



УДК 543.544:543:8

Новый метод определения количества примесей в алкогольной продукции методом газовой хроматографии

С.В. ЧЕРЕПИЦА, канд. физ.-мат. наук; **С.Н. СЫТОВА**, канд. физ.-мат. наук

Научно-исследовательское учреждение «Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета»

М.А. ЗАХАРОВ, канд. техн. наук; **В.А. ПЕСЧАНСКАЯ**

Всероссийский научно-исследовательский институт пивоваренной, безалкогольной и винодельческой промышленности

Т.И. ГУГУЧКИНА, д-р с.-х. наук; профессор; **М.Г. МАРКОВСКИЙ**, канд. техн. наук;

Ю.Ф. ЯКУБА, канд. техн. наук

Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский институт садоводства и виноградарства

Введение. Ежедневное потребление алкогольных напитков (коньяка, бренди, виски, водки, ликеров, вина, пива и т. д.) сформировало необходимость быстрого и точного определения компонентного состава таких продуктов в испытательных лабораториях по всему миру.

Количественное определение этанола в спиртосодержащих напитках устанавливает величину начисляемых налогов в государственный бюджет.

Многочисленные аналитические методы для определения компонентного состава примесей в алкогольной продукции разрабатывают с середины XX в. [1].

Наиболее популярен *метод газовой хроматографии* с добавлением внутреннего стандарта в анализируемый образец [1–3]. В качестве внутреннего стандарта используют ацетонитрил, 2-пентанол, 4-метил-1-пентанол или другие вещества, которые не могут появиться в исходном спиртосодержащем образце путем ферментации, а только путем добавления в лабораторию.

Другой известный подход в газовой хроматографии — *метод внешнего стандарта* [4]. В нем известные данные нескольких калибровочных стандартов и экспериментальные данные исследуемого образца объединяются для получения количественных результатов неизвестных исследуемых компонентов.

Существуют и *комбинации обоих методов* [5].

Ряд исследователей [6–8] предложили *новый метод определения компонентного состава спиртосодержащей продукции*.

Особенность этого метода заключается в использовании этанола в качестве внутреннего стандарта с целью повышения точности измерений.

Метод исключает необходимость добавления какого-либо внутреннего стандарта в исследуемый спиртосодержащий образец, поскольку этанол там уже присутствует.

Теоретические основы метода и разные стороны его экспериментального испытания даны в [6–8], в том числе в сравнении с результатами вышеуказанных традиционных методов. В этой статье приводятся данные о дальнейшей комплексной проверке метода, проведенной в 4 аналитических лабораториях Беларуси и России.

Материалы и методы. Эксперименты проводили с этанол-водными растворами и сертифицированным материалом CRM LGC5100 *Whisky-Congeners* на различных газовых хроматографах, оснащенных пламенно-ионизационными детекторами (ОАО «Хроматэк», Россия) в лабораториях: аналитических исследований Института ядерных проблем Белорусского государствен-

ного университета (НИИ ЯП БГУ, Минск, Беларусь) на хроматографе Кристалл 5000; инструментальных методов анализа отдела технологии крепких напитков Всероссийского научно-исследовательского института пивоваренной, безалкогольной и винодельческой промышленности (ВНИИПБиВП, Москва, Россия) на хроматографе Кристалл 5000; в 2 подразделениях Северо-Кавказского зонального научно-исследовательского института садоводства и виноградарства (СКЗНИИСиВ, Краснодар, Россия):

в Центре коллективного пользования аналитического оборудования (СКЗНИИСиВ-1), хроматограф Кристалл 2000М;

в Научном центре «Виноделие» (СКЗНИИСиВ-2), хроматограф Кристалл 2000М.

Параметры условий работы всех хроматографов приведены в табл. 1.

Все индивидуальные стандартные соединения произведены в компании Sigma-Fluka-Aldrich (Германия). Стандартные рабочие растворы получены путем добавления отдельных летучих органических компонентов в бинарную смесь этанола и воды (96:4) гравиметрическим методом в соответствии со стандартом ASTM D 4307 [9].

