

УДК 54.062 + 543.544 (33+7.087.9)
https://doi.org/10.47612/2073-4794-2022-15-4(58)-88-99

Поступила в редакцию 04.08.2022
Received 04.08.2022

Л. Н. Соболенко^{1,2}, С. В. Черепица¹, С. Н. Сытова¹, А. Н. Коваленко¹,
М. Ф. Заяц², В. В. Егоров², С. М. Лещев², И. В. Мельситова²

¹ *Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета,
г. Минск, Республика Беларусь*

² *Белорусский государственный университет, г. Минск, Республика Беларусь*

ИННОВАЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОДЕРЖАНИЯ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ В АЛКОГОЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ

Аннотация. В статье представлены результаты совместной разработки метода газохроматографического определения летучих компонентов (ацетальдегида, метанола, метилацетата, этилацетата, 2-пропанола, 1-пропанола, изобутанола, 1-бутанола и изоамилола в спиртосодержащих продуктах с объемным содержанием этанола в диапазоне от 9,9 до 96,0 % (вино, sake, ликер, текила, водка, граппа, бурбон, скотч, кальвадос, ракия, ром, бренди, виски, джин и спирт этиловый ректификованный). В основе метода лежит использование этанола, содержащегося в алкогольных напитках, в качестве внутреннего стандарта для количественного определения указанных компонентов. Оценка приемлемости полученных результатов в условиях повторяемости и промежуточной прецизионности выполнялась в соответствии с СТБ ИСО 5725-6. Массовые концентрации летучих компонентов в исследованных алкогольных и спиртосодержащих продуктах варьировались в пределах от 1,84 до 677 мг/л безводного спирта для ацетальдегида, от 3,25 до 12394 мг/л безводного спирта для метанола и от 1,49 до 4243 мг/л безводного спирта для остальных летучих компонентов. Высокая эффективность и широкая международная апробация метода с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта могут служить основанием для инициирования в установленном порядке межлабораторных испытаний с международным участием под патронажем авторитетной Международной межправительственной организации по виноградарству и виноделию (OIV) с целью его последующего утверждения как стандартизованного референтного метода для контроля качества и безопасности алкогольной продукции на межгосударственном и международном уровне.

Ключевые слова: алкогольная продукция; контроль качества и безопасности; летучие компоненты; прямое определение.

L. N. Sabalenka^{1,2}, S. V. Charapitsa¹, S. N. Sytova¹, A. N. Kavalenka¹,
M. F. Zayats², V. V. Egorov², S. M. Leschev², I. V. Melsitava²

¹*Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus*

²*Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus*

INNOVATIVE METHOD FOR DETERMINING THE QUANTITATIVE CONTENT OF VOLATILE COMPOUNDS IN ALCOHOL PRODUCTS

Abstract. The article presents the results of collaborative study of the method for gas chromatographic determination of alcoholic fermentation volatile by-products (acetaldehyde, methanol, methyl acetate, ethyl acetate, propan-2-ol, propan-1-ol, 2-methylpropan-1-ol, butan-1-ol and 3-methylbutan-1-ol) in alcoholic beverages with volume ethanol content in range from 9.9 to 96.0 % (wine, sake, liquor, tequila, vodka, grappa, bourbon, scotch, calvados, rakia, rum, brandy, whiskey, gin and rectified ethyl alcohol). The zest of the method is the use of ethanol, present in beverages, as a reference substance for quantitative determination of mentioned components. Checking of precision data, obtained under repeatability conditions and under both repeatability and intermediate precision conditions, and trueness of test results, was carried out according to the ISO 5725-6. Contents of

acetaldehyde, methanol and volatiles in 15 commercial alcoholic beverages analyzed by the developed method varied in the from 1.84 to 677 mg/L of absolute ethanol, from 3.25 to 12394 mg/L of absolute ethanol, from 1.49 to 4243 mg/L of absolute ethanol intervals, correspondingly. The high efficiency and wide international approbation of the method using ethanol as an internal standard can serve as the basis for initiating, in the prescribed manner, interlaboratory tests on the basis of specialized international organizations, for example, the Codex Alimentarius Commission and the International Intergovernmental Organization for Viticulture and Winemaking (OIV) for the purpose of its subsequent approval as a standardized reference method for quality control and safety of alcoholic beverages.

Key words: alcohol products; quality and safety control; volatile compounds; direct determination.

Введение. В странах Таможенного союза Евразийского экономического союза (ЕАЭС) в настоящее время действует более 20 стандартов, предназначенных для определения массовых концентраций летучих компонентов в пищевой (алкогольной) и спиртосодержащей продукции [1–21]. В табл. 1 представлен перечень действующих в странах Таможенного союза ЕАЭС стандартов на алкогольную и спиртосодержащую продукцию.

Таблица 1. Перечень действующих в странах Таможенного союза ЕАЭС стандартов на алкогольную и спиртосодержащую продукцию

Table 1. List of standards for alcoholic and alcohol-containing products in force in the countries of Eurasian Economic Cooperation Organization (EECO)

№	Номер стандарта	Область действия	Определяемые компоненты
1	ГОСТ 10749.3-80	технический этиловый спирт	альдегиды
2	ГОСТ 10749.6-80		этилацетат
3	ГОСТ 10749.12-80		фурфурол
4	ГОСТ 10749.13-80		изобутанол, изоамилол
5	ГОСТ 10749.14-80		метанол
6	ГОСТ 12280-75	виноградные, плодовые, шампанские, игристые вина и виноматериалы; коньячные, винные, виноградные и фруктовые (плодовые) дистилляты; коньяки; кальвадосы; фруктовые (плодовые) водки с объемной долей этилового спирта не менее 40%	альдегиды
7	ГОСТ 13194-74	коньячные, винные, виноградные и фруктовые (плодовые) дистилляты, коньяки, кальвадосы, плодовые водки	метанол
8	ГОСТ 14138-76	коньячные, винные, виноградные и фруктовые (плодовые) дистилляты; коньяки; кальвадосы; фруктовые (плодовые) водки с объемной долей этилового спирта не менее 40%	высшие спирты
9	ГОСТ 14139-76	коньячные, винные, виноградные и фруктовые (плодовые) дистилляты	средние эфиры
10	ГОСТ 14352-73		средние эфиры
11	ГОСТ 30536-97	водка и этиловый спирт, отгоны, полученные из окрашенных ликеро-водочных изделий и изделий с ароматическими добавками	ацетальдегид, метилацетат, этилацетат, метанол, 1-пропанол, изобутанол, 1-бутанол, изоамилол
12	ГОСТ 31684-2012	этиловый спирт-сырец из пищевого сырья	ацетальдегид, метилацетат, этилацетат, метанол, 2-пропанол, 1-пропанол, изобутанол, 1-бутанол, изоамилол, этилформат, изобутилацетат, изоамилацетат, этиллактат, этилоктаноат, этилдеcanoат, этиллаурат, 2-бутанол, 2-фенилэтанол, ацетон, кротоновый альдегид

