0,5(2)}} ,$$

где K — величина разрешения;

Δl_R — расстояние между максимумами двух пиков;

$\alpha_{0,5(1)}$, $\alpha_{0,5(2)}$ — ширина первого и второго пиков на половине их высоты.

Величина разрешения K достигает оптимальных значений при температуре колонки на изотермической стадии в диапазоне 75-90 °С. Изменение скорости нагрева от 20 до 30 °С/мин, коэффициента деления потока от 30:1 до 50:1 при оптимальной температуре изотермы не оказывает существенного влияния на деление н-пропанола и этилбутирата.



Температура, °C

Рис.4. Зависимость разделения н-пропанола и этилбутирата от температуры изотермической стадии (коэффициент деления потока 45:1).

При разногласиях в оценке результатов или обнаружении пиков неизвестных веществ, не определяемых с применением ПИД, идентификацию сивушных масел можно проводить методом хромато-масс-спектрометрии [17].

Фотометрическое определение

Для оценки результатов фотометрического определения сивушных масел проводили холостой опыт и изучали чувствительность индивидуальных компонентов в реакциях с ароматическими альдегидами. Холостой опыт проводили с бессивуш-

ным безальдегидным спиртом. Коэффициенты чувствительности рассчитывали как отношение аналитического сигнала к концентрации аналита.

Стандартные методики предусматривают измерение оптической плотности в градуировочных растворах и анализируемых образцах относительно дистиллированной воды. Однако реакция ароматических альдегидов с высшими спиртами не является селективной [14]. Из приведенных в табл. 4 данных видно, что бессивушный безальдегидный спирт дает как с СА, так и с П-ДМАБА довольно высокий аналитический сигнал, который меняется в зависимости от качества серной кислоты. Такой сигнал обусловлен, по-видимому, примесями в имеющейся в продаже серной кислоте, которые не являются сивушными маслами, причем П-ДМАБА чувствительнее к ним, чем СА, почти в 2 раза. При малых содержаниях сивушных масел в анализируемых образцах фоновый сигнал может значительно превысить "полезный" и вносить погрешность в результаты количественного определения. Поскольку стандартом [4] не предусмотрено проведение холостого опыта (с бессивушным спиртом), желательно выбирать для проведения анализа серную кислоту, дающую при прочих равных условиях наименьшие оптические плотности в реакции.

Таблица 4

Фоновый сигнал при фотометрическом определении сивушного масла

Образец	Оптическая плотность А			
	Реакция с СА ($\lambda = 540$ нм)		Реакция с П-ДМАБА ($\lambda = 490$ нм)	
	H ₂ SO ₄ партия № 06	H ₂ SO ₄ партия № 10	H ₂ SO ₄ партия № 06	H ₂ SO ₄ партия № 10
Бессивушный спирт 1	0,183	0,542	0,318	0,905
Бессивушный спирт 2	0,181	0,552	0,320	0,909

Компоненты сивушного масла проявляют различную чувствительность в реакции Комаровского (рис.5,6).

Реакция с н-пропанолом характеризуется наименьшей чувствительностью как с СА, так и с П-ДМАБА (табл. 5). Коэффициенты чувствительности фотометрического определения компонентов сивушного масла различаются в десятки и сотни раз, в то время как коэффициенты газохроматографического определения – величины одного порядка. Определение суммы сивушных масел в пересчете 3:1:1 или 1:1 не позволяет адекватно учесть вклад компонентов сивушного масла из-за различной их чувствительности в реакциях с ароматическими альдегидами.

Для оценки правильности результатов фотометрического и газохроматографического определения использовали модельные растворы, приготовленные на основе бессивушного безальдегидного спирта. Из приведенных в табл. 6 результатов следует, что газохроматографическое определение компонентов сивушного масла характеризуется удовлетворительными метрологическими показателями. Показатель "recovery" – отношение количества аналита, найденного в модельном растворе, к количеству аналита, введенного в модельный раствор [24], находится в интервале 98,8-102,5 %, что является приемлемым для физико-химических методов анализа [25].

