



1-я МЕЖДУНАРОДНАЯ  
НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

1<sup>ST</sup> INTERNATIONAL  
SCIENTIFIC CONFERENCE

2.

Часть / Part

# СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ В ИЗМЕРЕНИЯХ И ТЕХНОЛОГИЯХ

# REFERENCE MATERIALS IN MEASUREMENT AND TECHNOLOGY

Сборник трудов  
конференции

Conference  
Proceedings

Часть II / Part II

10-14 сентября  
september

2013

Екатеринбург, Россия  
Ekaterinburg, Russia

## РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА АЛКОГОЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ

Черепица С.В.<sup>1</sup>, Едимечева И.П.<sup>2</sup>, Заяц Н.И.<sup>3</sup>, Кулевич Н.В.<sup>1</sup>, Сытова С.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт ядерных проблем Белгосуниверситета  
220030, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Бобруйская, 11,  
тел: +375-17-226-25-17, e-mail: chere@inp.bsu.by

<sup>2</sup>Институт физико-химических проблем Белгосуниверситета  
220030, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Ленинградская, 7, тел. +375-17-209-54-64

<sup>3</sup>Белорусский государственный технологический университет  
220059, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова, д.4, тел: + 375-17-327-74-32

В стандартах по контролю качества и безопасности алкогольной продукции [1-5] предписывается определение количественного содержания следующих компонентов: ацетальдегид, метилацетат, этилацетат, метанол, 2-пропанол, 1-пропанол, изобутанол, 1-бутанол, изоамилол. Результаты анализа выражаются в мг/л безводного спирта (*Absolute Alcohol — AA*). В СНГ анализ выполняется по методу внешнего стандарта. Во всех остальных странах мира анализ осуществляется по методу внутреннего стандарта. В качестве последнего наиболее часто используют 1-пентанол. Метод внутреннего стандарта обеспечивает высокую достоверность получаемых данных. Однако процедура введения вещества внутреннего стандарта в исследуемый образец на уровне нескольких ppm требует высокого уровня профессиональной подготовки специалистов, выполняющих анализы. В [6-8] было предложено в качестве внутреннего стандарта для анализа спиртосодержащей продукции использовать этанол. Концентрация этанола в спиртосодержащей продукции составляет от 96% до 15%, а концентрации анализируемых примесей находятся в диапазоне от 30% для промежуточных продуктов спиртового производства до единиц ppm в ректифицированном спирте. Как следствие, сигнал от этанола и от исследуемых примесей должен находиться в линейном диапазоне [9]. К настоящему времени контрольные лаборатории по анализу спиртосодержащей продукции оснащены современными измерительными приборами, обладающими линейным диапазоном регистрации, превышающем семь порядков, и полностью удовлетворяют вышеуказанным требованиям. Испытание спиртосодержащей продукции в данном случае заключается в традиционной процедуре нахождения относительных коэффициентов отклика детектора (*Relative Response Factors — RRF*) исследуемых примесей относительно этанола по стандартным смесям и последующем использовании данных коэффициентов при расчете концентраций анализируемых примесей. Важно отметить, что для современных приборов коэффициенты *RRF* могут быть табулированы.

Определение объемного содержания этанола в спиртосодержащей продукции на практике, как правило, осуществляют с помощью ареометра или пикнометра в соответствии с ГОСТ 3639-79. 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 [10]. Наличие заметных 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 суммарного содержания всех спиртов или «видимой» крепости, которая может существенно отличаться от истинной. Использование некорректно рассчитанного объемного содержания этилового спирта приводит также к неверным результатам определения величин концентраций летучих органических соединений в спиртосодержащей продукции по ГОСТ Р 52363-2005, выраженных в миллиграммах на литр безводного спирта.