Окончание табл. 1

№	Номер стандарта	Область действия	Определяемые компоненты
13	ГОСТ 31811-2012	этиловый спирт, полученный из пищевого или непищевого сырья, денатурированный кротоновым альдегидом, и спиртосодержащую пищевую продукцию (за исключением любых растворов, эмульсий, суспензий), спиртные напитки	кротоновый альдегид
14	ГОСТ 33833-2016	спиртные напитки объемной долей этилового спирта от 7,0 до 60,0%: аперитивы, коктейли, бальзамы, джины, пунши, наливки, настойки (горькие, полусладкие, сладкие), десертные напитки, спиртные газированные и негазированные напитки, ликеры (крепкие, десертные, эмульсионные), кремы, ром, виски, текилу, спиртные зерновые дистиллированные напитки	метанол
15	ГОСТ 33834-2016	винодельческая продукция [вина, спиртные напитки из винного (в том числе коньячного), виноградного, фруктового (плодового) и кальвадосного дистиллятов, винного, виноградного и фруктового (плодового) спиртов с объемной долей этилового спирта не менее 35,0%] и сырье для ее производства	ацетальдегид, метилацетат, этилацетат, ацетон, метанол, 2-пропанол, 1-пропанол, изобутанол, 1-бутанол, изоамилол, этилформиат, изобутилацетат, изоамилацетат, этиллактат, этилоктаноат, этилдеcanoат, этиллаурат, 2-бутанол
16	ГОСТ Р 51999-2002	ректификованный и денатурированный синтетический технический этиловый спирт, предназначенный для изготовления различной химической продукции, парфюмерно-косметических изделий, для медицинской и фармацевтической продукции при производстве средств наружного применения, а также для поставки на экспорт.	ацетальдегид, этилацетат, метанол, 2-пропанол, 2-бутанол, кротоновый альдегид, 1-бутанол, изоамилол, 1-пропанол
17	ГОСТ Р 52363-2005	головная фракция, концентрат головных примесей, промежуточная фракция этилового спирта из пищевого сырья, которые являются отходами спиртового производства, образующимися при выработке спирта этилового ректификованного из пищевого сырья, и спиртосодержащие отходы ликероводочного производства	ацетальдегид, ацетон; этилформиат, этилацетат, метанол, 2-бутанол, 2-пропанол, этилпропионат, диацетил, изобутилацетат, 1-пропанол, этилбутират, изобутанол, изоамилацетат, 1-бутанол, изоамилол
18	ГОСТ Р 57893-2017	продукты брожения и сырье для их производства, пиво, квасы, медовухи, концентрированные сброженные основы	ацетальдегид, ацетон, этилацетат, метанол, 2-пропанол, 2-бутанол 1-пропанол, изобутанол, изоамилацетат, 1-бутанол, изоамилол, 1-гексанол, этиллактат
19	ГОСТ Р 55878-2013	ректификованный гидролизный технический этиловый спирт, вырабатываемый из непищевого растительного сырья	ацетальдегид, метилацетат, этилацетат, метанол, 2-пропанол, 1-пропанол, изобутанол, 1-бутанол, изоамилол
20	СТБ ГОСТ Р 51698-2001	водка и этиловый спирт, отгоны, полученные из окрашенных ликеро-водочных изделий и изделий с ароматическими добавками	
21	ГОСТ 33408-2015	коньяки, коньячные дистилляты и бренди	

Анализ содержания указанных стандартов показал, что для определения массовых концентраций летучих компонентов в 12 из 21 стандартов используется газохроматографический (далее — ГХ) метод анализа, в остальных стандартах — титриметрический и фотометрический

методы анализа. Наиболее распространенными анализируемыми веществами, содержащимися в алкогольной и спиртосодержащей продукции, являются девять летучих компонентов: ацетальдегид, метилацетат, этилацетат, метанол, 1-пропанол, изобутанол, 1-бутанол и изоамилол.

В подавляющем большинстве стран дальнего зарубежья, в том числе США, Евросоюза, Китая, Индии, Мексики для обеспечения контроля качества и безопасности алкогольной продукции указан один метод определения количественного содержания летучих компонентов в алкогольной продукции [22], принятый в качестве международного на основе проведенных под эгидой Еврокомиссии межлабораторных испытаний [23]. Метод реализуется на газовых хроматографах с пламенно-ионизационным детектором, оснащенных капиллярной колонкой с полярной фазой. Количественный расчет выполняется с применением метода внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта используют вещества, заведомо отсутствующие в алкогольной продукции, получаемой при ферментативном брожении.

Анализ алкогольной продукции является консервативной областью, поскольку его результаты тесно сопряжены не только с экономическими рисками для производителя, но и напрямую со здоровьем населения, потребляющего данный продукт питания. По этой причине метод, применяемый для анализа алкогольной продукции, должен обладать высокой точностью, воспроизводимостью, быть экспрессным, в виду высокой загруженности предприятий-производителей, и простым в применении. В работах [24, 25] был предложен инновационный метод, удовлетворяющий вышеперечисленным требованиям и основанный на применении этанола, содержащегося в алкогольных напитках, в качестве внутреннего стандарта при газохроматографическом анализе.