Концентрации летучих соединений в готовых стандартных рабочих растворах рассчитаны в соответствии с «Методикой измерений массовой концентрации летучих компонентов в водке и спирте этиловом методом газовой хроматографии» (Свидетельство об аттестации № 253.0169/01.00258/2013 Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии Российской Федерации). Данная методика основана на рассматриваемом в данной статье методе «*Этанол в качестве внутреннего стандарта*».

Результаты и обсуждение. Первая серия экспериментов выполнена в лаборатории СКЗНИИСиВ-2 по определению содержания летучих компонентов в наборе подготовленных стандартных растворов, соответствующих коньякам и бренди.

Все растворы содержали ацетальдегид, метилацетат, этилацетат, метанол, 2-пропанол, этанол,



Таблица 1

Условия проведения экспериментов	НИИ ЯП БГУ	СКЗНИИСиВ-1	СКЗНИИСиВ-2	ВНИИПБиВП
Газовый хроматограф	Кристалл 5000	Кристалл 2000М	Кристалл 2000М	Кристалл 5000
Деление потока на входе в колонку	Да			
Программное обеспечение	Unichrom	Chromatec Analytic	Chromatec Analytic	Chromatec Analytic
Капиллярная колонка	Rt-Wax, 60 м × 0,53 мм, толщина пленки фазы 1 мкм (Restek, США)	HP-FFAP, 50 м × 0,53 мм, толщина пленки фазы 0,5 мкм (Agilent Technologies, США)	HP-FFAP, 50 м × 0,53 мм, толщина пленки фазы 0,5 мкм (Agilent Technologies, США)	HP-FFAP, 50 м × 0,32 мм, phase thickness 0,5 мкм (Agilent Technologies, США)
Температура	Начальная изотерма на 75 °С (9 мин), программирование до 155 °С со скоростью 7 °С/мин, с конечной изотермой 155 °С длительностью 2,6 мин	Начальная изотерма на 70 °С (7 мин), программирование до 100 °С со скоростью 10 °С/мин, с конечной изотермой 100 °С длительностью 15 мин	Начальная изотерма на 75 °С (7 мин.), программирование до 170 °С со скоростью 7 °С/мин, с конечной изотермой 170 °С длительностью 5 мин	Начальная изотерма на 60 °С (6 мин), программирование до 180 °С со скоростью 12 °С/мин, с конечной изотермой 180 °С длительностью 14 мин
Газ-носитель	Азот			
Поток газа, мл/мин	2,44	1,25	1,0	1,3
Температура инжектора, °С	160	150	180	200
Температура детектора, °С	200	180	200	200
Объем вводимой пробы, мкл	0,5	1,0	0,5	1
Коэффициент сброса	1:20	1:30	1:20	1:20

1-пропанол, изобутиловый спирт, изоамилацетат, 1-бутанол, изоамилол, этилгексаноат, циклогексаноат, этилоктаноат, этилдеканат, бензиловый спирт, фенилэтанол. Циклогексаноат добавляли для параллельного исследования стандартных растворов традиционным методом внутреннего стандарта.

Стандартные рабочие растворы В (1000), С (100), D (10) и Е (2) с концентрациями 1000, 100, 10 и 2 мг/дм³ безводного спирта (*Absolute Alcohol* – АА), соответственно, получали гравиметрическим методом, а раствор А (5000) – путем добавления отдельных летучих компонентов в спирт эти-

ловый ректифицированный. Для приготовления раствора использовали колбу коническую объемом 100 см³ и аналитические весы ОНАУS РА214С с погрешностью измерения 0,2 мг. В колбу вносили 95 см³ этилового спирта ректифицированного и взвешивали, затем добавляли по 0,5 см³ индивидуальных компонентов, точный вес фиксировали. Предварительный анализ показал наличие в исходном этаноле следующих примесей: ацетальдегид (0,162 мг/дм³ АА); метанол (2,53 мг/дм³ АА) и 2-пропанол (1,35 мг/дм³ АА), что учитывалось в дальнейших расчетах.

Стандартные растворы В (1000) – D (10) получали путем добавления в раствор А (5000) этанола в соотношениях 1 ч. А (5000) и 4 ч. этанола для В (1000); соответственно 1:49 для С (100) и 1:500 для D (10). Для получения стандартного раствора Е (2) разбавляли раствор С (100) этанолом в соотношении 1:50.