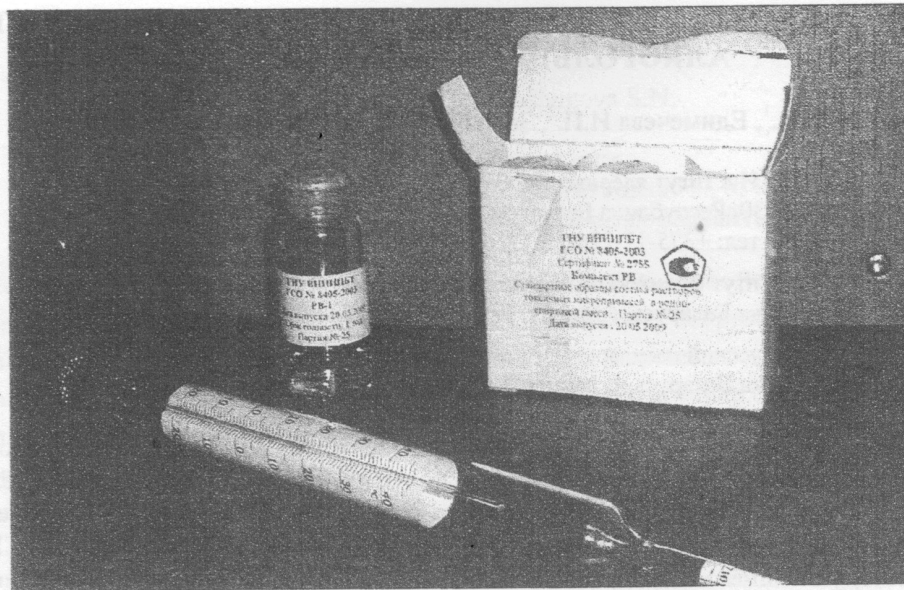


Рис.1. Ареометр АСп-1 и ГСО-8405 в вiale емкостью 15 мл

Отметим, что измерить с помощью ареометра АСп-1 по ГОСТ 3639-79 объемное содержание этилового спирта в градуировочных растворах ГСО-8405 емкостью 15 мл не представляется возможным, так как рабочий погружаемый объем ареометра спиртового АСп-1 превосходит 10 мл. Как следствие, градуировочные растворы ГСО 8405, фотография которых совместно с ареометром спиртовым АСп-1 представлена на Рис. 1, невозможно использовать в качестве стандартных образцов (СО) для контроля правильности выполняемых измерений по ГОСТ Р 51698-2000 и они не соответствуют статусу ГСО.

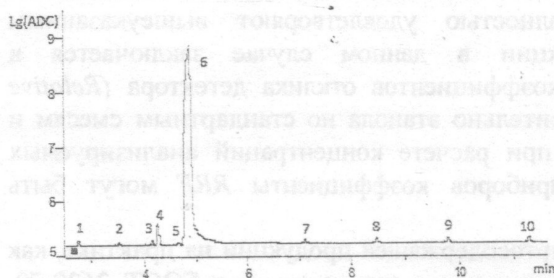


Рис. 2. Характерная хроматограмма стандартного водно-этанольного раствора (4% и 96%). 1 – ацетальдегид, 2 – метилацетат, 3 – этилацетат, 4 – метанола, 5 – 2-пропанол, 6 – этанол, 7 – 1-пропанол, 8 – изобутиловый спирт, 9 – н-бутанол, 10 – изоамиловый спирт.

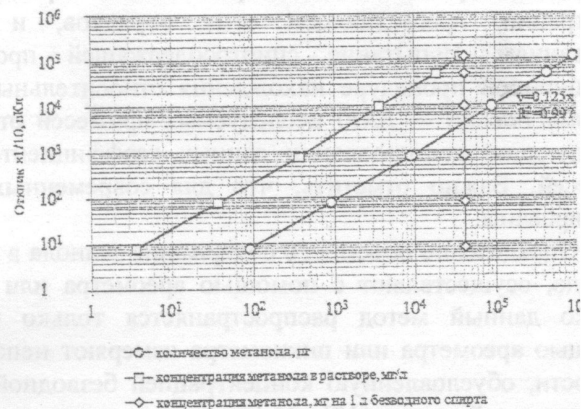


Рис. 3. Зависимость отклика детектора и величины измеренной концентрации для метанола.