Организация экспериментальных исследований. Эксперимент проводился в два этапа. На первом этапе были установлены метрологические характеристики метода, а на втором этапе были выполнены экспериментальные исследования по определению устойчивости метода на 15 матрицах алкогольной и спиртосодержащей продукции.

Для выполнения исследований показателей точности, правильности и неопределенности метода был проведен внутрилабораторный эксперимент. В качестве образцов для исследования использовались 7 приготовленных градуировочных растворов с концентрациями летучих компонентов в диапазоне 2,0 — 5000 мг/л безводного спирта.

При проведении внутрилабораторных исследований для каждого уровня ($g = 6$) в условиях промежуточной прецизионности с изменяющимися факторами «время-оператор» в течение одного месяца тремя операторами было проанализировано $p = 15$ серий градуировочных растворов, каждая из которых включала в себя $n = 2$ повторных измерений, выполненных в условиях повторяемости. Общее количество измерений в условиях промежуточной прецизионности для всех отобранных массовых концентраций градуировочных растворов составило $np = 2 \times 15 = 30$ результатов измерений.

Для экспериментального подтверждения устойчивости метода для широкого спектра матриц алкогольных и спиртосодержащих продуктов был также проведен внутрилабораторный эксперимент. В качестве образцов для исследования использовались 15 алкогольных и спиртосодержащих продуктов, приобретенных в торговых сетях: водка, джин, спирт этиловый ректифицированный, виски, бренди, бурбон, граппа, ракия, текила, ром, скотч, кальвадос, sake, вино и ликер.

При проведении внутрилабораторных исследований для каждого спиртосодержащего продукта ($k = 1 \dots 15$) в условиях промежуточной прецизионности с изменяющимися факторами «время-оператор-объем вводимой пробы» в течение шести недель двумя операторами было проанализировано $p = 6$ серий измерений спиртосодержащих продуктов, каждая из которых включала в себя $n = 2$ повторных измерений, выполненных в условиях повторяемости.

Полученные экспериментальные данные были обработаны в соответствии с требованиями серии стандартов СТБ ИСО 5725 [26–29] и руководством Еврахим [30].

Материалы и методы исследований. Метрологические характеристики метода были установлены в ходе экспериментальных исследований двух серий из 7 градуировочных растворов с концентрациями летучих компонентов в диапазоне 2 — 5000 мг/л безводного спирта.

Приготовление градуировочных растворов. Для приготовления градуировочных растворов использовался водный раствор этилового спирта (ВЭС) с объемным содержанием этанола — $(40 \pm 0,1) \%$. Приготовление ВЭС осуществлялось путем смешения этилового ректифицированного спирта из пищевого сырья и дистиллированной воды. Приготовленный ВЭС термостатировался при температуре $(20 \pm 1) ^\circ\text{C}$ в течение 30 минут. Объемную долю этилового спирта в ВЭС определяли по ГОСТ 3639 [31], плотность ВЭС определяли с помощью водно-спиртовых таблиц [32].

Для приготовления наиболее концентрированного градуировочного раствора «А» с концентрацией летучих компонентов порядка 5000 мг/л безводного спирта все индивидуальные летучие компоненты (ацетальдегид, метилацетат, этилацетат, метанол, 2-пропанол, 1-пропанол, изобутанол, 1-бутанол, изоамилол) с содержанием основного вещества не менее 99,5% вносились в ВЭС. Для приготовления градуировочных растворов «В», «С», «D», «1», «2», «3» с концентрациями 500; 250; 200; 25; 10; 2,0 мг/л безводного спирта, соответственно, градуировочный раствор «А» с концентрацией летучих компонентов 5000 мг/л безводного спирта разбавлялся необходимым количеством ВЭС.

Пробоподготовка образцов алкогольной и спиртосодержащей продукции. Определение массовой концентрации летучих компонентов в 15 спиртосодержащих продуктах: водке, джине, спирте этиловом ректификованном, виски, бренди, бурбоне, граппе, ракии, текиле, роме, скотче, кальвадосе и саке проводилось прямым вводом пробы продукта в испаритель хроматографа. Определение массовой концентрации летучих компонентов в вине и ликере проводилось вводом дистиллята, полученного после предварительной перегонки анализируемого продукта по п. 7.1 ГОСТ 32095 [33].

Таблица 2. Объемные доли этанола в алкогольных напитках
Table 2. The ethanol volume concentration in the alcoholic beverages

Образец	Объемная доля этанола, заявленная производителем, %	Объемная доля этанола, установленная по ГОСТ 3639, %
Вино	9,0-13,0	9,92 ± 0,06
Саке	14,5	14,52 ± 0,06
Ликер	18,0	18,01 ± 0,06
Текила	38,0	38,04 ± 0,06
Водка	40,0	40,00 ± 0,06
Граппа	40,0	40,02 ± 0,06
Бурбон	40,0	39,98 ± 0,06
Скотч	40,0	39,97 ± 0,06
Кальвадос	40,0	39,98 ± 0,06
Ракия	40,0	40,03 ± 0,06
Ром	40,0	40,04 ± 0,06
Бренди	40,0	39,98 ± 0,06
Виски	43,0	42,99 ± 0,06
Джин	47,0	47,00 ± 0,06

Условия газохроматографического анализа. Измерения градуировочных растворов и образцов алкогольной и спиртосодержащей продукции проводили на газовом хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000.1 с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой длиной 60 м, внутренним диаметром 0,53 мм и толщиной пленки неподвижной полярной фазы 1,0 мкм. Режим анализа: изотерма при 75 °С в течение 9 минут, далее нагрев до 130 °С со скоростью 5 град/мин, далее изотерма до 180 °С со скоростью 10 град/мин, температура испарителя 190 °С, температура детектора 280 °С, газ-носитель азот особо чистый, режим контроля постоянного давления 26 кПа, сброс 1:12. Объем дозируемых проб составил 1,0 мкл. Измеренные хроматограммы градуировочных растворов приведены на рис 1.