В результате заданная концентрация летучих соединений раствора А (5000) составила 5000 мг/дм³ АА, раствора В (1000) – 1000 мг/дм³ АА. Растворы С (100), D (10) и Е (2) име-

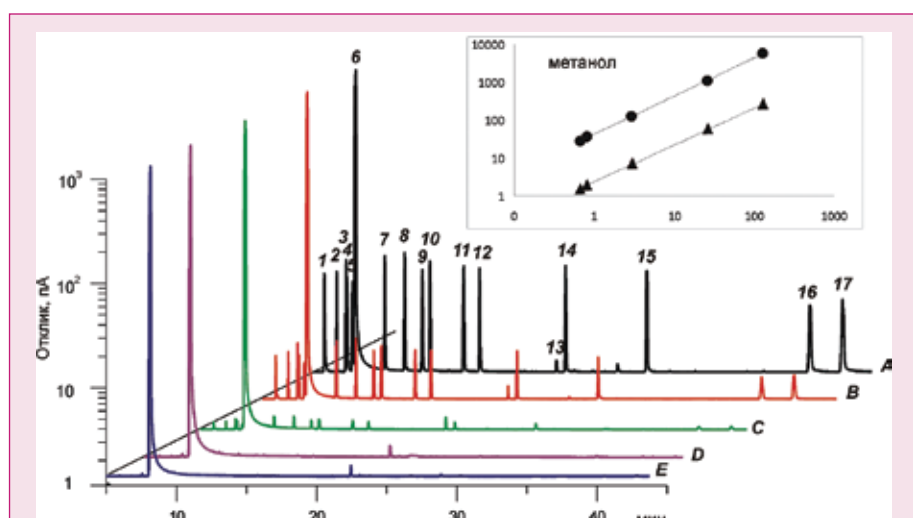


Рис. 1. Хроматограммы стандартных растворов А (5000), В (1000), С (100), D (10) и Е (2): 1 – ацетальдегид, 2 – метилацетат, 3 – этилацетат, 4 – метанол, 5–2-пропанол, 6 – этанол, 7–1-пропанол, 8 – изобутиловый спирт, 9 – изоамилацетат, 10–1-бутанол, 11 – изоамилол, 12 – этилгексаноат, 13 – циклогексаноат, 14 – этилоктаноат, 15 – этилдеканат, 16 – бензиловый спирт, 17– 2-фенилэтанол; ● – концентрация, мг/дм³ (АА), ▲ – отклик детектора ×10, пА, горизонтальная ось – количество, пг.



Таблица 2

Образец (пропорции разбавления водой)	Концентрация по гравиметрическому методу, мг/дм ³ АА Измеренная концентрация, мг/дм ³ АА относительная погрешность, %									
	Ацетальдегид	Метилацетат	Этилацетат	Метанол	2-Пропанол	Этанол	1-Пропанол	Изобутанол	1-Бутанол	Изоамилол
A(No)	4275	4397	4173	41995	3991	789300	4012	3975	4071	4071
	4556	4436	4253	42586	4112	N/A	4076	4049	4174	4458
	6,6	0,9	1,9	1,4	3,0	N/A	1,6	1,9	2,5	9,5
B(1:1)	4275	4397	4173	41995	3991	789300	4012	3975	4071	4071
	4451	4127	4018	40462	4000	N/A	3973	4007	4096	4412
	4,1	-6,1	-3,7	-3,7	0,2	N/A	-1,0	0,8	0,6	8,4
C(1:9)	4275	4397	4173	41995	3991	789300	4012	3975	4071	4071
	4340	3961	3780	39043	3875	N/A	3868	3904	4012	4318
	1,5	-9,9	-9,4	-7,0	-2,9	N/A	-3,6	-1,8	-1,4	6,1
D(1:99)	4275	4397	4173	41995	3991	789300	4012	3975	4071	4071
	4406	4002	3762	38645	3866	N/A	3862	3903	4107	4479
	3,1	-9,0	-9,8	-8,0	-3,1	N/A	-3,7	-1,8	0,9	10,0
E(1:999)	4275	4397	4173	41995	3991	789300	4012	3975	4071	4071
	4280	4292	4107	38764	3818	N/A	3820	4140	4024	3937
	0,1	-2,4	-1,6	-7,7	-4,3	N/A	-4,8	4,1	-1,2	-3,3
F(1:9999)	N/A	N/A	N/A	41995 39210 -6,6	N/A	789300 N/A N/A	N/A	N/A	N/A	N/A

ют концентрации компонентов соответственно 100 мг/дм³ АА, 10 мг/дм³ АА и 2 мг/дм³ АА.