Корректный учет измеренной величины плотности исследуемого образца по ГОСТ 3639-79 определенными в соответствии с [6-8] величинами количественного содержания летучих органических примесей в безводной части образца позволяет точно определить содержание этанола в спиртосодержащем продукте.

Для оценки метрологических параметров предложенного метода была спланирована и выполнена серия экспериментальных исследований. Точность оценивалась по показателям 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.

Экспериментальные исследования по валидации и исследованию свойств метода были выполнены в лаборатории аналитических исследований НИИ ЯП БГУ. Анализ образцов выполнялся на газовом хроматографе Кристалл-5000, оснащенный ПИД. Все индивидуальные стандартные соединения приобретены у компании Sigma-Aldrich, Fluka (Германия). Стандартные растворы для калибровки прибора и контрольные образцы для исследований были подготовлены путем добавления отдельных стандартных соединений в водно-этанольные смеси (96:4).

Характерная хроматограмма использованных стандартных растворов представлена в логарифмическом масштабе на Рис. 2.

Весовым методом было приготовлено восемь стандартных смесей SS-1 – SS-8 с известным содержанием исследуемых примесей в соответствии с рекомендациями ASTM D 4307. Для смеси SS-1 с массовой долей метанола 20000 мг/л (AA) и массовой долей всех остальных определяемых компонентов 2000 мг/л (AA) брали мерную колбу объемом 100 мл и взвешивали на аналитических весах «KERN ABS 220-4» с погрешностью измерений не хуже 0,2 мг. Наливали 50 мл спирта этилового ректифицированного из пищевого сырья «Крышталь супер-люкс» по СТБ 1334-2003, производили взвешивание. Затем вносили 2,5 мл метанола и по 0,25 мл всех остальных определяемых летучих компонентов. Точный вес каждого компонента записывали. Доводили до метки этиловым ректифицированным спиртом. При расчетах учитывали, что в исходном этаноле были следующие примеси: ацетальдегид – 0,162 мг/л (AA); метанол – 2,53 мг/л (AA); 2-пропанол – 1,35 мг/л (AA). Смеси SS-2–SS-8 готовили методом последовательного разбавления стандартной смеси SS-1 исходным этиловым спиртом. SS-2 получена путем разбавления SS-1 этиловым спиртом в соотношении 1:3. Аналогичным образом из смеси SS-1 получены смеси SS-3 (соотношение 1:19); SS-4 – в соотношении 1:200; SS-5 – 3:1000; SS-6 – 1:4000; SS-7 – 1:10000. Смесь SS-8 получена разбавлением этиловым спиртом SS-3 в соотношении 1:100.

Рассчитанные значения массовых концентраций исследуемых компонентов  $C_{st}$  и значения их стандартных неопределенностей  $u(C_{st})$  для всех стандартных смесей представлены в Таблице. Здесь же приводятся экспериментально измеренные величины концентраций  $C_{exp}$ , значения стандартной неопределенности концентраций  $u(C_{st})$  и промежуточного среднеквадратического отклонения прецизионности  $S_{(TO)}$ , выраженные в мг/л (AA). Относительное расхождение  $\Delta$  между экспериментально измеренными значениями  $C_{exp}$  и значениями  $C_{st}$  концентраций, приписанных в результате приготовления весовым методом, а также относительная стандартная неопределенность  $u$  выражены в % относительных. Анализ данных, представленных в Таблице, показывает, что величина  $u$  во всем диапазоне концентраций для всех восьми примесей не превысила 10% относительных.

