

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***

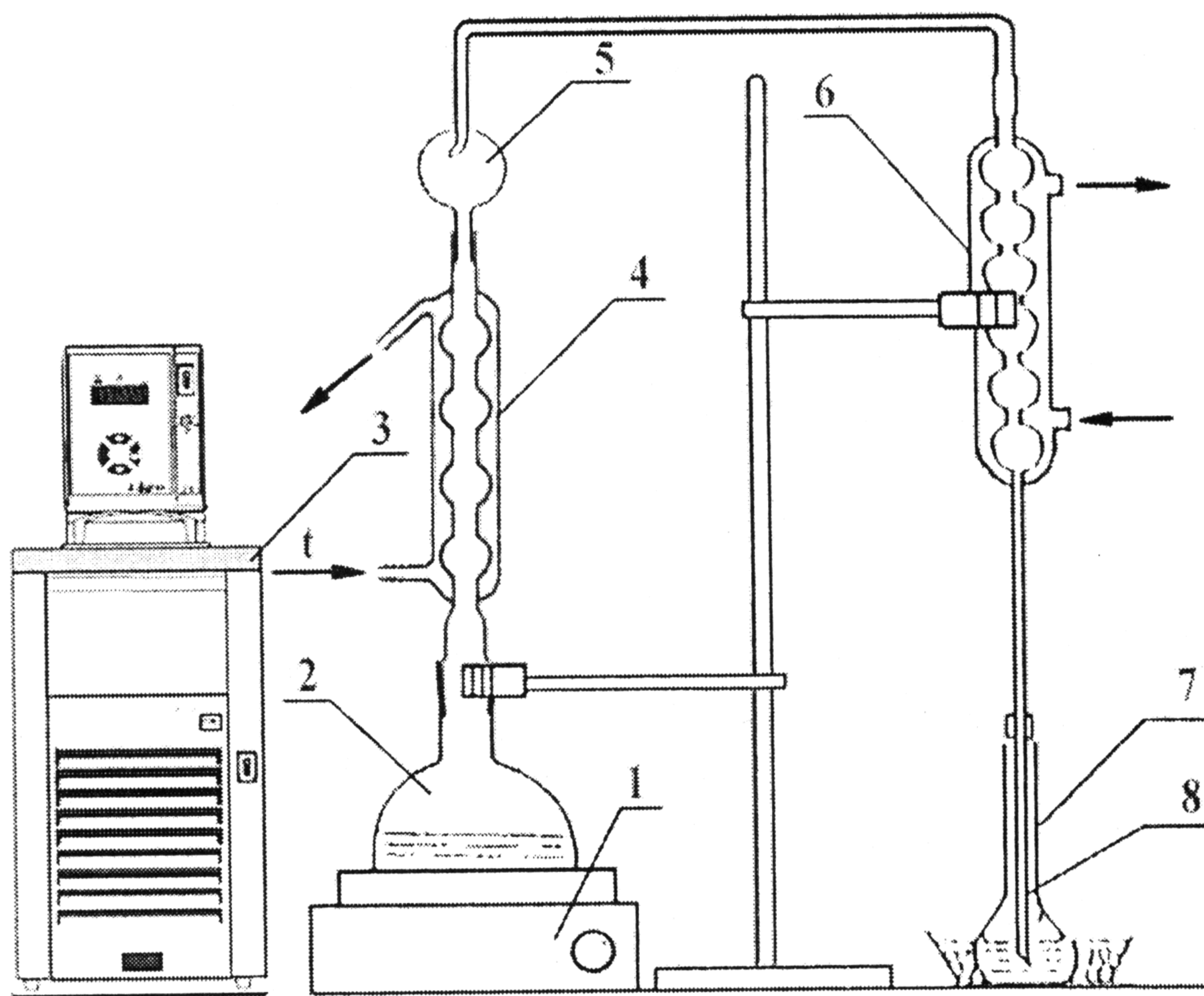
### ***Средства измерений, оборудование, реактивы и материалы***

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 Савая, плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup>, 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 бессивушный спирт освобождали от остатков альдегидов по методике [7].



**Рис.1. Установка для получения бессивушного спирта: 1 – колбонагреватель; 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 см<sup>3</sup> вносили 50 см<sup>3</sup> безальдегидного бессивушного этилового спирта, пипеткой прибавляли 0,5-1 см<sup>3</sup> реактива, взвешивали рассчитанную навеску.