Приведем концентрации раствора А (5000 мг/дм³ АА) для исследуемых компонентов согласно гравиметрическому методу и через дробь — полученные по методу «Этанол в качестве внутреннего стандарта»: ацетальдегид — 5870/5878, метилацетат — 5642/5605, этилацетат — 5681/5688, метанол — 5894/5891, 2-пропанол — 5619/5638, этанол — 789300/-

нол — 789300/-, 1-пропанол — 5523/5537, изобутиловый спирт — 5556/5574, изоамилацетат — 5545/5620, 1-бутанол — 5597/5573, изоамилол — 5657/5685, этилгексаноат — 5580/5610, циклогексанол — 111/114, этилоктаноат — 5454/5477, этилдеканат — 5745/5758, бензиловый спирт — 5642/5668, фенилэтанол — 5766/5788.

Относительная погрешность, рассчитанная для данного раствора по методу «Этанол в качестве вну-

треннего стандарта» в проведенных экспериментах, составила 0,1% (ацетальдегид), — 0,6% (метилацетат), — 0,1% (этилацетат), — 0,1% (метанол), — 0,3% (2-пропанол), 0,0% (этанол), 0,2% (1-пропанол), 0,3% (изобутиловый спирт), 0,4% (изоамилацетат), 0,5% (1-бутанол), 0,5% (изоамилол), 0,5% (этилгексаноат), 3,5% (циклогексанол), 0,4% (этилоктаноат), 0,2% (этилдеканат), 0,5% (бензиловый спирт) и 0,4% (фенилэтанол).

Аналогичные значения получены и для растворов В (1000), С (100), D (10), E (2). Относительная погрешность определения летучих компонентов в экспериментах во всем диапазоне концентраций для всех 15 рассмотренных компонентов не превысила 7,7%.

Экспериментальные хроматограммы растворов А (5000), В (1000), С (100), D (10) и E (2) представлены на рис. 1. В правом верхнем углу показана линейная зависимость отклика детектора и концентрации от количества метанола. Для остальных компонентов получены аналогичные линейные зависимости.

Вторая серия экспериментов проведена с целью выявления надежности использования предлагаемого метода для стандартных водно-этанольных смесей после разбавления их водой. Исходную бинарную смесь этанол-вода (96:4) с начальной концентрацией летучих компо-