Экспериментальные данные для метанола представлены на Рис.3. Для остальных определяемых компонентом графики выглядят аналогичным образом. На Рис.3 приведены три графика, выражающие зависимости отклика детектора к количеству исследуемого компонента, попадающего в детектор, и двум величинам концентраций компонента, выраженных в мг/л раствора и мг/л (AA). Справа приведена соответствующая зависимость  $y=ax$ . Величина корреляции составляет 0,996-0,999. Видно, что даже при разбавлении образца водой в 1000 раз предложенный метод дает хорошие результаты, поскольку величина концентрации исследуемого компонента в пересчете на 1 л безводного спирта получается постоянной даже при размахе отклика детектора для метанола и этанола до 10 0000 раз.

Сотрудники любой контрольной лаборатории по анализу спиртосодержащей продукции могут провести апробацию и верификацию метода, убедившись в его простоте, доступности и эффективности в повседневной практике. Полученные результаты указывают на возможность разработки нового межгосударственного стандарта выполнения измерений, позволяющего существенно повысить уровень достоверности определяемых данных и значительно упростить саму процедуру выполнения измерений.

Результаты валидации предложенного нового метода анализа и проект производства на его основе стандартных образцов компонентного состава летучих органических соединений в алкогольной и спиртосодержащей продукции, выраженного в мг на литр безводного спирта были представлены на выездной сессии общего собрания ААЦ «Аналитика» 17.04.2013, г.Москва. Признано целесообразным провести в 3-4 кварталах 2013 года межлабораторные сравнительные испытания (МСИ) нового аналитического метода. ААЦ «Аналитика» готова выступить в качестве провайдера данных МСИ.

Таблица.

Сравнение рассчитанных значений массовых концентраций исследуемых компонентов и их стандартных неопределенностей для стандартных смесей с экспериментально измеренными величинами

№ смеси	ацетальдегид			метилацетат			этилацетат			метанол		
	$C_{st}$ $u(C_{st})$ мг/л	$C_{exp}$ $S_{(C_{st})}$ мг/л	$\Delta$ $u$ %	$C_{st}$ $u(C_{st})$ мг/л	$C_{exp}$ $S_{(C_{st})}$ мг/л	$\Delta$ $u$ %	$C_{st}$ $u(C_{st})$ мг/л	$C_{exp}$ $S_{(C_{st})}$ мг/л	$\Delta$ $u$ %	$C_{st}$ $u(C_{st})$ мг/л	$C_{exp}$ $S_{(C_{st})}$ мг/л	$\Delta$ $u$ %
1	1,23	1,23	-0,1	1,08	1,08	-0,5	1,13	1,10	-2,3	13,39	12,82	-4,2
	0,024	0,07	6,1	0,001	0,04	3,5	0,002	0,05	5,2	0,376	0,22	5,4
2	2,25	2,26	0,2	2,11	1,99	-5,4	2,20	2,08	-5,8	23,72	22,29	-6,0
	0,025	0,09	4,3	0,005	0,08	6,7	0,005	0,07	6,7	0,382	0,14	6,3
3	5,16	5,10	-1,0	5,04	4,90	-2,9	5,27	5,08	-3,5	53,15	51,28	-3,5
	0,03	0,10	2,2	0,01	0,08	3,3	0,01	0,11	4,1	0,38	0,19	3,6
4	6,44	6,25	-2,9	6,34	5,75	-9,2	6,62	6,16	-7,0	66,17	59,71	-9,8
	0,03	0,11	3,4	0,01	0,11	9,4	0,01	0,07	7,0	0,38	1,01	9,9
5	9,75	9,81	0,7	9,68	9,56	-1,2	10,11	10,01	-1,0	99,70	99,78	0,1
	0,03	0,31	3,4	0,01	0,26	3,0	0,01	0,22	2,4	0,39	0,55	0,7
6	96,65	94,06	-2,7	97,38	95,68	-1,7	101,8	101,1	-0,7	980,5	990,3	1,0
	0,15	1,44	3,1	0,12	1,77	2,6	0,13	1,57	1,7	0,85	1,86	1,0
7	506,0	486,8	-3,8	510,5	491,6	-3,7	533,5	520,7	-2,4	5129	5124	-0,1
	0,98	5,79	4,0	0,90	12,5	4,5	0,96	9,93	3,1	7,46	11,8	0,3
8	2085	2080	-0,2	2104	2113	0,4	2198	2202	0,2	21128	21130	0,0
	2,77	20,9	1,1	2,25	10,1	0,7	2,46	5,29	0,3	11,05	20,0	0,1