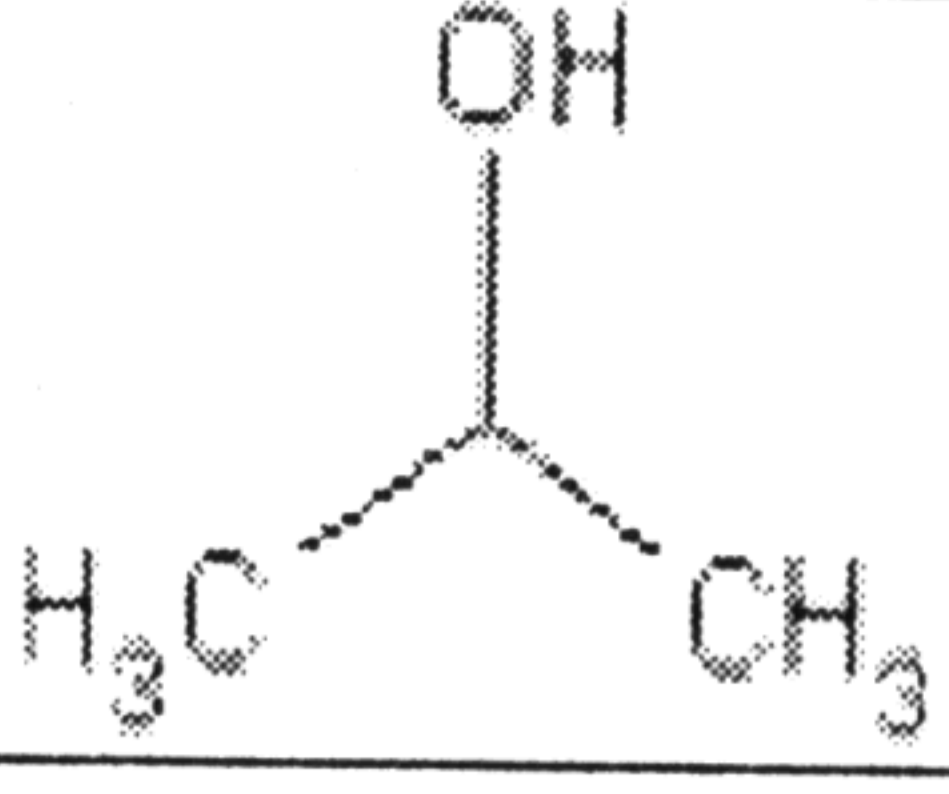
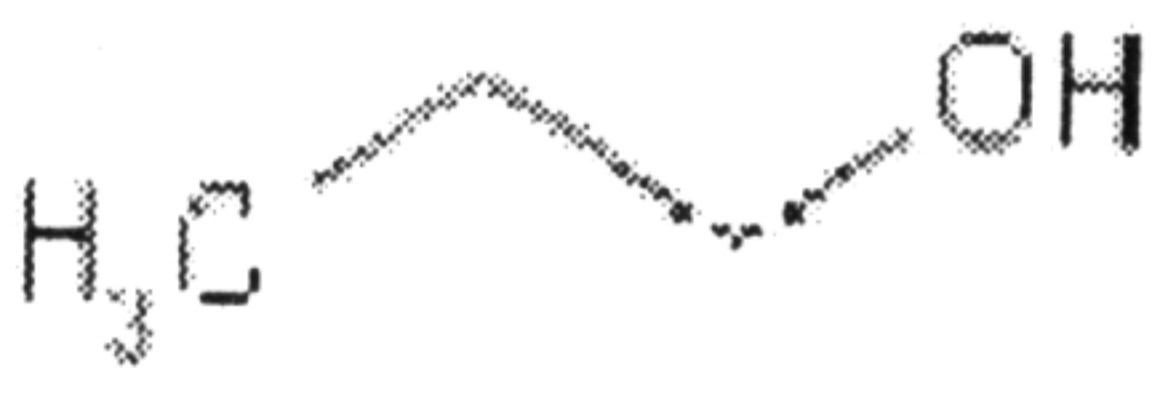
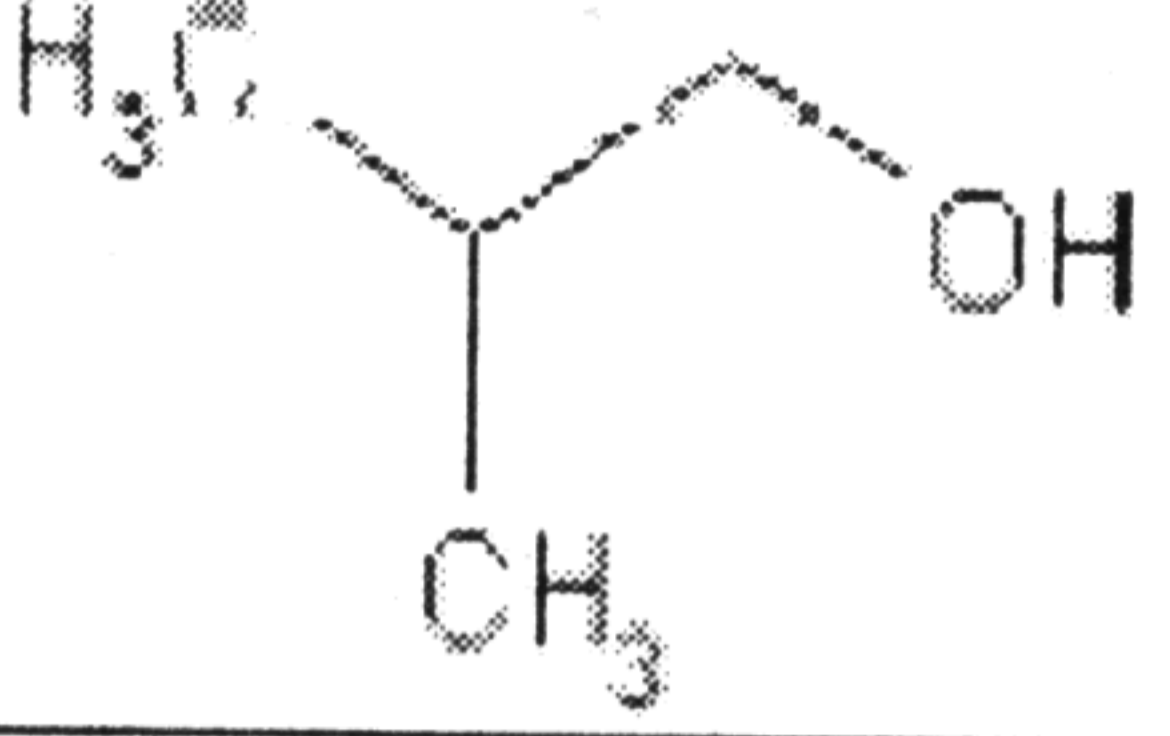

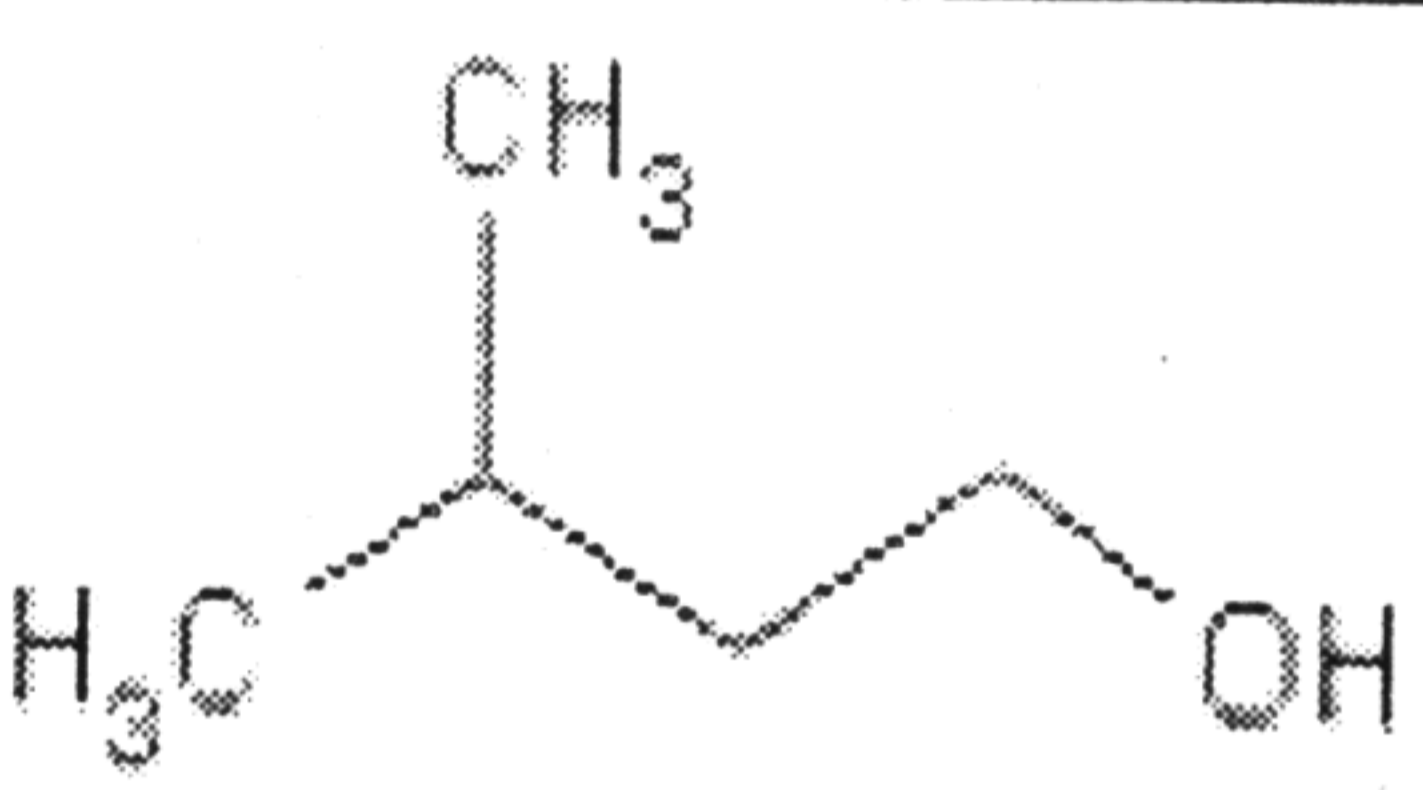
Содержимое колбы термостатировали при 20 °С, доводили до метки безальдегидным бессивушным этиловым спиртом, перемешивали, взвешивали. Рассчитывали содержание сивушного масла в полученном растворе. Рабочие растворы готовили последовательным разбавлением исходных растворов безальдегидным бессивушным этиловым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