Выполнение градуировки. Градуировочная характеристика, выражающая зависимость отношения площадей пиков *i*-го летучего компонента и этанола на хроматограмме от отношений концентраций (мг/л безводного спирта) *i*-го летучего компонента и этанола устанавливалась по градуировочному раствору «С». Выбранный градуировочный раствор измеряли газохроматографически не менее двух раз в условиях повторяемости. Расчет градуировочных коэффициентов выполняли по следующей формуле:

$$RRF_i^{Eth} = \frac{C^i(C)}{\rho_{Eth}} \cdot \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M (A_j^{Eth}(C) / A_j^i(C)), \quad (1)$$

где RRF_i^{Eth} — относительный фактор отклика (градуировочная характеристика) *i*-го летучего компонента к этанолу; $C^i(C)$ — концентрация *i*-го летучего компонента в градуировочном растворе «С», мг/л безводного спирта; ρ_{Eth} — плотность безводного этанола, $\rho_{Eth} = 789300$ мг/л; $A_j^i(C)$ — величина откли-

ка детектора на i -ый летучий компонент, полученная в результате j -го измерения градуировочного раствора «С», единицы площади пика; $A_j^{Eth}(C)$ — величина отклика детектора на этанол, полученные в результате j -го измерения градуировочного раствора «С», единицы площади пика; M — количество измерений градуировочного раствора ($M = 2$).

Оценка метрологических характеристик метода. Повторяемость оценивалась в соответствии с п. 7 СТБ ИСО 5725-2 [26]. Промежуточная прецизионность оценивалась в соответствии с п. 7 СТБ ИСО 5725-2 [26] и п. 7 СТБ ИСО 5725-3 [27]. Правильность оценивалась в соответствии с п. 5 СТБ ИСО 5725-4 [28]. Неопределенность оценивалась в соответствии с [34, 35]. Линейность отклика детектора оценивалась параметром R^2 (коэффициент детерминации) с использованием программного обеспечения MS Excel. Пределы обнаружения и количественного определения устанавливались в соответствии с п. 6.2 руководства Еврахим [30].

Исследование алкогольных и спиртосодержащих продуктов с использованием разработанного метода. Концентрация i -го летучего компонента в градуировочных растворах и образцах алкогольных и спиртосодержащих продуктов в размерности мг/л безводного спирта рассчитывалась по формуле:

$$C^i = RRF_i^{Eth} \cdot \rho_{Eth} \cdot \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M (A_j^i / A_j^{Eth}), \quad (2)$$

где A_j^i — величина отклика детектора на i -ый летучий компонент, полученная в результате j -го измерения градуировочного раствора или образца, единицы площади пика; A_j^{Eth} — величина отклика детектора на этанол, полученная в результате j -го измерения градуировочного раствора или образца, единицы площади пика.

Проверка приемлемости результатов измерений. Проверка приемлемости результатов измерений в условиях повторяемости выполнялась в соответствии с п. 4.2.1 СТБ ИСО 5727-6 [35] по формуле:

$$\frac{2 \cdot |C_1^i(k) - C_2^i(k)|}{C_1^i(k) + C_2^i(k)} \cdot 100 \% \leq 2,8 \cdot \sigma_r, \quad (3)$$

где 2 — число параллельных определений; $C_1^i(k)$, $C_2^i(k)$ — результаты параллельных определений массовой концентрации i -го летучего компонента в k -ом анализируемом образце, мг/л безводного спирта; σ_r — предел повторяемости для i -го летучего компонента, %.

Проверка приемлемости результатов измерений в условиях промежуточной прецизионности выполнялась в соответствии с п. 4.2.2 СТБ ИСО 5727-6 [29] методом сравнения расхождения двух результатов измерений $\bar{C}_1^i(k)$ и $\bar{C}_2^i(k)$, полученных в условиях промежуточной прецизионности (разные исполнители, время измерений) при анализе одной и той же пробы, с критической разностью $CD_{0,95}$ по формуле:

$$\frac{|\bar{C}_1^i - \bar{C}_2^i|}{\bar{C}^i} \cdot 100 \% \leq CD_{0,95}, \quad (4)$$

$$CD_{0,95} = \sqrt{(2,8 \cdot \sigma_{I(TO)}^i)^2 - (2,8 \cdot \sigma_r^i)^2 \cdot \left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right)}, \quad (5)$$

где \bar{C}^i — среднее арифметическое значение массовой концентрации i -го летучего компонента анализируемом образце, полученное в условиях промежуточной прецизионности, мг/л безводного спирта; n — количество результатов параллельных измерений, полученных в условиях повторяемости, ($n_1 = n_2 = 2$); $\sigma_{I(TO)}^i$ — относительное среднее квадратичное стандартное отклонение промежуточной прецизионности i -го летучего компонента, %;

Контроль правильности результатов измерений выполнялся в соответствии с п. 4.2.3 СТБ ИСО 5727-6 [29]. В качестве образцов для контроля правильности (образец с заранее известным значением массовой концентрации летучих компонентов) использовались все градуировочные растворы, кроме «С». Контроль правильности выполнялся после измерений всех образцов алкогольных и спиртосодержащих продуктов.

Правильность результатов измерений признавалась удовлетворительной, если выполнялось условие:

$$\frac{|\bar{C}_{изм}^i - \bar{C}_{расч}^i|}{\bar{C}_{расч}^i} \cdot 100 \% \leq 2 \cdot \sqrt{(\sigma_{I(TO)}^i)^2 - \frac{(\sigma_r^i)^2}{2}}, \quad (6)$$

где $\bar{C}_{расч}^i$ – известное (паспортное) значение массовой концентрации i -го летучего компонента в контрольном образце, мг/л безводного спирта; $\bar{C}_{изм}^i$ – рассчитанное по формуле на основе экспериментальных данных значение массовой концентрации i -го летучего компонента в контрольном образце, мг/л безводного спирта.

