

УДК 543.544: 543.8

On-line калькулятор корректного определения количественного содержания летучих компонентов, включая этанол, в спиртосодержащей продукции

С.В. Черепица, канд. физ.-мат. наук, **С.Н. Сытова**, канд. физ.-мат. наук,
Т.И. Гузучкина, д-р с.-х. наук, **М.Г. Марковский**, канд. техн. наук
Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета
Северо-Кавказский зональный НИИ садоводства и виноградарства

Предложен on-line калькулятор для количественного определения содержания летучих компонентов, в том числе и этанола, на основе данных измерений на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и величине измеренной плотности испытуемого образца спиртосодержащей продукции.

В соответствующие ячейки on-line калькулятора заносят измеренные величины площадей под пиками анализируемых летучих компонентов, включая этанол, и величину плотности испытуемого образца, измеренную с помощью ареометра. Выходными данными расчетов on-line калькулятора являются значения концентраций анализируемых летучих компонентов в мг на литр безводного спирта (*Absolute Alcohol* — AA) и объемная концентрация этанола, выраженная в процентах (крепость образца).

Теоретическое обоснование

Концентрации исследуемых летучих компонентов в спиртосодержащей продукции в соответствии с нормативными документами [1–8] должны быть представлены в мг/л безводного спирта (*Absolute Alcohol* — AA). Массовая концентрация этанола в безводном спирте (AA) хорошо известна и равна его плотности 789 300 мг/л. Поскольку этанол присутствует в исследуемом образце и его концентрация в безводном спирте хорошо известна, то для количественных расчетов исследуемых летучих компонентов стоит воспользоваться методом внутреннего стандарта (BC).

Величина концентрации i -го исследуемого компонента в испытуемом образце

может быть описана следующей формулой

$$C_i = C_{IS} \cdot RRF_i \cdot \frac{A_i}{A_{IS}} \text{ [мг/л AA]}, \quad (1)$$

$$RRF_i = RF_i / RF_{IS} = \frac{C_i^{st}}{A_i^{st}} / \frac{C_{IS}^{st}}{A_{IS}^{st}} \quad (2)$$

где C_{IS} — концентрация вещества BC в испытуемом образце; A_i и A_{IS} — площади пиков откликов i -го исследуемого компонента и BC в испытуемом образце соответственно; RF_i и RF_{IS} — коэффициенты отклика детектора i -го летучего компонента и компонента BC, соответственно; C_i^{st} и C_{IS}^{st} — концентрации i -го компонента и компонента BC, соответственно, выраженные в мг на 1 литр AA; A_i^{st} и A_{IS}^{st} — площади пика отклика исследуемого i -го компонента и компонента BC, соответственно, для стандартного раствора, RRF_i — относительный коэффициент отклика (*Relative Response Factors* — *RRF*) детектора измерительного прибора исследуемого i -го летучего компонента относительно компонента BC.

Так как в рассматриваемом случае этанол является внутренним стандартом, то $C_{ethanol}^{st} = \rho_{ethanol} = 789\,300$ мг/л — величина плотности этанола, и выражения (1) and (2) могут быть представлены в следующем виде [9]

$$C_i = \rho_{ethanol} \cdot RRF_i \cdot \frac{A_i}{A_{ethanol}} \text{ [мг/л AA]}, \quad (3)$$

$$RRF_i = \frac{A_{ethanol}^{st} \cdot C_i^{st}}{A_i^{st} \cdot \rho_{ethanol}} \quad (4)$$

где $A_{ethanol}^{st}$ и $A_{ethanol}$ — площади пика отклика этанола в стандартном растворе и в испытуемом образце, соответственно.

Необходимо отметить, что в выражении (3) для определения концентраций летучих

компонентов отсутствуют такие параметры, как объем вводимой пробы, коэффициент сброса потока на входе в колонку, объемное содержание этанола в пробе (крепость). Отсутствие зависимости результата измерения от величины крепости в испытуемом образце позволяет снять жесткие требования на минимальный объем контрольного образца. Как следствие, использование предложенного метода измерений позволяет применять контрольные образцы спиртосодержащей продукции с малым объемом пробы, в том числе и в стандартных микровials для автоматических жидкостных дозаторов с внутренним объемом в 2 мл.