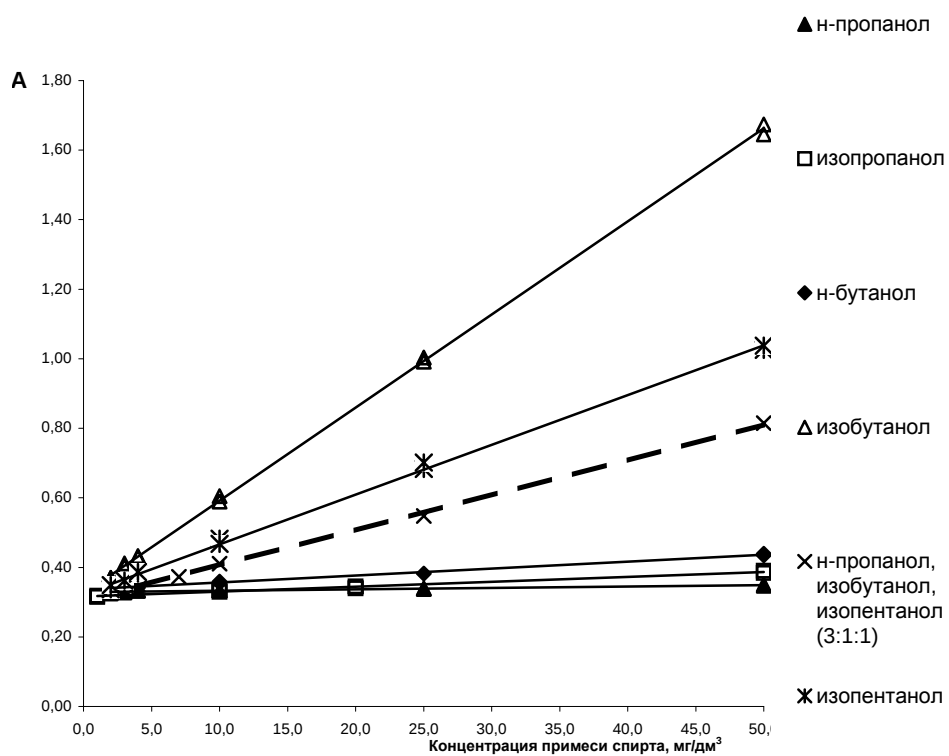


Рис.5. Определение сивушного масла в этиловом спирте с П-ДМАБА.

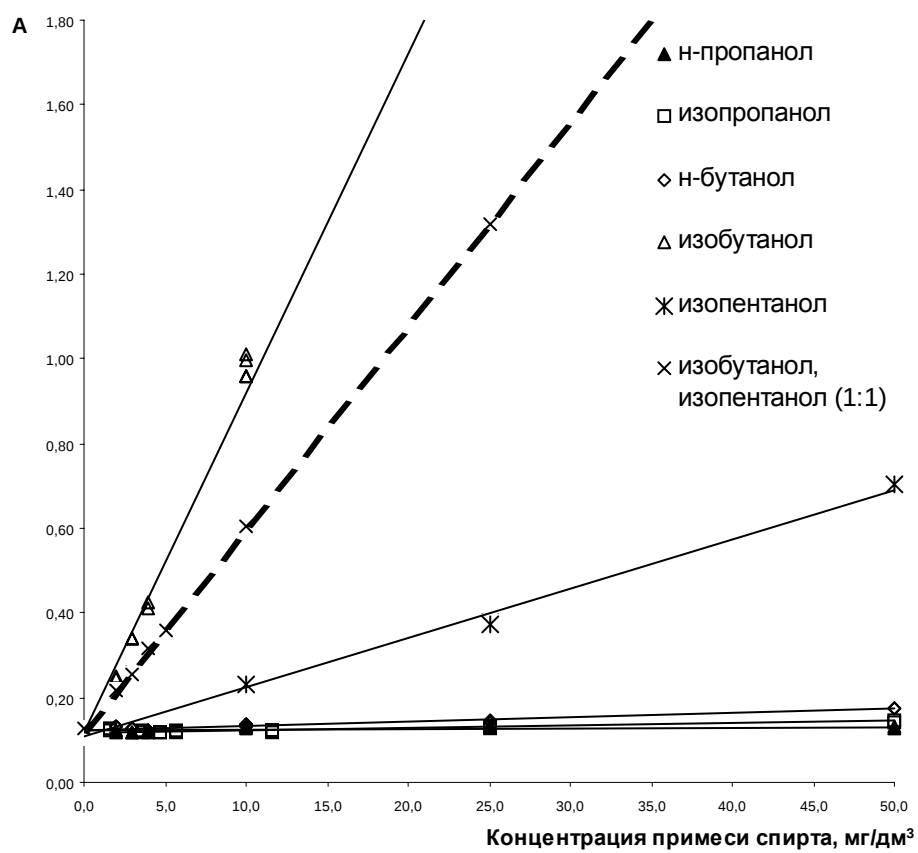


Рис.6. Определение сивушного масла в этиловом спирте с СА.