Результаты исследований и их обсуждение. Результаты выполнения градуировки, оценки линейности отклика детектора хроматографа и расчетов пределов обнаружения и количественного определения представлены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты оценки метрологических характеристик разработанного метода
Table 3. Results of estimation of the metrological characteristics of the developed method

Летучий компонент	Градуировочный коэффициент, $RRF^{Эт}$	Коэффициент детерминации, R^2	Предел обнаружения, мг/л безводного спирта	Предел количественного определения, мг/л безводного спирта
Ацетальдегид	1,312	0,9994	0,042	0,140
Метилацетат	1,445	0,9997	0,016	0,053
Этилацетат	1,074	0,9994	0,016	0,054
Метанол	1,304	0,9995	0,120	0,399
Пропан-2-ол	0,765	0,9994	0,043	0,144
Пропан-1-ол	0,665	0,9992	0,017	0,058
2-метилпропан-1-ол	0,536	0,9993	0,023	0,077
Бутан-1-ол	0,615	0,9991	0,012	0,041
3-метилбутан-1-ол	0,560	0,9996	0,018	0,059

Параметр, характеризующий линейность отклика детектора для всех летучих компонентов имел значения $R^2 > 0,999$.

Результаты, полученные в результате экспериментальных исследований метрологических характеристик метода, представлены в табл. 4.

Таблица 4. Результаты оценки метрологических характеристик разработанного метода
Table 4. Results of estimation of the metrological characteristics of the developed method

Летучий компонент	Диапазон измерений массовой концентрации, мг/л безводного спирта	Относительное стандартное отклонение повторяемости, σ_r , %	Относительное отклонение промежуточной прецизионности, $\sigma_{I(TO)}$, %	Относительная расширенная неопределенность, U , % ($P = 0,95 k = 2$)
Ацетальдегид	от 5,2 до 13,4 включ.	3,4	3,7	8,1
	от 13,4 до 5000 включ.	2,2	2,5	5,4
Метилацетат	от 2,1 до 10,5 включ.	5,1	5,2	10,7
	от 10,5 до 5071 включ.	2,3	2,4	4,9
Этилацетат	от 2,1 до 10,4 включ.	5,0	5,2	10,6
	от 10,4 до 5049 включ.	2,3	2,4	5,0
Метанол	от 16,3 до 24,7 включ.	1,9	2,3	6,3
	от 24,7 до 5073 включ.	1,5	1,8	4,6
Пропан-2-ол	от 4,2 до 12,5 включ.	3,5	3,9	8,4
	от 12,5 до 5068 включ.	2,0	2,5	5,4
Пропан-1-ол	от 2,1 до 10,6 включ.	5,1	5,3	10,8
	от 10,6 до 5162 включ.	2,3	2,5	5,2
2-метилпропан-1-ол	от 2,1 до 10,5 включ.	4,7	5,1	10,5
	от 10,5 до 5058 включ.	2,1	2,3	4,9
Бутан-1-ол	от 2,1 до 10,5 включ.	4,7	4,8	9,9
	от 10,5 до 5063 включ.	2,1	2,2	4,5
3-метилбутан-1-ол	от 2,1 до 10,7 включ.	4,7	4,9	10,0
	от 10,7 до 5203 включ.	2,1	2,4	5,1