Определение объемного содержания этанола в спиртосодержащей продукции на практике, как правило, осуществляют с помощью ареометра или пикнометра в соответствии с ГОСТ 3639 [10]. Однако данный метод распространяется только на бинарные водно-этанольные растворы. С помощью ареометра или пикнометра измеряют непосредственно величину плотности исследуемой жидкости, обусловленную концентрацией безводной составляющей спиртосодержащего образца и концентрацией воды. Наличие заметных концентраций летучих компонентов в спиртосодержащей продукции приводит к заметному долевого вкладу этих соединений в величину плотности исследуемого спиртосодержащего образца. Как следствие, прямой расчет объемного содержания этилового спирта по ГОСТ 3639 для таких спиртосодержащих продуктов дает величину крепости, которая может существенно отличаться от истинной. Использование некорректно рассчитанного объемного содержания этилового спирта приводит к неверным результатам определения величин концентраций летучих органических соединений в спиртосодержащей продукции, например, по ГОСТ Р 52363 [7]

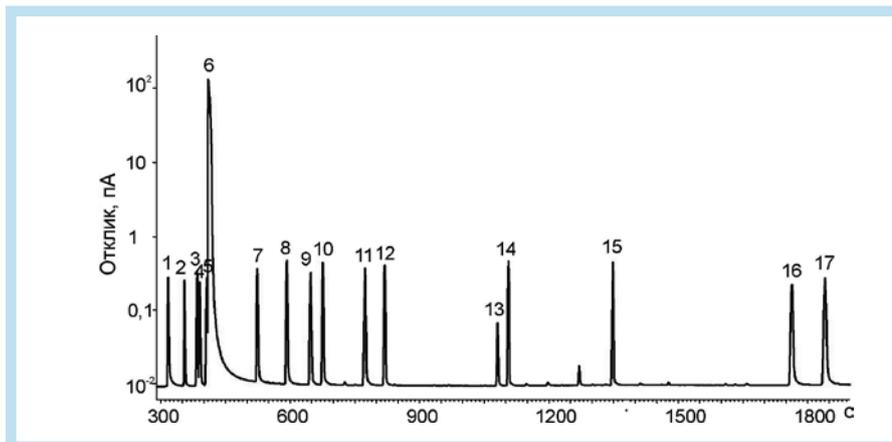


Рис. 1. Хроматограмма стандартной смеси летучих компонентов в этаноле. 1 — ацетальдегид, 2 — метилацетат, 3 — этилацетат, 4 — метанол, 5 — 2-пропанол, 6 — этанол, 7 — 1-пропанол, 8 — изобутанол, 9 — изоамилацетат, 10 — 1-бутанол, 11 — изоамилол, 12 — этилгексаноат, 13 — циклогексанол, 14 — этилоктаноат, 15 — этилдеcanoат, 16 — бензиловый спирт, 17 — фенолэтанол

и по ГОСТ Р 55983 [8], выраженных в миллиграммах на литр безводного спирта.

Алгоритм корректного расчета количественного содержания летучих компонентов, в том числе и этанола, на основе хроматографических данных и показаний ареометра был недавно представлен в [12]. Данный алгоритм положен в основу работы on-line калькулятора, размещенного в свободном доступе в интернете <http://inp.bsu.by/calculator/vcalcr.html>.

Определение коэффициентов RRF

Величины коэффициентов RRF вычисляются по измеренным экспериментальным

данным стандартных смесей с известным значением концентраций летучих компонентов в соответствии с формулой (4).

Стандартные рабочие смеси были приготовлены в Научном центре «Виноделие» Северо-Кавказского зонального научно-исследовательского института садоводства и виноградарства (СКЗНИИСИВ, Краснодар, Россия) путем добавления отдельных летучих компонентов в бинарную смесь этанола и воды (96:4) гравиметрическим методом в соответствии со стандартом ASTM D 4307 [13]. Концентрации летучих компонентов в готовых стандартных рабочих смесях 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 измерений основана на применении методического подхода «Этанол в качестве внутреннего стандарта». Измерения были выполнены на газовом хроматографе Хроматэк-Кристалл 2000М (ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия). Полученные экспериментальные результаты представлены на рис. 1 и в табл. 1.