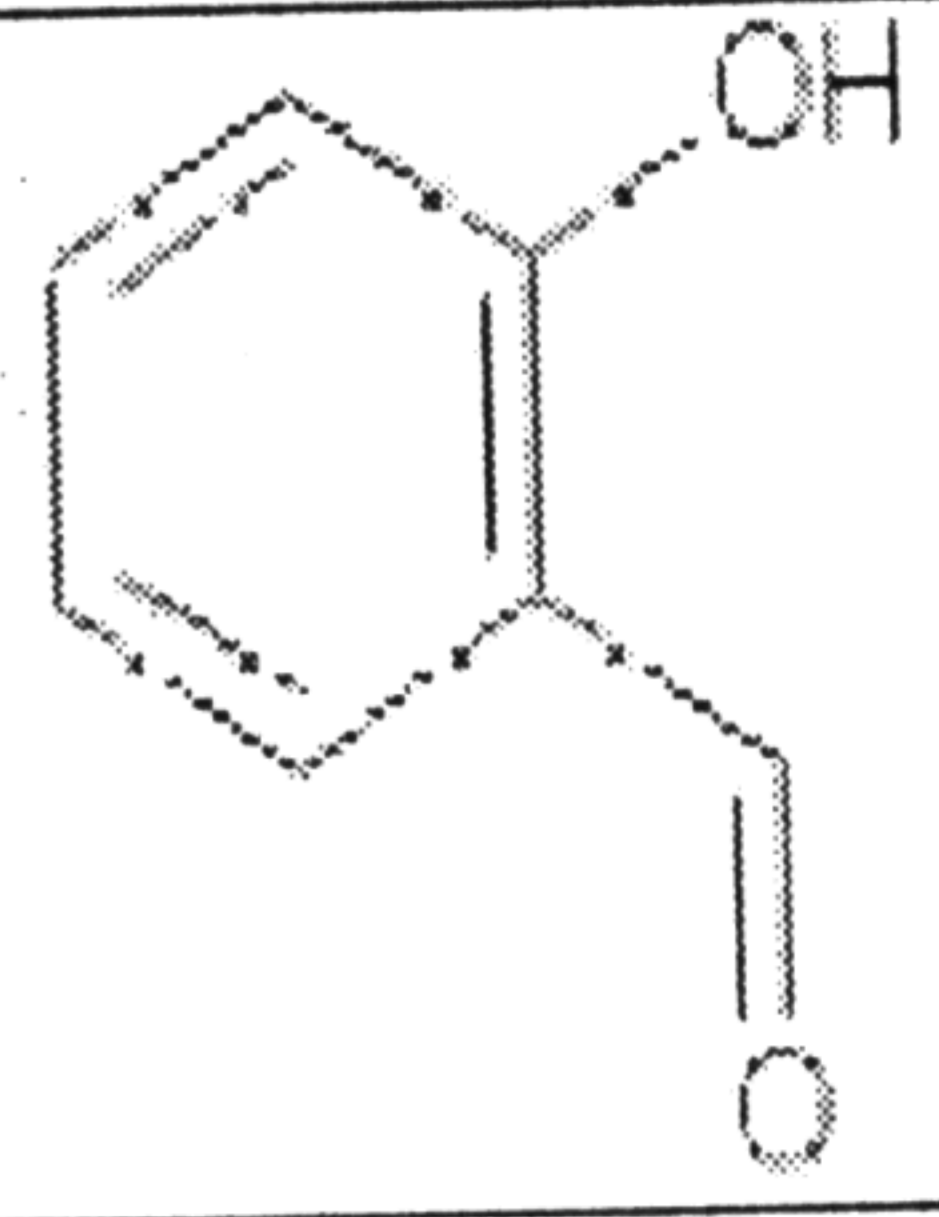
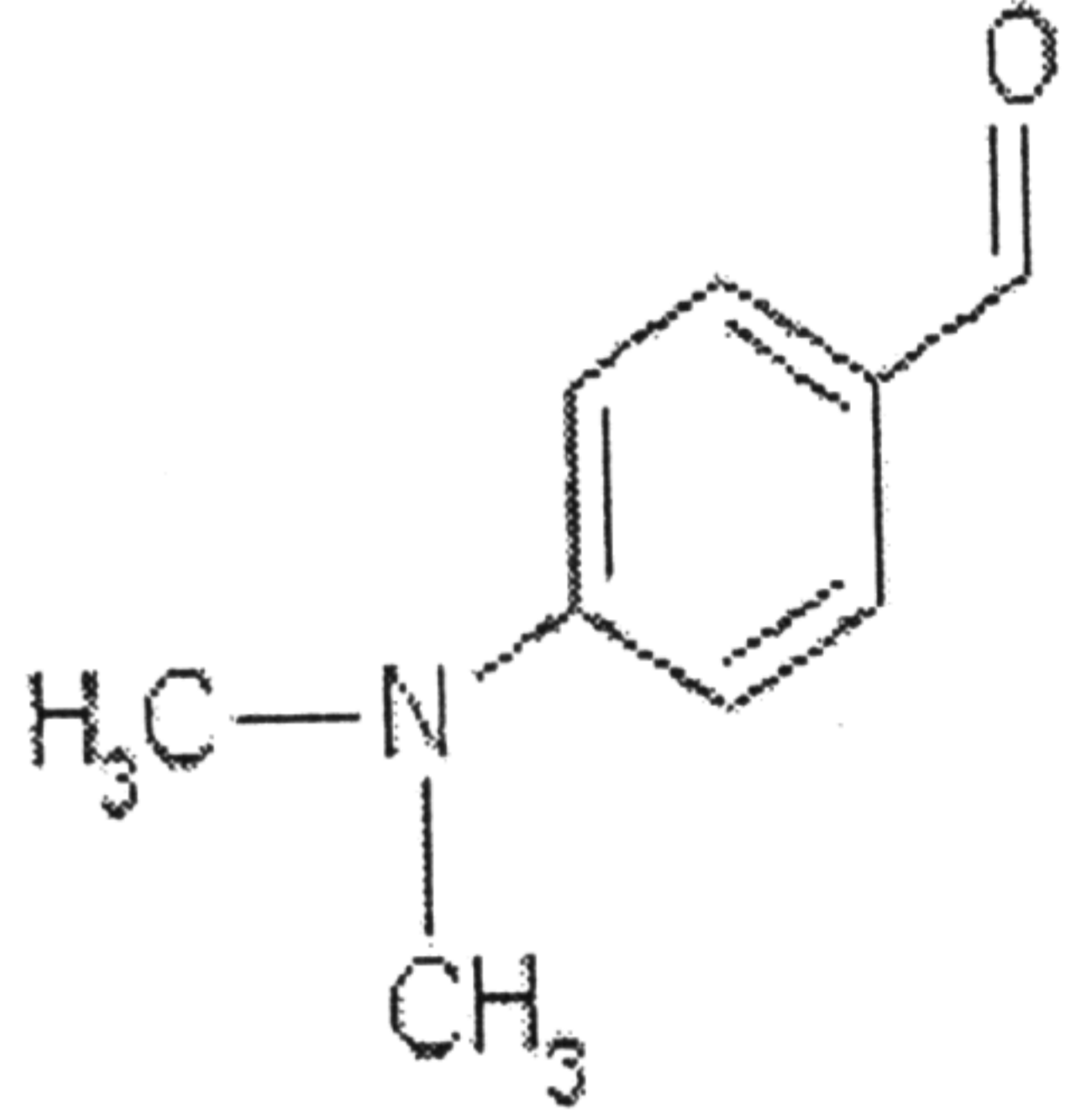
Технология производства ректифицированного спирта из пищевого сырья включает получение спирта-сырца и последующую ректификационную очистку, при которой в готовом продукте остаются незначительные количества примесей [6]. Основные компоненты сивушного масла представлены в табл.1 [4, 5, 8, 9]:

## Сивушные масла в спирте этиловом ректификованном

Название	CAS index	Синонимы	Структура	$M_r$	$t_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$
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, изоамиллол, 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 ректификованном 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 ректификованный и спирт ректификованный 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/дм<sup>3</sup>. В 1982 г. в соответствии с изменениями к ГОСТ 5962-67 появился сорт "Люкс" с нормой содержания сивушного масла не более 2 мг/дм<sup>3</sup> 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 ректифицированном

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 <sup>3</sup> , не более	2	3	4	салициловый альдегид (СА), 2-гидроксibenзальдегид CAS [90-02-8] <div style="text-align: right;">  </div>
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 <sup>3</sup> , не более	4	7	10	пара-диметиламинобензальдегид (П-ДМАБА), параформилдиметиланилин, реагент Эрлиха CAS [100-10-7] <div style="text-align: right;">  </div>

В 1903 г. А.С. Комаровский предложил методику количественного определения содержания сивушного масла в ректифицированных 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].

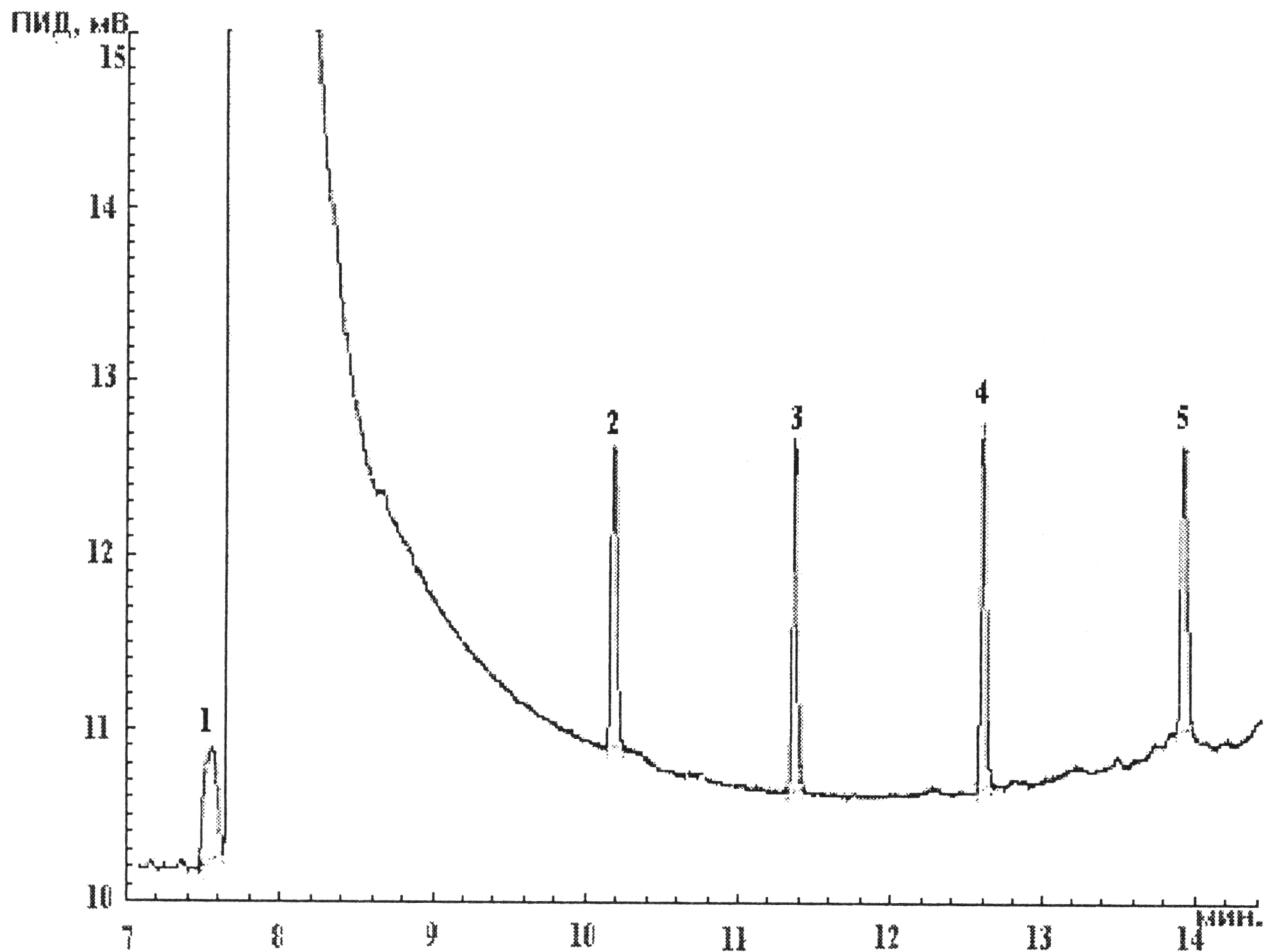
Основными компонентами сивушного масла в этиловом ректифицированном спирте в прошлом являлись изобутанол и изопентанол, что позволяло успешно определять их общее содержание по реакции Комаровского. В настоящее время смеси н-бутилового, изобутилового и изоамилового спиртов обнаруживаются редко, обычно в количествах не более 1 мг/дм<sup>3</sup> в пересчете на безводный спирт (б.с.). Н-пропиловый спирт встречается чаще, в количествах до 2 мг/дм<sup>3</sup> б.с. Изопропиловый спирт является трудноотделимой примесью при ректификации, поэтому характерен для спиртов практически всех спиртзаводов Украины, в количестве до 4 мг/дм<sup>3</sup>, иногда до 8 мг/дм<sup>3</sup> б.с. Н-амиловый, втор-бутиловый, н-гексильный спирты сейчас признаны примесями, нехарактерными для ректифицированного 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 ректифицированного 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/дм<sup>3</sup> 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.