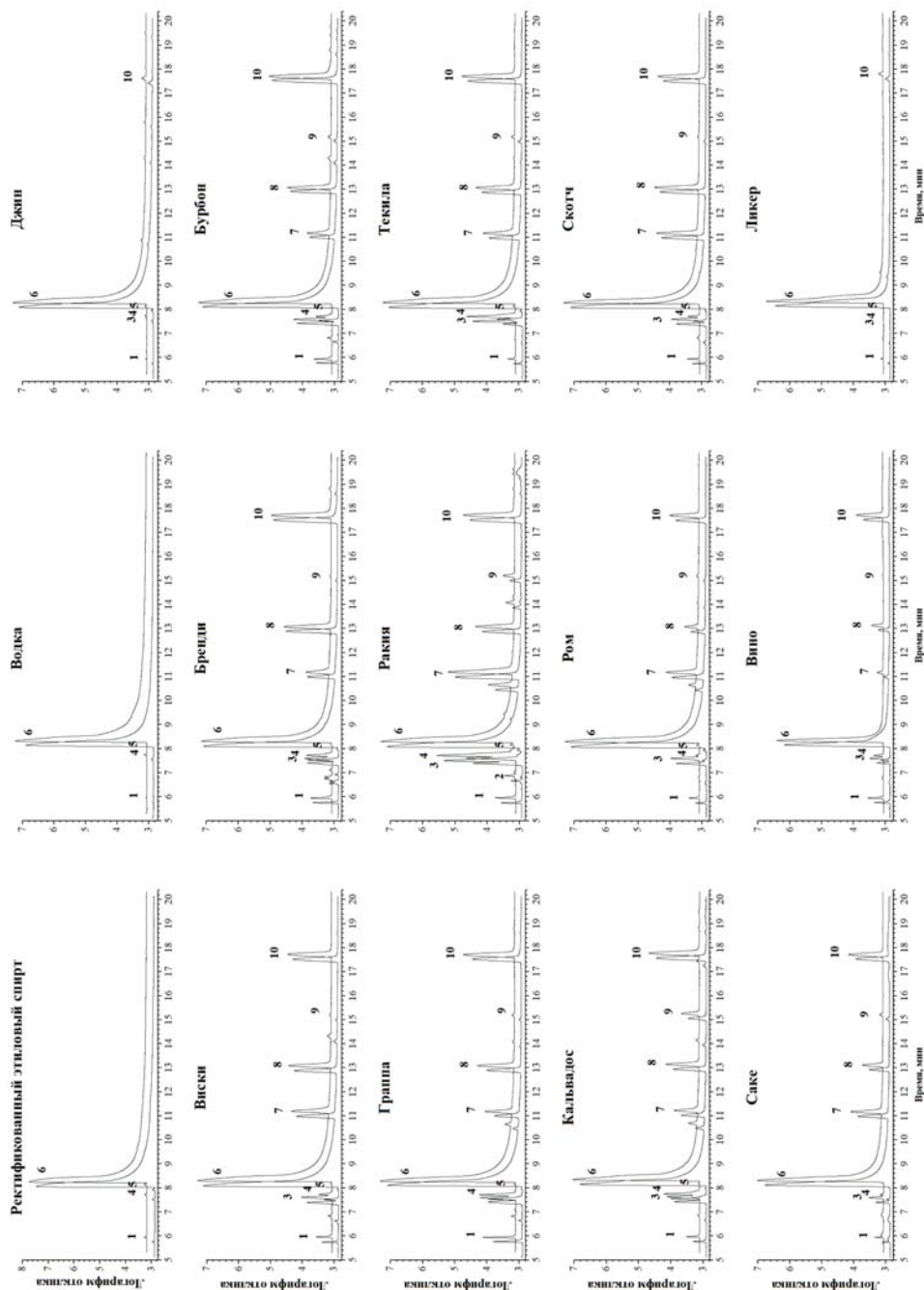


Рис. 1. Хроматограммы исследованных алкогольных и спиртосодержащих продуктов в логарифмическом масштабе.
 1 – ацетальдегид; 2 – метилацетат; 3 – этилацетат; 4 – метанол; 5 – пропан-2-ол; 6 – этанол; 7 – пропан-1-ол; 8 – 2-метилпропан-1-ол; 9 – бутан-1-ол; 10 – 3-метилбутан-1-ол

Fig. 1. The chromatograms of samples of alcoholic and ethanol-containing products in the logarithmic scale.
 1 – acetaldehyde; 2 – methyl acetate; 3 – ethyl acetate; 4 – methanol; 5 – propan-2-ol; 6 – ethanol; 7 – propan-1-ol; 8 – 2-methylpropan-1-ol; 9 – butan-1-ol; 10 – 3-methylbutan-1-ol

Результаты оценки смещения метода в соответствии с п. 5 СТБ ИСО 5725-4 [28] подтвердили незначимость смещения при уровне значимости $\alpha = 0,05$ для всех видов исследованной продукции в исследованном диапазоне массовых концентраций летучих компонентов (таблица 3).

Метрологические характеристики разработанного метода (повторяемость, промежуточная прецизионность и расширенная неопределенность) имеют лучшие значения по сравнению с метрологическими характеристиками официальных методов определения исследованных летучих компонентов в алкогольной продукции и спирте этиловом ректифицированном [11, 14, 15, 20, 21]

Проверка приемлемости результатов измерений в условиях повторяемости и промежуточной прецизионности, а также результаты контроля правильности для исследованных шести серий измерений спиртосодержащих продуктов в условиях повторяемости и промежуточной прецизионности показали, что полученные значения концентраций летучих компонентов полностью удовлетворяют требованиям к вышеуказанным характеристикам. Результаты расчетов массовых концентраций летучих компонентов в исследованных образцах представлены в табл. 5.

Таблица 5. Результаты оценки метрологических характеристик разработанного метода
Table 5. Results of estimation of the metrological characteristics of the developed method

Летучий компонент	Концентрация и неопределенность концентрации в образце $\bar{C} \pm U(\bar{C})$, мг/л безводного спирта				
	ректифицированный этиловый спирт	водка	джин	виски	бренди
Ацетальдегид	2,54±0,3	1,85±0,2	2,33±0,3	64,0±4,8	159±12
Метилацетат	0±0	0±0	0±0	0±0	0±0
Этилацетат	0±0	0±0	1,67±0,2	310±24	355±27
Метанол	3,29±0,3	9,63±1,0	4,38±0,4	69,0±4,8	343±24
2-пропанол	2,53±0,3	1,54±0,2	3,67±0,4	2,80±0,3	5,04±0,6
1-пропанол	0±0	0±0	0±0	578±44	263±20
Изобутанол	0±0	0±0	0±0	571±42	1155±85
1-бутанол	0±0	0±0	0±0	3,45±0,5	3,29±0,4
Изоамилол	0±0	0±0	10,7±0,8	728±54	3241±240
Летучий компонент	Концентрация и неопределенность концентрации в образце $\bar{C} \pm U(\bar{C})$, мг/л безводного спирта				
	бурбон	граппа	ракия	текила	кальвадос
Ацетальдегид	101±7,6	223±17	111±8,3	29,3±2,2	87,8±6,6
Метилацетат	0±0	0±0	46,3±3,5	0±0	0±0
Этилацетат	612±47	443±34	1167±89	123±9,4	616±47
Метанол	113±7,8	439±30	12252±845	1727±119	971±67
2-пропанол	1,76±0,2	2,60±0,3	11,2±0,8	6,16±0,7	5,31±0,6
1-пропанол	181±14	209±16	4216±320	360±27	337±25,6
Изобутанол	729±54	324±24	454±34	519±38	542±40
1-бутанол	8,39±1,1	5,50±0,7	42,3±3,1	9,90±1,3	166±12
Изоамилол	3257±241	1101±81	1309±97	1696±126	2233±165
Летучий компонент	Концентрация и неопределенность концентрации в образце $\bar{C} \pm U(\bar{C})$, мг/л безводного спирта				
	ром	скотч	саке	вино	ликер
Ацетальдегид	35,6±2,7	37,1±2,8	44,9±3,4	668±50	23,5±1,8
Метилацетат	0±0	0±0	0±0	0±0	0±0
Этилацетат	258±20	216±16	136±10	557±42	2,98±0,4
Метанол	13±0,9	48±3,3	24±1,7	406±28	6,84±0,7
2-пропанол	7,54±0,9	2,25±0,3	0±0	11,9±0,9	0±0
1-пропанол	324±25	574±44	628±48	155±12	1,53±0,2
Изобутанол	49±3,6	561±42	194±14	335±25	0±0
1-бутанол	4,51±0,6	2,94±0,4	19,2±1,4	11,4±0,8	0±0
Изоамилол	225±17	528±39	718±53	1804±134	51,0±3,8

Заключение. Анализ результатов выполненных экспериментальных исследований 15 спиртосодержащих продуктов, включая водку, джин, спирт этиловый ректифицированный, виски, бренди, бурбон, граппу, раки, текилу, ром, скотч, кальвадос, саке, вино и ликер, подтвердили, что разработанный метод применим для анализа матриц водки, джина, спирта этилового ректифицированного, виски, бренди, бурбона, граппы, ракии, текилы, рома, скотча, кальвадоса, саке, вина и ликера.