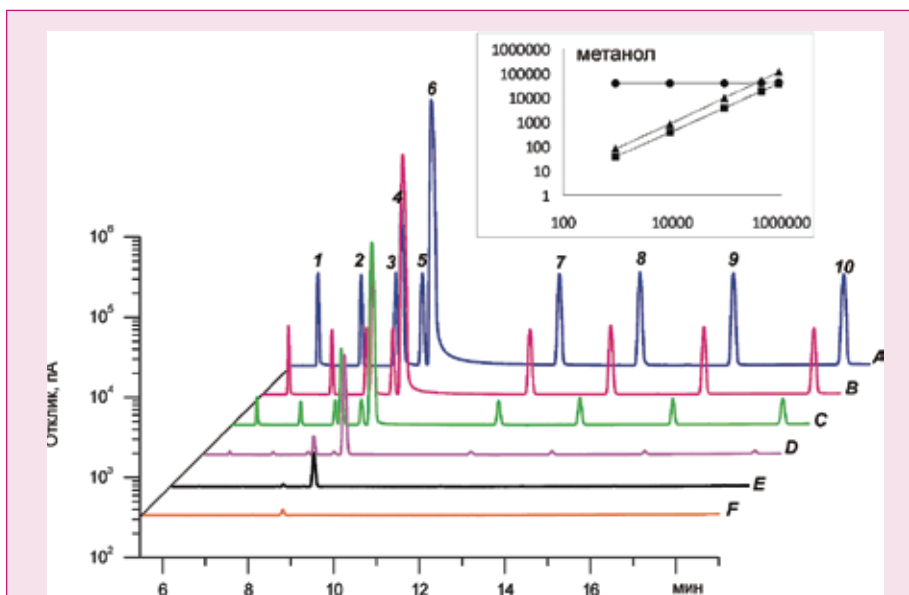


Рис. 2. Хроматограммы стандартных растворов А-Е: 1 — ацетальдегид, 2 — метилацетат, 3 — этилацетат, 4 — метанол, 5-2 — пропанол, 6 — этанол, 7-1— пропанол, 8 — изобутанол, 9-1— бутанол, 10 — изоамилол; концентрация, мг/дм³: ● — АА, ■ — раствора; ▲ — отклик детектора × 10, пКл, горизонтальная ось — количество, пг.



Таблица 3

CRM LGC 5100 Whisky - Congeners			НИИ ЯП БГУ			СКЗНИИСиВ-1			СКЗНИИСиВ-2			ВНИИПБиВП		
Компонент	Сертифицированная величина, мг/дм ³ АА	Неопределенность, %	Площадь пика, отн. ед.	С, мг/дм ³ АА	Относительное смещение, %	Площадь пика, отн. ед.	С, мг/дм ³ АА	Относительное смещение, %	Площадь пика, отн. ед.	С, мг/дм ³ АА	Относительное смещение, %	Площадь пика, отн. ед.	С, мг/дм ³ АА	Относительное смещение, %
Метанол	52	6,2	0,3878	52,99	1,9	261,4	46,86	-9,9	0,002347	46,56	-10,5	0,05468	52,9	1,7%
Этанол			7498			5715747			51,66			1050,08		
1-Пропанол	570	4,2	8,165	605,3	5,8	5615	546,1	-4,2	0,04456	479,6	-15,9	1,0197	575,9	1,0%
Изобутанол	588	5,3	10,13	639,7	8,1	6865	568,6	-3,3	0,05351	490,4	-16,6	1,2690	602,2	2,4%
1-Бутанол	4,8	22,9	0,08277	5,673	15,4	55,59	4,998	4,1	0,000431	4,291	-10,6	0,00963	5,0	4,5%
Изоамилол	795,8	3,5	13,55	892,0	10,8	9194	794,0	-0,2	0,07437	710,7	-10,7	1,7277	835,9	5,0%

нентов с номинальным значением 4000 мг/дм³ АА разбавляли водой в соотношении 1:1, 1:9, 1:99, 1:1999 и 1:9999. Экспериментальные результаты, полученные в лаборатории НИИ ЯП, для растворов А (без разбавления), В (1:1), С (1:9), D (1:99), E (1:999), F (1:9999) представлены в табл. 2 и на рис. 2, на котором показаны 10 компонентов (ацетальдегид, метилацетат, этилацетат, метанол, пропанол, бэтанол, пропанол, изобутанол, бутанол, изоамилол). В левом верхнем углу приведена линейная зависимость отклика детектора и концентрации от количества метанола. Для остальных 9 компонентов получены аналогичные зависимости. После разбавления водой в соотношении 1:999 разница между измерен-

ными концентрациями всех соединений и их значениями, рассчитанными с использованием гравиметрического метода, не превысила 7,8%. В образце с разбавлением 1:9999 зарегистрированы только пики метанола и этанола. Остальные компоненты отсутствовали, так как ожидаемые величины отклика детектора были значительно меньше, чем уровень обнаружения. Но даже в этом случае относительное расхождение в измеренных концентрациях метанола не превышает 6,6%.

Для демонстрации точности прямого определения летучих соединений в алкогольной продукции по новому методу «Этанол в качестве внутреннего стандарта» были рассмотрены результаты анализа

сертифицированного эталонного материала CRM LGC 5100 Whisky — Congeners. Эксперименты были выполнены в лабораториях НИИ ЯП, СКЗНИИСиВ-1, СКЗНИИСиВ-2 и ВНИИПБиВП. Полученные в лаборатории ВНИИПБиВП хроматограммы приведены в логарифмической и линейной шкалах (в правом верхнем углу). На рис. 3 обозначены пики летучих органических компонентов. Определенные по предлагаемому методу значения концентраций анализируемых соединений представлены в табл. 3 в сравнении с данными сертификата CRM LGC 5100 Whisky-Congeners.