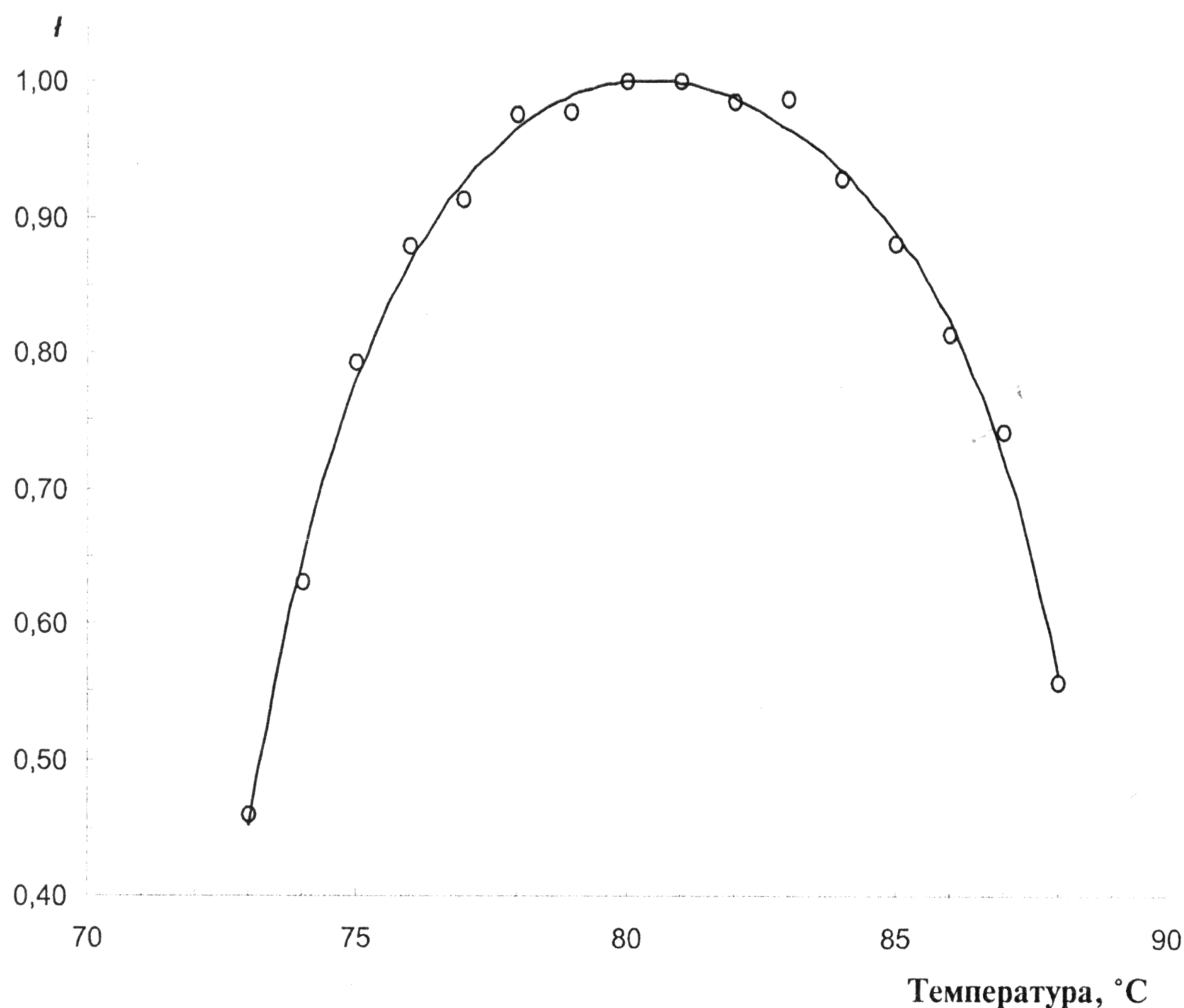
Разделение изопропилового спирта с этанолом представляет некоторую трудность вследствие близости их физико-химических свойств (табл.1). При использовании капиллярных колонок на основе полиэтиленгликоля изопропанол является непосредственным предшественником основного компонента (рис.2). На капиллярной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

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

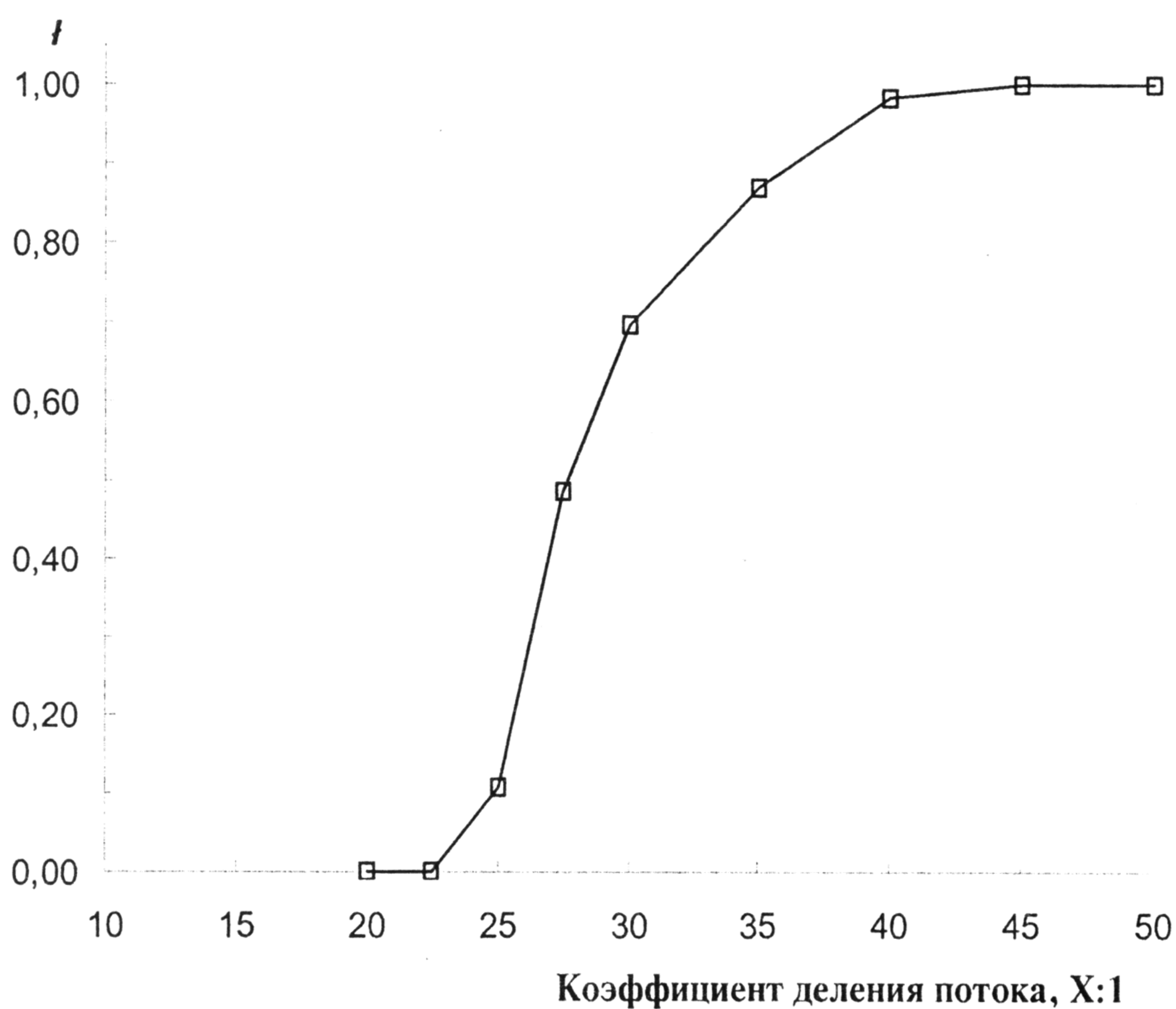
где  $h_{im}$  — высота пика примеси, отсчитываемая от нулевой линии;

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

Оптимальные значения  $\psi$ -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.