Необходимо отметить, что для современных газовых хроматографов с ПИД величины коэффициентов RRF обладают высокой стабильностью во времени и существенно различаются при переходе от одной модели хроматографа к другой [14]. Как следствие, в первом приближении для ориентировочных расчетов можно воспользоваться величинами RRF, которые представлены в табл. 1.

Уточненные значения коэффициентов RRF непосредственно для каждого конкретного хроматографа могут быть получены на основании анализа хроматографических данных при испытании стандартных образцов с известными присписанными величинами концентраций летучих компонентов.

Расчет концентраций летучих компонентов в спиртосодержащем образце

Определение величин концентраций исследуемых летучих компонентов в испытуемом образце выполняется в соответствии с формулой (3). Расчет объемной концентрации этанола с учетом наличия в испытуемом спиртосодержащем образце заметных концентраций летучих компонентов выполняется в соответствии с теоретической моделью, представленной в [12]. Запрограммированный алгоритм расчета представлен в виде on-line калькулятора и размещен в свободном доступе в интернете <http://inp.bsu.by/calculator/vcalcr.html>.

В качестве примера работы on-line калькулятора в табл. 2 приведены результаты расчета величин концентраций летучих компонентов в сертифицированном референсном материале CRM LGC5100 Whisky-Congeners.

Хроматограмма исследуемого образца в логарифмическом и линейном масштабах представлена на рис. 2. Для расчетов были использованы величины коэффициентов RRF из табл. 1.

В сертификате на исследуемый образец CRM LGC5100 Whisky-Congeners указано, что объемное содержание этанола составляет 40,06%. Если предположить, что эта ве-

Таблица 1
Рассчитанные величины коэффициентов RRF

Компонент	C_p мг/л АА	$A_i(1)$, произвольные единицы (а, у.)	$A_i(1)$, произвольные единицы (а, у.)	$RRF_i(1)$	$RRF_i(1)$	RRF_i (средний)
Ацетальдегид	1093,7	2242,73	1928,25	1,357	1,316	1,337
Метилацетат	1051,1	2102,54	1762,88	1,391	1,384	1,387
Этилацетат	1058,4	2628,58	2204,95	1,121	1,114	1,117
Метанол	1119,1	2583,30	2092,81	1,206	1,241	1,223
2-Пропанол	1047,1	2990,90	2520,33	0,974	0,964	0,969
Этанол	789300	2196575	1831688	1,000	1,000	1,000
1-Пропанол	1029,0	4173,81	3553,94	0,686	0,672	0,679
Изобутанол	1035,1	4910,14	4170,46	0,587	0,576	0,581
Изоамилацетат	1033,0	4232,49	3610,20	0,679	0,664	0,672
1-Бутанол	1042,8	4450,13	3764,17	0,652	0,643	0,648
Изоамилол	1054,0	4621,50	3883,01	0,635	0,630	0,632
Этилгексаноат	1039,7	4202,31	3549,57	0,689	0,680	0,684
Циклогексанол	117,36	590,93	486,77	0,553	0,56-	0,556
Этилоктаноат	1016,1	4065,88	3385,62	0,695	0,696	0,696
Этилдеcanoат	1070,3	3953,12	3271,25	0,753	0,759	0,756
Бензиловый спирт	1051,1	3218,04	2683,40	0,909	0,909	0,909
Фенолэтанол	1074,2	4100,24	3405,19	0,729	0,732	0,730