Отсутствие ручной процедуры количественного введения в испытуемый образец вещества внутреннего стандарта обеспечивает высокую достоверность определяемых величин концентраций летучих компонентов, уменьшает трудозатраты и упрощает процедуру выполнения анализа в целом.

Необходимо отметить, что ранее результаты межлабораторных с международным участием испытаний метода были представлены в виде устного доклада и опубликованы в трудах 42-го Международного конгресса международной межправительственной организации виноделия и виноградарства (OIV) [36]. Замечаний относительно отсутствия научной новизны, эффективности и бесперспективности внедрения метода в повседневную практику нет. Внедрение метода не требует каких-либо дополнительных материальных, финансовых или трудовых затрат.

Список использованных источников

1. Спирт этиловый технический. Метод определения карбонильных соединений : ГОСТ 10749.3-80. — Введ. 01.01.1982. — М.: ИПК Издательство стандартов, 1997. — 4 с.
2. Спирт этиловый технический. Метод определения сложных эфиров : ГОСТ 10749.6-80. — Введ. 01.01.1982. — М.: ИПК Издательство стандартов, 1997. — 4 с.
3. Спирт этиловый технический. Метод определения фурфурола : ГОСТ 10749.12-80. — Введ. 01.01.1982. — М.: ИПК Издательство стандартов, 1997. — 4 с.
4. Спирт этиловый технический. Метод определения сивушных масел : ГОСТ 10749.13-80. — Введ. 01.01.1982. — М.: ИПК Издательство стандартов, 1997. — 4 с.
5. Спирт этиловый технический. Метод определения метилового спирта : ГОСТ 10749.14-80. — Введ. 01.01.1982. — М.: ИПК Издательство стандартов, 1997. — 8 с.
6. Вина, виноматериалы, коньячные и плодовые спирты. Метод определения альдегидов : ГОСТ 12280-75. — Введ. 01.07.1977. — М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. — 8 с.
7. Коньяки и коньячные спирты. Метод определения метилового спирта : ГОСТ 13194-74. — Введ. 01.07.1977. — М. Стандартинформ, 2009. — 10 с.
8. Коньячные и плодовые спирты. Метод определения высших спиртов : ГОСТ 14138-76. — Введ. 01.07.1977. — М.: Стандартинформ, 2009. — 8 с.
9. Коньячные и плодовые спирты. Методы определения средних эфиров : ГОСТ 14139-76. — Введ. 01.01.1977. — М.: Стандартинформ, 2009. — 8 с.
10. Коньячные спирты. Метод определения фурфурола : ГОСТ 14352-73. Введ. — 01.01.1975. — М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. — 10 с.
11. Водка и спирт этиловый. Газохроматографический метод определения содержания токсичных микропримесей : ГОСТ 30536-97. — Введ. 01.01.1999. — М.: ИПК Издательство стандартов, 1998. — 12 с.
12. Спирт этиловый-сырец из пищевого сырья. Газохроматографический метод определения содержания летучих органических примесей : ГОСТ 31684-2012. — Введ. 01.02.2016. — М.: Стандартинформ, 2013. — 16 с.
13. Спирт этиловый и спиртосодержащая продукция. Газохроматографический метод определения содержания кротонового альдегида (денатурирующей добавки) : ГОСТ 31811-2012. — Введ. 01.02.2015. — М.: Стандартинформ, 2019. — 12 с.
14. Напитки спиртные. Газохроматографический метод определения объемной доли метилового спирта : ГОСТ 33833-2016. — Введ. 01.01.2018. — М.: Стандартинформ, 2016. — 16 с.
15. Продукция винодельческая и сырье для ее производства. Газохроматографический метод определения массовой концентрации летучих компонентов : ГОСТ 33834-2016. — Введ. 01.04.2018. — М.: Стандартинформ, 2016. — 16 с.
16. Спирт этиловый технический синтетический ректифицированный и денатурированный. Технические условия : ГОСТ Р 51999-2002. — Введ. 01.01.2004. — М.: Стандартинформ, 2018. — 28 с.