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



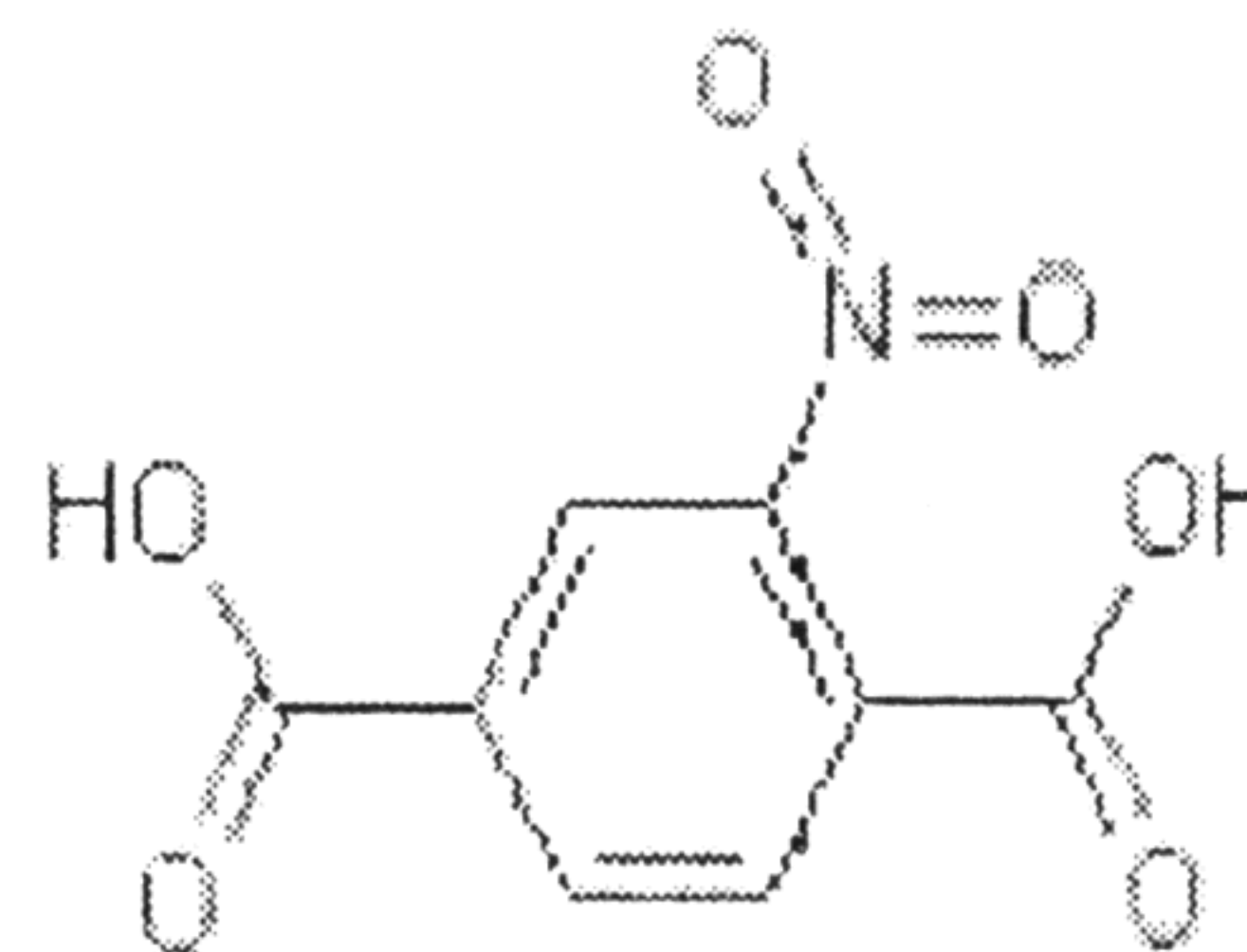
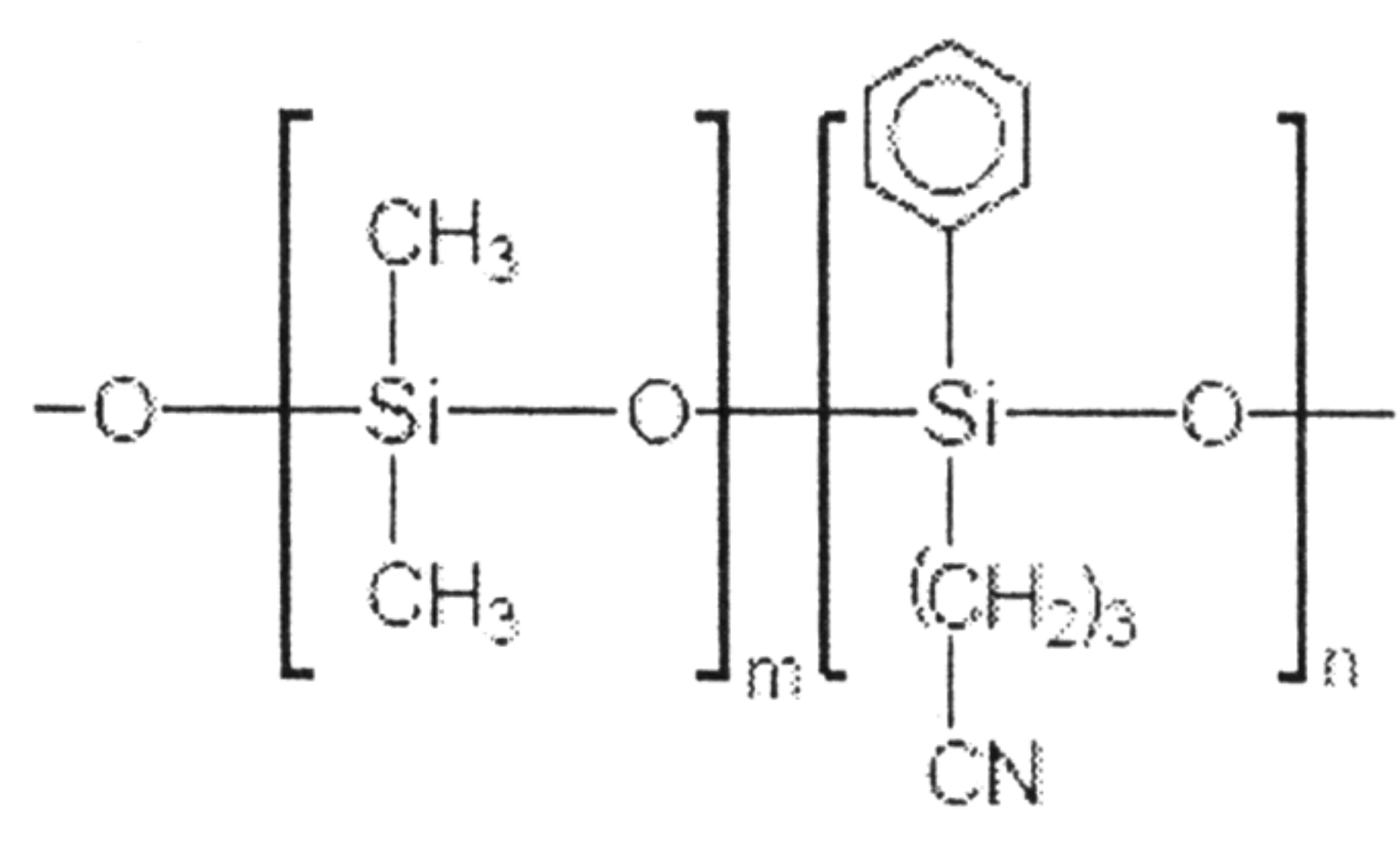
**Рис.4. Зависимость разделения изопропанола и этанола от коэффициента деления потока (температура изотермической стадии 80 °С).**