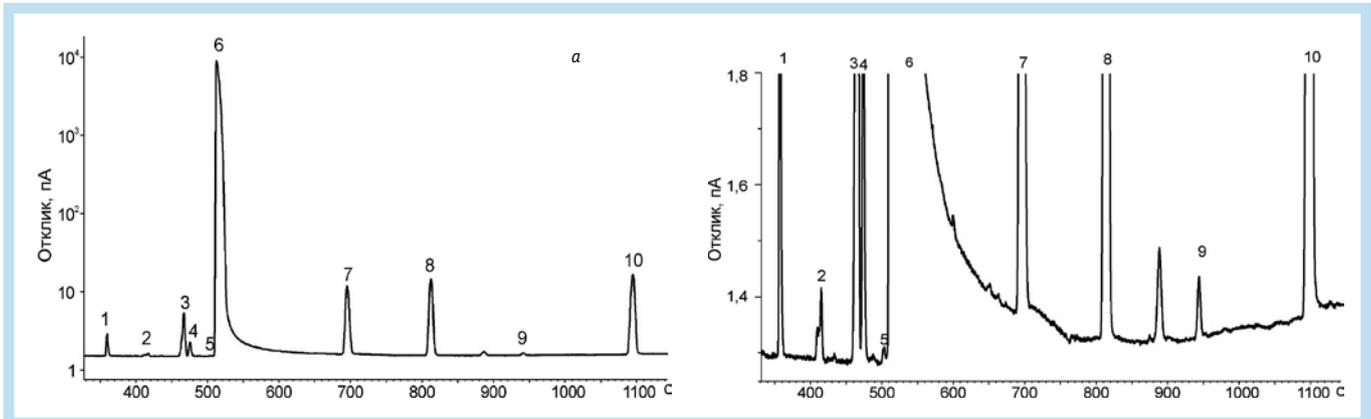


Рис. 2. Хроматограмма сертифицированного референсного образца CRM LGC5100 Whisky — Congeners представлена: а) — в логарифмическом масштабе, б) — в линейном масштабе. 1 — ацетальдегид, 2 — метилацетат, 3 — этилацетат, 4 — метанол, 5 — 2-пропанол, 6 — этанол, 7 — 1-пропанол, 8 — изобутанол, 9 — 1-бутанол, 10 — изоамилол

личина определялась по водно-спиртовым таблицам [11] на основании измеренной плотности образца, то величине крепости в 40,06% должна соответствовать плотность 947 963 мг/л. В то же время, результаты корректного расчета объемного содержания этанола в образце с учетом наличия в нем заметных концентраций летучих компонентов при величине измеренной плотности образца 947 963 мг/л дают величину объемного содержания этанола в 39,89%, что на 0,17% меньше данных из сертификата.

Завышенное значение объемного содержания этанола в образце, рассчитанное по водно-спиртовым таблицам только на основании измеренной плотности объясняется исключением из расчетов заметных концентраций летучих компонентов в образце [12].

С целью проверки точностных характеристик работы on-line калькулятора в таблице 3 приведены результаты определения объемного содержания этанола в водно-этанольных растворах, рассчитанные на основании величины плотно-

сти испытуемого раствора по традиционным водно-спиртовым таблицам [11] и с помощью on-line калькулятора.

Анализ данных, представленных в табл. 3 показывает, что расхождение между двумя используемыми подходами не превышает 0,02% объемных в диапазоне объемного содержания этанола от 5% до 99%. Полученная величина расхождения не превышает величину предела погрешности измерения объемного содержания этанола $DC=0,1\%$ (по объему), приведенную в табл. 2 в ГОСТ 3639 [10].

Таким образом, предложенный on-line калькулятор может быть использован в испытательных лабораториях по контролю качества и безопасности спиртосодержащей продукции. Никаких дополнительных материальных или финансовых затрат для этого не требуется. Для расчета количественного содержания летучих компонентов и этанола в испытуемом спиртосодержащем образце достаточно измеренные на газовом хроматографе отклики летучих компонентов, в том числе этанола, и измеренную плотность об-

разца занести в соответствующие ячейки on-line калькулятора. Код программы является открытым, что позволяет заинтересованным разработчикам самостоятельно принимать участие в его дальнейшем развитии.

