

УДК 54.062+543.544(33+7.087.9)+543.613.3

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ В АЛКОГОЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ

Л. Н. СОБОЛЕНКО¹⁾, С. В. ЧЕРЕПИЦА¹⁾, С. Н. СЫТОВА¹⁾,
А. Н. КОВАЛЕНКО¹⁾, Д. В. ЮШКЕВИЧ¹⁾, М. Ф. ЗАЯЦ²⁾,
В. В. ЕГОРОВ^{2),3)}, С. М. ЛЕЩЁВ²⁾, И. В. МЕЛЬСИТОВА²⁾

¹⁾Институт ядерных проблем БГУ, ул. Бобруйская, 11, 220006, г. Минск, Беларусь

²⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

³⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

Образец цитирования:

Соболенко ЛН, Черепица СВ, Сытова СН, Коваленко АН, Юшкевич ДВ, Заяц МФ, Егоров ВВ, Лещёв СМ, Мельситова ИВ. Экспериментальное исследование эффективности газохроматографических методов определения содержания летучих компонентов в алкогольной продукции. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2023;1:68–81. <https://doi.org/10.33581/2520-257X-2023-1-68-81>

For citation:

Sabalenska LN, Charapitsa SV, Sytova SN, Kavalenka AN, Yushkevitch DV, Zajats MF, Egorov VV, Leschev SM, Melsitava IV. Experimental study of the efficiency of gas chromatographic methods for determination of volatile compounds in alcohol products. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2023;1:68–81. Russian. <https://doi.org/10.33581/2520-257X-2023-1-68-81>

Авторы:

Лидия Николаевна Соболенко – младший научный сотрудник лаборатории аналитических исследований.

Сергей Вячеславович Черепица – кандидат физико-математических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории аналитических исследований.

Светлана Николаевна Сытова – кандидат физико-математических наук, доцент; заведующий лабораторией аналитических исследований.

Антон Николаевич Коваленко – старший научный сотрудник лаборатории аналитических исследований.

Даниил Вадимович Юшкевич – лаборант лаборатории аналитических исследований.

Михаил Федорович Заяц – доктор химических наук, доцент; заведующий кафедрой аналитической химии химического факультета.

Владимир Владимирович Егоров – доктор химических наук, профессор; профессор кафедры аналитической химии химического факультета²⁾, главный научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования³⁾.

Сергей Михайлович Лещёв – доктор химических наук, профессор; профессор кафедры аналитической химии химического факультета.

Инна Владимировна Мельситова – кандидат химических наук; доцент кафедры аналитической химии химического факультета.

Authors:

Lidziya N. Sabalenka, junior researcher at the laboratory of analytical research.

lidia.sobolenko@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0001-5066-7194>

Siarhei V. Charapitsa, PhD (physics and mathematics), docent; leading researcher at the laboratory of analytical research.

siarhei.charapitsa@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0001-9657-1948>

Svetlana N. Sytova, PhD (physics and mathematics), docent; head of the laboratory of analytical research.

s_sytova@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-2476-9979>

Anton N. Kavalenka, senior researcher at the laboratory of analytical research.

anton@inp.bsu.by
<https://orcid.org/0000-0002-0320-2092>

Daniil V. Yushkevitch, laboratory assistant at the laboratory of analytical research.

yushkevitchdv@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-3237-6179>

Mikhail F. Zajats, doctor of science (chemistry), docent; head of the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.

zayats@bsu.by
<https://orcid.org/0000-0002-8400-6359>

Vladimir V. Egorov, doctor of science (chemistry), full professor; professor at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry^b, and chief researcher at the laboratory of physico-chemical methods of investigation^c.

egorvv@bsu.by
<https://orcid.org/0000-0001-9414-0423>

Sergey M. Leschev, doctor of science (chemistry), full professor; professor at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.

leschev.sergey54@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0001-5378-1718>

Ina V. Melsitava, PhD (chemistry); associate professor at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.

melsitava@bsu.by
<https://orcid.org/0000-0003-0930-8530>

Представлены результаты экспериментальных исследований эффективности применения метода внешнего и методов внутреннего стандарта для анализа алкогольных продуктов. Указанные методы базируются на хроматографическом разделении в капиллярной колонке 10 летучих компонентов и последующем их детектировании пламенно-ионизационным детектором. На основе полученных экспериментальных данных для метода внешнего стандарта, традиционного и модифицированного методов внутреннего стандарта рассчитаны их главные метрологические характеристики: пределы обнаружения, пределы количественного определения, линейность, повторяемость, промежуточная прецизионность и правильность результатов. Сравнение методов выполнено на 25 матрицах алкогольных продуктов с объемной долей этанола от 6,5 до 70,0 %.