№ смеси	2-пропанол			1-пропанол			2-метил-1-пропанол			1-бутанол			3-метил-1-бутанол		
	$C_{st}$ $u(C_{st})$ мг/л	$C_{exp}$ $S_{(C_{st})}$ мг/л	$\Delta$ $u$ %	$C_{st}$ $u(C_{st})$ мг/л	$C_{exp}$ $S_{(C_{st})}$ мг/л	$\Delta$ $u$ %	$C_{st}$ $u(C_{st})$ мг/л	$C_{exp}$ $S_{(C_{st})}$ мг/л	$\Delta$ $u$ %	$C_{st}$ $u(C_{st})$ мг/л	$C_{exp}$ $S_{(C_{st})}$ мг/л	$\Delta$ $u$ %	$C_{st}$ $u(C_{st})$ мг/л	$C_{exp}$ $S_{(C_{st})}$ мг/л	$\Delta$ $u$ %
1	2,45	2,55	4,0	1,13	1,15	1,8	1,08	1,08	-0,3	1,08	1,07	-0,7	1,12	1,08	-3,8
	0,20	0,07	9,6	0,001	0,07	6,3	0,001	0,05	4,4	0,001	0,07	6,3	0,001	0,06	7,0
2	3,50	3,58	2,2	2,21	2,30	3,8	2,11	2,17	2,6	2,11	2,19	4,0	2,19	2,11	-3,5
	0,20	0,10	6,8	0,005	0,10	5,8	0,005	0,09	5,3	0,005	0,13	7,5	0,005	0,13	7,1
3	6,49	6,55	1,0	5,29	5,36	1,4	5,05	5,11	1,2	5,03	5,15	2,3	5,22	5,24	0,4
	0,20	0,08	3,5	0,01	0,13	2,9	0,01	0,10	2,3	0,01	0,11	3,3	0,01	0,17	3,4
4	7,81	7,53	-3,5	6,65	6,41	-3,6	6,34	6,12	-3,6	6,32	6,14	-2,9	6,57	6,30	-4,0
	0,20	0,08	4,5	0,01	0,16	4,3	0,01	0,09	3,9	0,01	0,12	3,5	0,01	0,19	5,0
5	11,21	11,50	2,7	10,15	10,51	3,5	9,69	9,98	3,1	9,66	10,07	4,3	10,03	10,38	3,5
	0,20	0,10	3,4	0,01	0,16	3,8	0,01	0,13	3,4	0,01	0,12	4,5	0,01	0,13	3,7
6	100,5	101,2	0,7	102,2	103,3	1,1	97,47	98,97	1,5	97,18	99,28	2,2	100,9	103,6	2,7
	0,23	0,31	0,8	0,12	0,17	1,1	0,12	0,25	1,6	0,13	0,20	2,2	0,12	0,38	2,7
7	521,3	515,6	-1,1	535,6	530,8	-0,9	511,0	507,0	-0,8	509,5	506,0	-0,7	529,1	526,2	-0,5
	0,90	0,57	1,1	0,90	0,55	0,9	0,88	0,95	0,8	0,93	1,82	0,8	0,90	2,50	0,7
8	2144	2139	-0,2	2207	2206	-0,1	2106	2107	0,1	2099	2104	0,2	2180	2187	0,3
	2,08	5,04	0,3	2,10	2,28	0,2	2,14	3,61	0,2	2,43	6,81	0,4	2,12	11,0	0,6