ЛИТЕРАТУРА

1. International Organization of Vine and Wine (OIV). Compendium of international methods of wine and must analysis. — 2009. — Vol. 1 and 2.
2. Commission Regulation (EC) No 2870/2000 of 19 December 2000 laying down Community reference methods for the analysis of spirits drinks. — 2000.
3. AOAC (Association of Official Analytical Chemists) Official Methods 972.10. Alcohol (higher) and ethyl acetate in distilled liquors. Alternative gas chromatographic method, 1975.
4. AOAC Official Methods 972.11. Methanol in distilled liquors. Gas chromatographic method. — 1973.
5. ГОСТ Р 51652–2000. Спирт этиловый ректифицированный из пищевого сырья. Технические условия. — М., 2008. — 8 с.
6. ГОСТ 30536–2013. Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей. — М., 2014. — 33 с.
7. ГОСТ Р 52363–2005. Спиртосодержащие отходы спиртового и ликероводочного производства. Газохроматографический метод определения содержания летучих органических примесей. — М. — 2005. — 25 с.
8. ГОСТ Р 55983–2014. Фракция головная этилового спирта. Технические условия. — М., 2014. — 8 с.
9. Charapitsa, S. V. Direct Determination of Volatile Compounds in Spirit Drinks by Gas Chromatography/Charapitsa S. V., Kavalenka A. N., Kulevich N. V., Makoed N. M., Mazanik A. L., Sytova S. N., Zayats N. I., Kotov Yu. N. // Journal of Agricultural and Food Chemistry — 2013. — V. 61 (12). — P. 2950–2956.
10. ГОСТ 3639–79. Растворы водно-спиртовые. Методы определения концентрации этилового спирта. — М., 1981. — 12 с.
11. Таблицы для определения содержания этилового спирта в водно-спиртовых раство-

Таблица 2
Результаты расчета концентраций летучих компонентов, в том числе и этанола, образца CRM LGC5100 Whisky – Congeners, выполненных с помощью on-line калькулятора

Компонент	RRF средний	Площадь, произвольные единицы (а, п.)	Концентрация измеренная мг/л АА (% по объему)	Концентрация по сертификату мг/л АА (% по объему)
Ацетальдегид	1,337	31,216	75,844	
Метилацетат	1,387	3,481	8,774	
Этилацетат	1,117	121,388	246,401	
Метанол	1,223	23,757	52,800	52,0
2-Пропанол	0,969	0,971	1,615	
Этанол	1,000	434 338	789 300 (39,89)	789 300 (40,06)
1-Пропанол	0,679	471,362	581,619	570,0
Изобутанол	0,581	585,582	618,270	588,0
1-Бутанол	0,648	4,443	5,232	4,8
Изоамилол	0,632	775,877	891,095	795,8
Плотность образца, мг/л	947 963			

Таблица 3
Величины объемного содержания этанола в водно-этанольных растворах в зависимости от измеренной плотности образца, рассчитанные по традиционным водно-спиртовым таблицам [11] и с помощью on-line калькулятора

Величина плотности, мг/л	991 060	973 600	948 060	909 160	859 320	829 260	811 440	794 310
Объемное содержание этанола, % Определение по водно-спиртовым таблицам	5,00	20,00	40,00	60,00	80,00	90,00	95,00	99,00
Объемное содержание этанола, % Определение с помощью on-line калькулятора	5,00	20,02	40,00	59,99	80,01	90,01	95,01	99,01
Различие между двумя методами определения, %	0,00	+0,02	0,00	-0,01	+0,01	+0,01	+0,01	+0,01

- рах. — М.: Изд-во стандартов. — 1999. — Т. 1. — 143 с.
12. Черепица, С. В. Разработка метода корректного определения компонентного состава спиртосодержащей продукции/С. В. Черепица, Т. Г. Котрова, Ю. Н. Котов, Н. В. Кулевич, С. Н. Сытова, Ю. Ф. Якуба // Известия вузов. Пищевая технология. — 2012. — № 4. — С. 104–107.
13. ASTM D 4307–99. Standard Practice for Preparation of Liquid Blends for Use as Analytical Standards, 3 с.
14. Karen Rome. Intelligent use of relative response factors in gas chromatography — flame ionization detection/Karen Rome, Allyson McIntyre // Chromatography today. May: June — 2012. — С. 52–56.