Выводы. В процедуре сертификации и межлабораторных исследованиях стандарта CRM LGC 5100 Whisky-Congeners приняли участие 16 профильных лабораторий. Эти экспериментальные данные могут быть рассчитаны по предлагаемому методу, после чего полученные результаты можно было бы сравнить с результатами традиционных методов. Никакие дополнительные материальные или финансовые затраты для этого не требуются.

Разработанный нами метод может применяться в практике исследовательских и производственных лабораторий для контроля качества алкогольных напитков, биоэтанола, отходов спиртового производства и т. д. ввиду своей доступности, простоты и эффективности. *Полученные результаты показывают возможность разработки нового международного стандарта измерения, который позволит повысить достоверность получаемых данных*

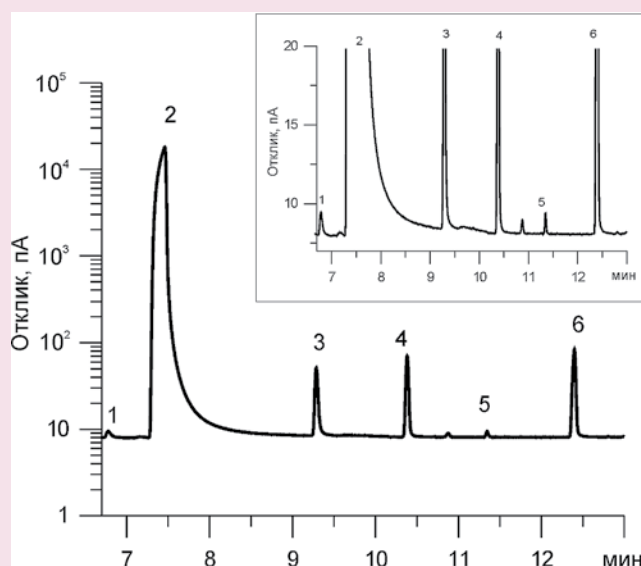


Рис. 3. Фрагмент хроматограммы в логарифмическом и линейном масштабах: 1 — метанол, 2 — этанол, 3-1-пропанол, 4 — изобутанол, 5-1-бутанол, 6 — изоамилол



и значительно упростить процедуру измерения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang, M.L. A Rapid Method for Determination of Ethanol in Alcoholic Beverages Using Capillary Gas Chromatography / M.-L. Wang [et al.] // J. Food and Drug Analysis. 2003. Vol. 11. P. 133–140
2. Brill, S. Alcohol determination in beverages using polar capillary gas chromatography-mass spectroscopy and an acetonitrile internal standard / S. Brill, M.S. Wagner // Concordia College Journal of Analytical Chemistr. 2012. Vol. 3. P. 6–12
3. Kostik, V. Gas-chromatographic analysis of some volatile congeners in different types of strong alcoholic fruits spirit / V. Kostik, S. Memeti, B. Bauer // J. Hygienic Engineering and Design. 2013. Vol. 4. P. 98–102.
4. Method for determining the ethanol content of alcoholic beverages. Patent US 3896659 A. Publication date: Jul 29, 1975.
5. MacNamara, K. A. Rapid gas chromatographic analysis of less abundant compounds in distilled spirits by direct injection with ethanol — water venting and mass spectrometric data deconvolution / K. MacNamara, M. Lee, Jr. A. Robbat // J. Chromatography A. 2010. Vol. 121. P. 136–142.
6. Charapitsa, S. V. Direct Determination of Volatile Compounds in Spirit Drinks by Gas Chromatography / S. V. Charapitsa [et al.] // J. Agric. Food Chem. 2013. Vol. 61 (12). P. 2950–2956.
7. Черепица, С. В. Разработка метода корректного определения компонентного состава спиртосодержащей продукции / С. В. Черепица [и др.] // Известия вузов. Пищевая технология. 2013. N 4. С. 104–107.
8. Черепица, С. В. Разработка стандарта для контроля качества алкогольной продукции / С. В. Черепица [и др.] // Стандарты и Качество. 2014. № 5 (923). С. 40–42.
9. ASTM D 4307. Standard Practice for Preparation of Liquid Blends for Use as Analytical Standards, 2007.