17. Спиртосодержащие отходы спиртового и ликероводочного производства. Газохроматографический метод определения содержания летучих органических примесей : ГОСТ Р 52363-2005. — Введ. 01.07.2006. — М.: Стандартинформ, 2009. — 24 с.
18. Спирт этиловый технический гидролизный ректификованный. Технические условия : ГОСТ Р 55878-2013. — Введ. 01.07.2018. — М.: Стандартинформ, 2014. — 20 с.
19. Продукты брожения и сырье для их производства. Газохроматографический метод определения массовой концентрации летучих компонентов : ГОСТ Р 57893-2017. — Введ. 01.01.2019. — М.: Стандартинформ, 2017. — 16 с.
20. Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей : СТБ ГОСТ Р 51698-2001. — Введ. 01.11.2002. — Минск : Госстандарт: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2006. — 21 с.
21. Коньяки, дистилляты коньячные, бренди. Определение содержания альдегидов, эфиров и спиртов методом газовой хроматографии : ГОСТ 33408-2015. — Введ. 01.08.2016. — М.: Стандартинформ, 2016. — 20 с.
22. Determination of the principal volatile substances of spirit drinks of viti-vinicultural origin : OIV-MA-BS-14: R2009. — International Organization of Vine and Wine (OIV). Compendium of international methods of analysis of spirituous beverages of viti-vinicultural origin, 2004. — 21 p.
23. Gas Chromatographic Determination of Volatile Congeners in Spirit Drinks: Interlaboratory Study / J. Kelly [et al.] // J. AOAC Int. — 1999. — Vol. 82. — P. 1375–1388.
24. Использование основного компонента (растворителя) в качестве внутреннего стандарта при хроматографическом определении примесей / С.В. Черепица [и др.] // Журн. аналит. химии. — 2003. — Т. 58, №4. — С. 416–420.
25. Direct Determination of Volatile Compounds in Spirit Drinks by Gas Chromatography / S. Charapitsa [et al.] // J. Agric. Food Chem. — 2013. — Vol. 61, iss. 12. — С. 2950-2956.
26. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости градуировочного метода измерений : СТБ ИСО 5725-2-2002 — Введ. 01.07.2003. — Минск : Госстандарт: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2003. — 56 с.
27. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности градуировочного метода измерений : СТБ ИСО 5725-3-2002 — Введ. 01.07.2003. — Минск : Госстандарт: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2003. — 36 с.
28. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности градуировочного метода измерений : СТБ ИСО 5725-4-2002 — Введ. 01.07.2003. — Минск : Госстандарт: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2003. — 32 с.
29. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике : СТБ ИСО 5725-6-2002 — Введ. 01.07.2003. — Минск : Госстандарт: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2003. — 48 с.
30. Руководство ЕВРАХИМ «Пригодность аналитических методов для конкретного применения. Руководство для лабораторий по валидации методов и смежным вопросам» пер. с англ. / под ред. Б. Магнуссона и У. Эрнемарка, 2-е изд. — К.: ООО «Юрка Любченка», 2016. — 90 с.
31. Растворы водно-спиртовые. Методы определения концентрации этилового спирта : ГОСТ 3639-79. — Введ. 01.01.1982. — М.: Издательство стандартов, 1994. — 16 с.
32. Таблицы для определения объема и содержания этилового спирта в водно-спиртовых растворах. М. : ИПК Издательство стандартов, 1999.
33. Продукция алкогольная и сырье для ее производства. Метод определения объемной доли этилового спирта : ГОСТ 32095-2013. — Введ. 01.03.2016. — М.: Стандартинформ, 2014. — 8 с.
34. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях / пер. Р. Л. Кадиса, Г. Р. Нежиховского, В. Б. Симины; под ред. Л. А. Конопелько. — СПб.: ГП ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 2002. — 149 с.
35. Технический отчет №1/2007. Пересмотр неопределенности измерения: альтернативные подходы по оцениванию неопределенности (на англ. языке). — 33 EUROLAB, 2007. — 62 с.
36. Interlaboratory study of ethanol usage as an internal standard in direct determination of volatile compounds in alcoholic products / S. Charapitsa [et al.] // BIO Web Conf. — 2019. — V. 15. — 8 P.

Информация об авторах

Соболенко Лидия Николаевна, младший научный сотрудник лаборатории аналитических исследований Института ядерных проблем БГУ; магистр химических наук; аспирант кафедры аналитической химии химического факультета БГУ (ул. Бобруйская, 11, 220006, г. Минск, Республика Беларусь).

E-mail: lidia.sobolenko@gmail.com

Черепица Сергей Вячеславович, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории аналитических исследований Института ядерных проблем БГУ (ул. Бобруйская, 11, 220006, г. Минск, Республика Беларусь).

E-mail: siarhei.charapitsa@gmail.com

Сытова Светлана Николаевна, кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией аналитических исследований Института ядерных проблем БГУ (ул. Бобруйская, 11, 220006, г. Минск, Республика Беларусь).

E-mail: s_sytova@mail.ru

Коваленко Антон Николаевич, старший научный сотрудник лаборатории аналитических исследований Института ядерных проблем БГУ (ул. Бобруйская, 11, 220006, г. Минск, Республика Беларусь).

E-mail: anton@inp.bsu.by

Заяц Михаил Федорович, доктор химических наук; доцент, заведующий кафедрой аналитической химии БГУ (ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Республика Беларусь).

E-mail: zayats@bsu.by

Егоров Владимир Владимирович, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры аналитической химии БГУ (ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Республика Беларусь).

E-mail: egorvv@bsu.by

Лещев Сергей Михайлович, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры аналитической химии БГУ (ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Республика Беларусь).

E-mail: leschev.sergey54@gmail.com

Мельситова Инна Владимировна, кандидат химических наук, доцент, кафедры аналитической химии БГУ (ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Республика Беларусь).

E-mail: melsitava@bsu.by

Information about authors

Sabalenska Lidziya Nikolaevna, Junior Researcher of the Laboratory of Analytical Research of Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University; M. Sc. (Chemistry), PhD student of the Department of Analytical Chemistry of BSU; (Bobruyskaya str., 11, 220006, Minsk, Republic of Belarus).

E-mail: lidia.sobolenko@gmail.com

Charapitsa Siarhei Viacheslavovich, PhD (Physics and mathematics), Leading Researcher of the Laboratory of Analytical Research of Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University (Bobruyskaya str., 11, 220006, Minsk, Republic of Belarus).

E-mail: siarhei.charapitsa@gmail.com

Sytova Svetlana Nikolaevna, PhD (Physics and mathematics), Head of the Laboratory of Analytical Research of Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University (Bobruyskaya str., 11, 220006, Minsk, Republic of Belarus).

E-mail: s_sytova@mail.ru

Kavalenka Anton Nikolayevich, Researcher of the Laboratory of Analytical Research of Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University (Bobruyskaya str., 11, 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: anton@inp.bsu.by

Zayats Mikhail Fedorovich, Dr. (Chemistry), Associate Professor, Head of the Department of Analytical Chemistry of Belarusian State University (Leningradskaya str., 14, 220050, Minsk, Republic of Belarus).

E-mail: zayats@bsu.by

Egorov Vladimir Vladimirovich, Dr. (Chemistry), Professor, Professor of the Department of Analytical Chemistry of Belarusian State University (Leningradskaya str., 14, 220050, Minsk, Republic of Belarus).

E-mail: egorvv@bsu.by

Leshev Siarhei Michaylovich, Dr. (Chemistry), Professor, Professor of the Department of Analytical Chemistry of Belarusian State University (Leningradskaya str., 14, 220050, Minsk, Republic of Belarus).

E-mail: leschev.sergey54@gmail.com

Melsitava Ina Vladimirovna, PhD (Chemistry), Associate Professor of the Department of Analytical Chemistry of Belarusian State University (Leningradskaya str., 14, 220050, Minsk, Republic of Belarus).

E-mail: melsitava@bsu.by