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)	<p>а)</p> $-O-[CH_2-CH_2-O]_n-$ <p>б)</p> 	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:

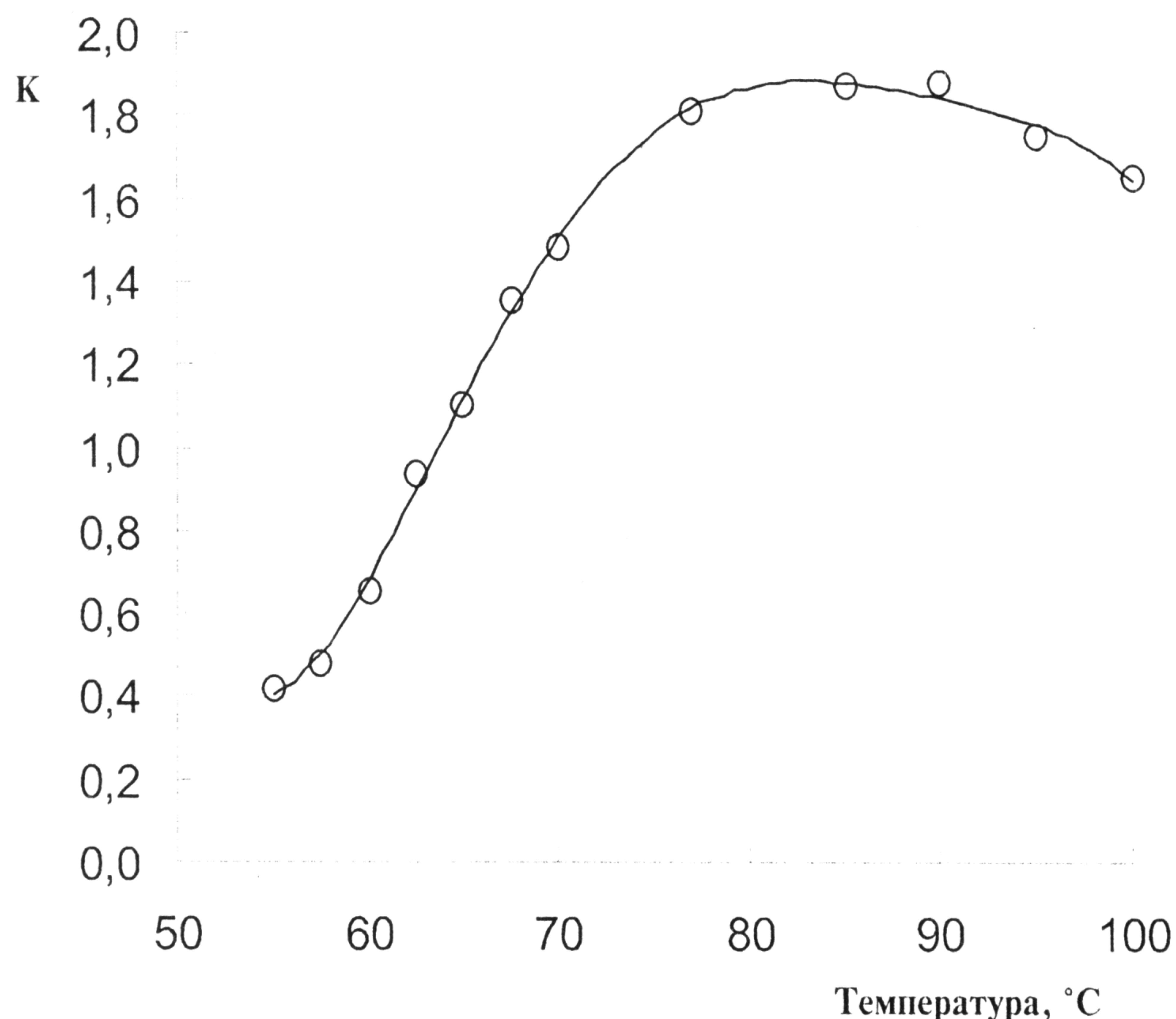
$$\hat{E} = \frac{\Delta l_R}{\alpha_{0,5(1)} - \alpha_{0,5(2)}} ,$$

где  $K$  – величина разрешения;

$\Delta l_R$  – 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.



**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 прово-

дили холостой опыт и изучали чувствительность индивидуальных компонентов в реакциях с ароматическими альдегидами. Холостой опыт проводили с бессивушным 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

Образец	Оптическая плотность А			
	Реакция с СА ( $\lambda = 540$ нм)		Реакция с П-ДМАБА ( $\lambda = 490$ нм)	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> партия 06	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> партия 10	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> партия 06	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> партия 10
Бессивушный спирт 1	0,183	0,542	0,318	0,905
Бессивушный спирт 2	0,181	0,552	0,320	0,909