Новый метод определения количества примесей в алкогольной продукции методом газовой хроматографии

Ключевые слова

алкогольная продукция, летучие соединения, этанол, внутренний стандарт

Реферат

Недавно предложенный новый метод «Этанол в качестве внутреннего стандарта» для определения количественного состава примесей методом газовой хроматографии исследован с разных сторон с целью его дальнейшей верификации. Квинтэссенция метода заключается в использовании этанола в качестве внутреннего стандарта с целью повышения точности измерений. Метод исключает необходимость добавления какого-либо внутреннего стандарта в исследуемый спиртосодержащий образец, поскольку этанол уже содержится в образце. Представлены результаты экспериментальных исследований, проведенных в разных лабораториях Беларуси и России. Эксперименты проводили с этанол-водными растворами и сертифицированным материалом CRM LGC5100 Whisky-Congeners. Метод применим при исследованиях алкогольных напитков, биоэтанола, отходов спиртового производства и т.д. Полученные результаты указывают на возможность разработки нового международного стандарта, с помощью которого можно будет повысить точность данных и значительно упростить процедуру измерения.

Авторы

Черепица Сергей Вячеславович, канд. физ.-мат. наук, chere@inp.bsu.by, svcharapitsa@tut.by;
 Сытова Светлана Николаевна, канд. физ.-мат. наук
 Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета
 220030, Беларусь, Минск, ул. Бобруйская, 11
 sytova@inp.bsu.by, s_sytova@mail.ru,
 Захаров Максим Александрович, канд. техн. наук;
 cognac320@mail.ru;
 Песчанская Виолетта Александровна
 Всероссийский научно-исследовательский институт пивоваренной, безалкогольной и винодельческой промышленности
 119021, Россия, Москва, ул. Россолимо, 7
 labcognac@mail.ru;
 Гугучкина Татьяна Ивановна, д-р с.-х. наук, профессор,
 guguchkina@mail.ru;
 Марковский Михаил Григорьевич, канд. техн. наук,
 8612525877@mail.ru;
 Якуба Юрий Федорович, канд. техн. наук,
 Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский институт садоводства и виноградарства
 3509091, Россия, Краснодар, ул. им. 40-летия Победы, 39
 8612525877@mail.ru

New Method of Determining the Amount of Impurities in Alcohol Products by Gas Chromatography

Keywords

alcohol products, volatile compounds, ethanol, internal standard

Abstract

Recently proposed a new method of «Ethanol as an internal standard» for determining the quantitative composition of impurities by gas chromatography studied from different angles with a view to further verification. The quintessence of the method is to use ethanol as an internal standard to improve the measurement accuracy. The method eliminates the need for the addition of any internal standard containing alcohol in the analyzed sample, because ethanol is already contained in the sample. Recently proposed a new method of «Ethanol as an internal standard» for determining the quantitative composition of impurities by gas chromatography studied from different angles with a view to further verification. The quintessence of the method is to use ethanol as an internal standard to improve the measurement accuracy. The method eliminates the need for the addition of any internal standard containing alcohol in the analyzed sample, because ethanol is already contained in the sample.

Authors

Cherepitsa Sergey Vyacheslavovich, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, chere@inp.bsu.by, svcharapitsa@tut.by
 Sytova Svetlana Nikolaevna, Candidate of Physical and Mathematical Sciences
 Institute of Nuclear Problems of the Belarusian State University
 11, Bobruyskaya St., Minsk, Belarussia, 220030
 sytova@inp.bsu.by, s_sytova@mail.ru
 Zakharov Maxim Alexandrovich, Candidate of Technical Science
 cognac320@mail.ru
 Peschanskaya Violetta Alexandrovna
 All-Russian Research Institute of Brewing, Soft Drinks and Wine Industry
 7, Rossolimo St., Moscow, Russia, 119021
 labcognac@mail.ru
 Guguchkina Tatyana Ivanovna, Doctor of Agricultural Science, Professor
 guguchkina@mail.ru
 Markovsky Mikhail Grigoryevich, Candidate of Technical Science
 8612525877@mail.ru
 Yakuba Yuriy Fyodorovich, Candidate of Technical Science
 North-Caucasian Zonal Research Institute of Horticulture and Viticulture
 39, 40 Let Pobedy St., Krasnodar, Russia, 350901
 8612525877@mail.ru