Таблица 5

**Коэффициенты чувствительности определения сивушных масел
спектрофотометрическим и газохроматографическим методами**

Компонент	Фотометрический метод, мг ⁻¹ ·дм ³		Газохроматографический метод, мВ·с·мг ⁻¹ ·дм ³
	СА	П-ДМАБА	
н-пропанол	0,0001	0,0004	0,6381
изопропанол	0,0005	0,0014	0,5534
бутанол	0,0010	0,0020	0,7041
изопентанол	0,0116	0,0143	0,6754
изобутанол	0,0803	0,0268	0,7387
изобутанол + изопентанол (1:1)	0,0477	—	—
н-пропанол + изобутанол + изопентанол (3:1:1)	—	0,0101	—

В результате проверки правильности определения суммы сивушных масел на модельных растворах методом "введено — найдено" установлена неустранимая систематическая погрешность фотометрических методик определения сивушных масел при определении изопропанола и н-пропанола, а также других компонентов (табл. 6).

Таблица 6

**Проверка правильности определения сивушных масел в этиловом спирте
(P=0,95, n=5)**

Введено сивушного масла (сумма), мг/дм ³	Метод / методика определения	Найдено сивушного масла (сумма), мг/дм ³	S _r	Recovery, %
7,9 (изопропанол)	ГХ	8,1±0,1	0,007	102,5
	СФ (П-ДМАБА)	2,3±0,3	0,084	29,1
	СФ (СА)	0,1±0,1	0,552	1,4
5,9 (0,9 изопропанол + 5,0 изобутанол)	ГХ	5,9±0,1	0,013	100,0
	СФ (П-ДМАБА)	17,7± 0,3	0,016	300,0
	СФ (СА)	8,9±0,2	0,016	151,2
50,9 (0,9 изопропанол + 50 н- пропанол)	ГХ	50,3±0,5	0,010	98,8
	СФ (П-ДМАБА)	4,1±0,3	0,054	8,1
	СФ (СА)	0,1±0,1	0,223	0,2

Использование стандартных фотометрических методик приводит как к завышенным, так и заниженным результатам. Так, модельный спирт с содержанием изопропанола 7,9 мг/дм³ соответствует сорту "Высшей очистки", однако по результатам фотометрического определения может быть ошибочно отнесен к сорту "Люкс". Модельный раствор, содержащий 5,0 мг/дм³ изобутанола и 0,9 мг/дм³ изопропанола, укладывается в показатели для сорта "Экстра", но по результатам фотометрического определения с СА является спиртом "Высшей очистки" и не удовлетворяет требованиям ДСТУ [11] даже к спирту "Высшей очистки" по методике с П-ДМАБА.

На практике отклонения в работе брагоректификационной установки могут привести не только к появлению н-пропанола в товарном продукте, но и к превышению показателя "сивушные масла" [18]. Выявление таких отклонений в готовой продукции фотометрическим методом малоэффективно. Как видно из табл. 6, модельный спирт с содержанием н-пропанола 50 мг/дм³ и изопропанола 0,9 мг/дм³ по сумме сивушных масел не удовлетворяет требованиям ДСТУ для спирта "Высшей очистки", однако по результатам фотометрического определения может быть принят за сорт "Люкс".

Заключение

Таким образом, в настоящей работе показано, что низкая чувствительность реакции Комаровского к изопропанолу и н-пропанолу не позволяет достоверно определять малые количества этих компонентов в ректификованном спирте стандартными фотометрическими методиками. Вероятно, фотометрическое определение сивушных масел может быть полезно для анализа спирта-сырца и других промежуточных продуктов спиртового производства, в которых основными компонентами сивушного масла являются изобутанол и изопентанол. Для определения сивушного масла в спирте-ректификате, где оно в большинстве случаев представлено изопропанолом и н-пропанолом, более корректно использовать газохроматографический метод. Показаны пути разделения проблемных пар "изопропанол / этанол" и "н-пропанол / этилбутират" программированием температуры на изотермической стадии хроматографирования, и с помощью выбора коэффициента деления потока. Газохроматографический метод определения сивушных масел в ректификованном этаноле характеризуется удовлетворительными метрологическими показателями.