On-line калькулятор корректного определения количественного содержания летучих компонентов, включая этанол, в спиртосодержащей продукции

Ключевые слова

спиртосодержащая и алкогольная продукция; этанол; внутренний стандарт; летучие компоненты; метод газовой хроматографии

Реферат

Определение объемного содержания этанола в спиртосодержащей продукции на практике, как правило, осуществляют с помощью ареометра или пикнометра. Однако данный метод распространяется только на бинарные водно-этанольные растворы. Наличие заметных концентраций летучих компонентов в спиртосодержащей продукции приводит к заметному долевному вкладу этих соединений в величину плотности исследуемого спиртосодержащего образца. Как следствие, прямой расчет объемного содержания этилового спирта по ГОСТ 3639 для таких спиртосодержащих продуктов дает величину крепости, которая может существенно отличаться от истинной. Использование некорректно рассчитанного объемного содержания этилового спирта приводит к неверным результатам определения величин концентраций летучих органических соединений в спиртосодержащей продукции. На основании предложенного алгоритма корректного расчета количественного содержания летучих компонентов, в том числе и этанола, на основе хроматографических данных и показаний ареометра разработан on-line калькулятор, размещенный в свободном доступе в интернете <http://inp.bsu.by/calculator/vcalcr.html>. Предложенный метод определения может быть легко внедрен в повседневную практику испытательных лабораторий и включен в международные стандарты по контролю качества и безопасности алкогольной продукции.

Авторы

Черепица Сергей Вячеславович, канд. физ.-мат. наук;
 Сытова Светлана Николаевна, канд. физ.-мат. наук
 Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета
 Беларусь, 220030, Минск, ул. Бобруйская, 11,
 svcharapitsa@tut.by
 Гугучкина Татьяна Ивановна, д-р с.-х. наук;
 Марковский Михаил Григорьевич, канд. техн. наук
 Северо-Кавказский зональный НИИ садоводства и виноградарства
 Россия, 350901, Краснодар, ул. 40 лет Победы, 39
 guguchkina@mail.ru

On-line Calculator for Correct Determination of Volatile Compounds and Ethanol in the Alcohol-Containing Products

Key words

alcohol-containing products; spirit drinks; ethanol; internal standard; volatile compounds; gas chromatography

Abstract

Determination of the volumetric content of ethanol in alcohol products, in practice, is usually carried out using a hydrometer or pycnometer. However, this method only can be applied to binary ethanol-aqueous solution. The presence of significant concentrations of volatile compounds in the alcohol-containing products leads to a significant contribution of these compounds in the density of alcohol-containing sample. Therefore the direct calculation of the volumetric content of ethyl alcohol in accordance with GOST 3639 for such alcohol products gives the value of the strength, which may differ significantly from the true one. Use of incorrectly calculated volumetric content of ethyl alcohol leads to incorrect results determining the values of the concentrations of volatile organic compounds in alcohol-containing products. On the basis of the proposed algorithm for calculating the correct quantification of volatile compounds, including ethanol, on the basis of chromatographic data and indications of hydrometer it was developed on-line calculator. It is placed in the public domain on the Internet <http://inp.bsu.by/calculator/vcalcr.html>. The proposed method for the determination can be easily introduced into daily practice of testing laboratories and implemented in the international standards of quality and safety control of alcoholic beverages.

Authors

Cherepitsa Sergey Vyacheslavovich, Candidate of Physical Science;
 Sytova Svetlana Nikolaevna, Candidat of Physical Science;
 Research Institute for Nuclear Problems of Belarussian State University
 11, Bobruyskaya St., Minsk, 220030, Belarus
 svcharapitsa@tut.by
 Guguchkina Tatiana Ivanovna, Doctor of Agricultural Science;
 Markovsky Mikhail Grigorievich, Candidat of Technical Science
 North Caucasian Regional Research Institute of Horticulture and Viticulture
 39, 40-let Pobedy St., Krasnodar, 350901, Russia
 guguchkina@mail.ru