### Фоновый сигнал при фотометрическом определении сивушного масла

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 ана-

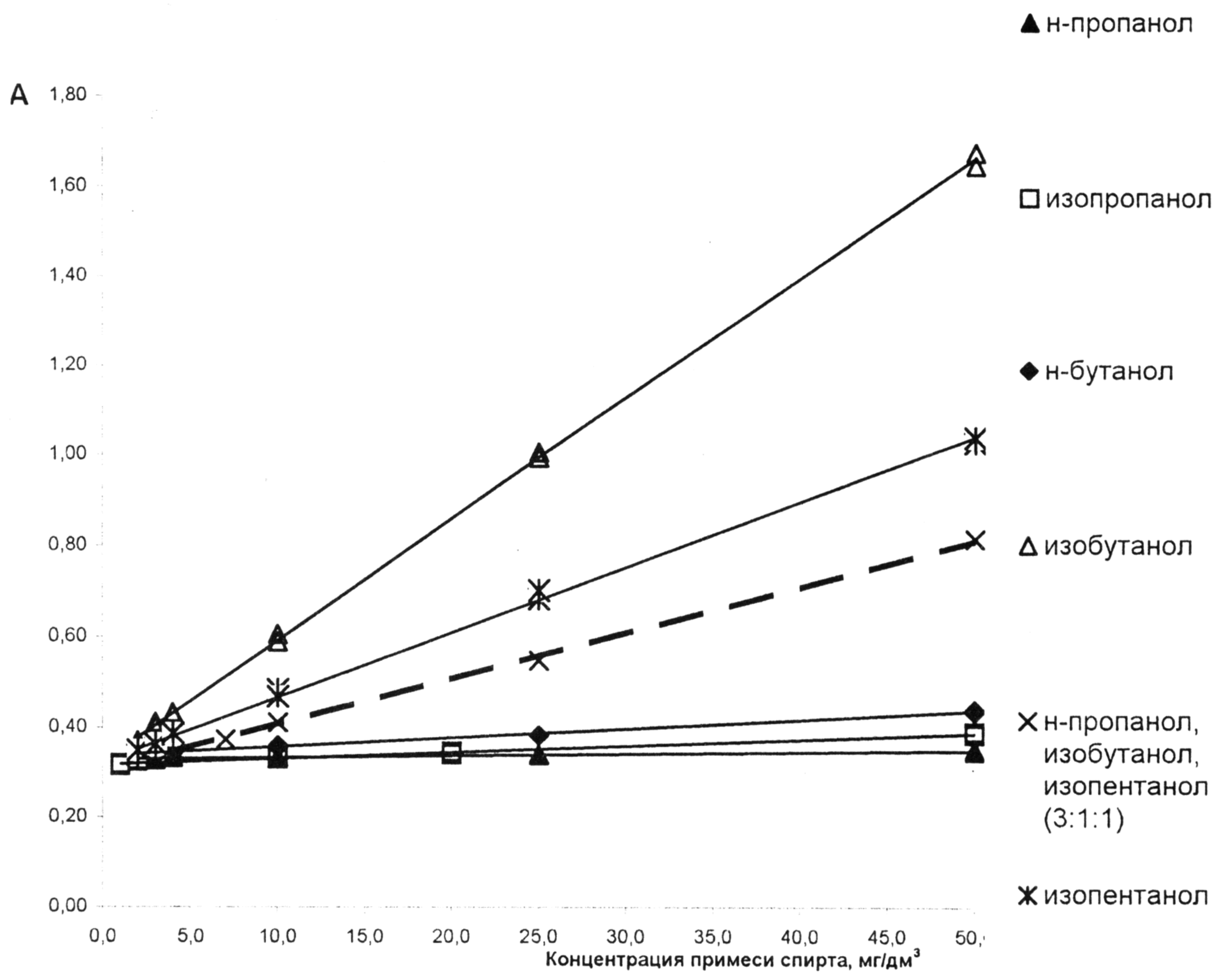


Рис.5. Определение сивушного масла в этиловом спирте с П-ДМАБА.

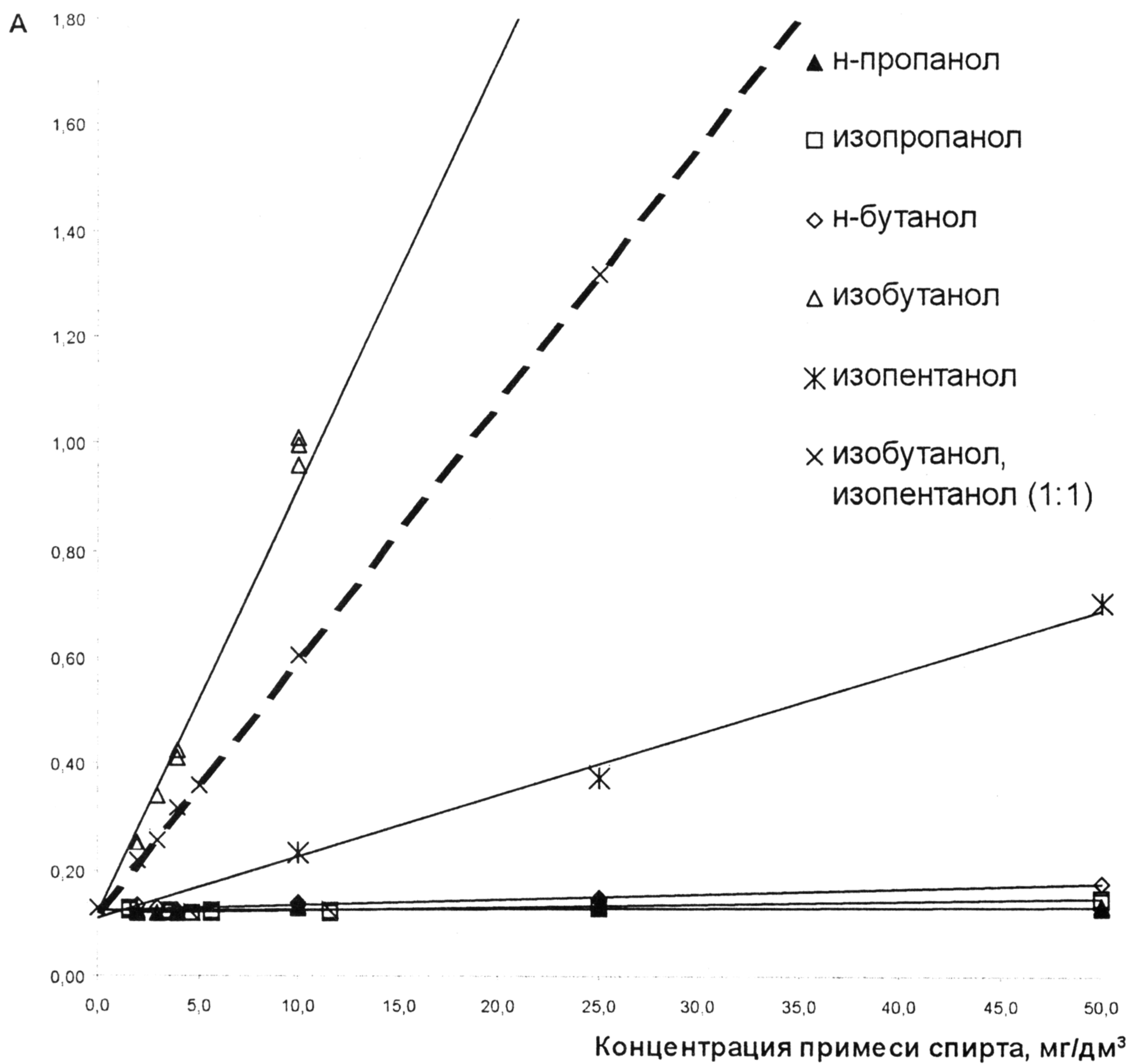


Рис.6. Определение сивушного масла в этиловом спирте с СА.

**Коэффициенты чувствительности определения сивушных масел**

Компонент	Фотометрический метод, мг <sup>-1</sup> ·дм <sup>3</sup>		Газохроматографический метод, мВ·с·мг <sup>-1</sup> ·дм <sup>3</sup>
	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	–

**спектрофотометрическим и газохроматографическим методами**

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**

Введено сивушного масла (сумма), мг/дм <sup>3</sup>	Метод / методика определения	Найдено сивушного масла (сумма), мг/дм <sup>3</sup>	S <sub>r</sub>	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

**(P=0,95, n=5)**

Использование стандартных фотометрических методик приводит как к завышенным, так и заниженным результатам. Так, модельный спирт с содержанием изопропанола 7,9 мг/дм<sup>3</sup> соответствует сорту "Высшей очистки", однако по результатам фотометрического определения может быть ошибочно отнесен к сорту "Люкс". Модельный раствор, содержащий 5,0 мг/дм<sup>3</sup> изобутанола и 0,9 мг/дм<sup>3</sup> 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/дм<sup>3</sup> и изопропанола 0,9 мг/дм<sup>3</sup> 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 ректифицированном 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 ректифицированном 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-хими-

- ческий 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, спиртсодержащей 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.