Литература

1. Стандартизована термінологія харчової промисловості: Спирт, горілка, вино, пиво / Під ред. В.Л. Іванова. — Львів: ПП "Леонорм-СТАНДАРТ", 2005. — 94 с.
2. *Полыгалина Г.В., Бурачевский И.И.* Основы дегустации и сертификации водок и ликеро-водочных изделий. — М.: Колос, 1999. — 48 с.
3. *Михалькова С.Г.* Хроматографический анализ водочных изделий // Журн. Хроматограф. товариства. — 2005. -№4. — С.18-23.
4. ДСТУ 4181:2003 Спирт етиловий ректифікований і спирт етиловий-сирець. Правила приймання і методи випробування. — К.: Держспоживстандарт України, 2004. — 26 с.
5. ДСТУ 4222:2003 Горілки, спирт етиловий та водно-спиртові розчини. Газохроматографічний метод визначення вмісту мікрокомпонентів. — К.: Держспоживстандарт України, 2004. — 9 с.
6. *Яровенко В.Л., Маринченко В.А., Смирнов В.А. и др.* Технология спирта / Под ред. В.Л. Яровенко. — М.: Колос, 2002. — 465 с.
7. British Pharmacopoeia. Her Majesty's Stationery Office, London, 1998.
8. Химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянца, Н.С. Зефирова. — М.: Советская Энциклопедия, 1988-1990.
9. Chemical Abstracts Service (CAS), <http://www.cas.org/>.
10. *Малченко А.Л., Ясинский Л.И., Атаманенко С.В., Пелихова А.В.* Техно-химический контроль и учет спиртового производства. — М.: Пищепромиздат, 1946. — 326 с.

11. **Фертман Г.И., Тимошенко В.Я.** Техно-химический контроль ликеро-водочного производства. — М.: Гизлегпищепром, 1953. — 457с.
12. ГОСТ 5962-67 Спирт этиловый ректификованный. Технические условия. — М.: Изд-во стандартов, 1988. — 7с.
13. ДСТУ 4221:2003 Спирт етиловий ректифікований. Технічні умови. — К.: Держспоживстандарт України, 2004. — 10с.
14. **Бауэр К.** Анализ органических соединений. — 2-е изд. — М.: Изд-во иностранной литературы, 1953. — 488с.
15. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. — М.: Химия, 1975. — 360с.
16. Физико-химические методы контроля бродильных производств / Под ред. **Л. М. Бойко.** — К.: Техника, 1986. — 200с.
17. ГОСТ Р 51786-2001 Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический метод определения подлинности. — М.: Изд-во стандартов, 2001. — 10 с.
18. **Леонтьев В.С., Сидоров С.И.** Техническое перевооружение брагоректификационных отделений спиртовых производств с использованием насадочных колонн нового поколения. Опыт внедрения // В кн. О состоянии и направлениях развития производства спирта этилового из пищевого сырья и ликероводочной продукции. Под ред. В.И. Ярмоша. — М.: Пищевая промышленность, 2005. — С.166 — 220.
19. **Грязнов В.П.** Основные задачи в области совершенствования ректификации и улучшения качества спирта в связи с введением новых стандартов // В кн. Совершенствование процесса ректификации спирта. Под ред. Н.И. Даниляка. — К.: УкрНИИНТИ, 1968. — С.46 — 57.
20. **Схунмакерс П.** Оптимизация селективности в хроматографии. — М.: Мир, 1989. — 399 с.
21. **Пецев Н., Коцев Н.** Справочник по газовой хроматографии. — М.: Мир, 1987. — 260 с.
22. Державна Фармакопея України. — 1-е вид. — Харків: РІРЕГ, 2001. — 532с.
23. **Шелехова Т.М., Веселовская О.В., Скворцова Л.И. и др.** Современные методы контроля качества спиртов, водок, спиртосодержащей продукции, технологической воды // В кн. Теоретические и практические аспекты развития спиртовой, ликероводочной, ферментной, дрожжевой и уксусной отраслей промышленности. Под ред. В.А. Полякова, Л.В. Римаревой. — М.: ВНИИПБТ, 2006. — С.157 -162.
24. **Thompson M., Ellison S.L.R., Fajgelj A., Willetts P., Wood R.** Harmonized guidelines for use of recovery information in analytical measurement // Resulting from the Symposium on Harmonization of Quality Assurance Systems for Analytical Laboratories, 1996. — 17p.
25. Directive 96/23/EC of 12 August 2002 concerning the performance of analytical methods and interpretation of results // Official Journal of European Communities, 2002. — L. 221, 17.08.2002 — P.8-36.

Лаборатория ООО "Олимп-Содействие"

Надійшла до редакції 10.10.2006