Анализ результатов валидации предложенного нового метода анализа позволяет сделать предложение изготавливать стандартные образцы компонентного состава алкогольной и спиртосодержащей продукции с аттестованными величинами концентраций исследуемых компонентов, выраженными в мг на литр безводного спирта, как это требуется во всех без исключения государственных и межгосударственных стандартах. Внедрение в практику метода прямого определения компонентного состава алкогольной и спиртосодержащей продукции позволит решить многие существующие проблемы, в частности, снять принципиальные ограничения на

величину минимального объема стандартного образца, повысить достоверность получаемых результатов, а также существенно упростить рутинную работу лаборанта аккредитованной лаборатории.

Предлагается изготавливать стандартные образцы со следующим компонентным составом: уксусный альдегид (ацетальдегид), метиловый эфир уксусной кислоты (метилацетат), этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат), изопропиловый спирт (2-пропанол), пропиловый спирт (1-пропанол), изобутиловый спирт (2-метил-1-пропанол), бутиловый спирт (1-бутанол), изоамиловый спирт (3-метил-1-бутанол) со значениями диапазонов концентраций составят 0.7 – 2000 мг/л для 8 нормируемых токсичных компонентов и 3.0 – 20000 мг/л для метанола, что соответствует возможным концентрациям в реальных спиртосодержащих образцах и обеспечивает проведение корректных градуировок приборов в широком диапазоне измеряемых концентраций.

Новизна предлагаемой разработки заключается в оригинальном подходе выполнения измерений и обработки полученных данных и состоит в использовании этилового спирта в качестве внутреннего стандарта, что позволит получать результаты измерений в мг/л (АА).

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Commission Regulation (EC) No 2870/2000 of 19 December 2000 laying down Community reference methods for the analysis of spirits drinks, 2000.
- [2] International Organisation of Vine and Wine (OIV). Compendium of international methods of wine and must analysis, 2009; Vols. 1 and 2.
- [3] AOAC Official Methods 972.11. Methanol in distilled liquors. Gas chromatographic method, 1973.
- [4] AOAC Official Methods 972.10. Alcohol (higher) and ethyl acetate in distilled liquors. Alternative gas chromatographic method, 1975.
- [5] ГОСТ Р 51698-2000. Водка и спирт этиловый. Газохроматографический экспресс-метод определения токсичных микропримесей в водке и спирте этиловом, 2000.
- [6] С.В.Черепица, Н.И.Заяц, А.Н.Коваленко, Н.В.Кулевич, А.Л.Мазаник, Н.М.Макоед, С.Н.Сытова. Прямое определение количественного содержания летучих органических примесей в спиртосодержащих отходах спиртового и ликероводочного производства // Производство спирта и ликероводочных изделий. 2012. №3. С.20-23.
- [7] Charapitsa S.V., Kavalenka A.N., Kulevich N. V., Makoed N.M., Mazanik A.L., Sytova S.N., Zayats N.I., Kotov Yu.N. Direct Determination of Volatile Compounds in Spirit Drinks by Gas Chromatography // J. Agric. Food Chem. 2013. Vol. 61, No.12. P.2950-2956.
- [8] С.В.Черепица, Н.И.Заяц, А.Н.Коваленко, Н.В.Кулевич, А.Л.Мазаник, Н.М.Макоед, С.Н.Сытова. Прямое определение количественного состава примесей в алкогольной и спиртосодержащей продукции. Полное описание метода // Деп. в ГУ «БелИСА» 31.01.2013, № Д20133. Минск. 230 с.
- [9] Hewavitharana, A. K. Internal standard – friend or foe? // Critical Reviews in Analytical Chemistry. 2009. Vol. 39. P. 272–275.
- [10] International alcoholometric tables. Recommendation No 22 of International Organisation of Legal Metrology. Paris, 1975. 71 p.