Ключевые слова: алкогольная продукция; газовая хроматография; внутренний стандарт; абсолютная калибровка.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь в рамках государственной программы научных исследований «Конвергенция-2025» (задание 3.4.04 «Разработка новых методов прецизионного определения качественного и количественного состава широкого спектра многокомпонентных матриц для биотехнологии, в том числе фармацевтической и пищевой промышленности»).

EXPERIMENTAL STUDY OF THE EFFICIENCY OF GAS CHROMATOGRAPHIC METHODS FOR DETERMINATION OF VOLATILE COMPOUNDS IN ALCOHOL PRODUCTS

L. N. SABALENKA^a, S. V. CHARAPITSA^a, S. N. SYTOVA^a,
A. N. KAVALENKA^a, D. V. YUSHKEVITCH^a, M. F. ZAJATS^b,
V. V. EGOROV^{b, c}, S. M. LESCHEV^b, I. V. MELSITAVA^b

^aInstitute for Nuclear Problems, Belarusian State University,
11 Babrujskaja Street, Minsk 220006, Belarus

^bBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^cResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

Corresponding author: L. N. Sabalenka (lidia.sobolenko@gmail.com)

The results of an experimental study of the efficiency of external and internal standard methods for the analysis of alcohol products based on the chromatographic separation of 10 volatile compounds on a capillary column and their following detection with a flame ionisation detector are presented. Based on the experimental data obtained for the external standard method, traditional and modified internal standard methods their main metrological characteristics: limits of detection, limits of quantification, linearity, repeatability, intermediate precision, and correctness of results were calculated. Methods were compared on 25 matrices of alcohol products with a volume fraction of ethanol in the range of 6.5 to 70.0 %.

Keywords: alcohol products; gas chromatography; internal standard; external standard.

Acknowledgements. The research was supported by the Ministry of Education of the Republic of Belarus within the state programme of scientific research «Convergence-2025» (assignment 3.4.04 «Development of new methods for precision determination of the qualitative and quantitative composition of a wide range of multicomponent matrices for biotechnology, including the pharmaceutical and food industries»).

Введение

Одним из наиболее важных показателей качества и безопасности алкогольной продукции является количественное содержание летучих компонентов, которые образуются вместе с этанолом при брожении, перегонке и созревании спиртных напитков.

Согласно техническим нормативным правовым актам¹ основными подконтрольными летучими компонентами алкогольной продукции являются альдегиды (ацетальдегид и фурфуральдегид), ацеталь,

¹О техническом регламенте Евразийского экономического союза «О безопасности алкогольной продукции» (ТР ЕАЭС 047/2018) : решение Совета Евраз. экон. комис., 5 дек. 2018 г., № 98 // Нац. правовой интернет-портал Респ. Беларусь. URL: <https://pravo.by/document/?guid=3871&p0=F91800410> (дата обращения: 24.11.2022) ; ТР ТС 021/2011. О безопасности пищевой продукции. Введ. 01.07.2013. Минск : Госстандарт : Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2013. 150 с. ; Commission Regulation (EC) No. 2870/2000 of 19 December 2000 laying down Community reference methods for the analysis of spirits drinks [Electronic resource] // Off. J. Eur. Communities. 2000. Vol. 43. P. 20–46. URL: <http://data.europa.eu/eli/reg/2000/2870/oj> (date of access: 24.11.2022) ; Compendium of international methods of analysis of spirituous beverages of viti-vinicicultural origin. Determination of the principal volatile substances of spirit drinks of viti-vinicicultural origin (OIV-MA-BS-14 : R2009) // Int. Organisation Vine and Wine [Electronic resource]. 2009. URL: <http://www.oiv.int/public/medias/2674/oiv-ma-bs-14.pdf> (date of access: 24.11.2022) ; European Union (2008) Regulation (EC) No. 110/2008 of the European Parliament and of the Council of 15 January 2008 on the definition, description, presentation, labelling and the protection of geographical indications of spirit drinks and repealing Council Regulation (EEC) No. 1576/89 [Electronic resource] // Off. J. Eur. Union. 2008. Vol. 51. P. 16–54. URL: [http://data.europa.eu/eli/reg/2008/110\(1\)/oj](http://data.europa.eu/eli/reg/2008/110(1)/oj) (date of access: 24.11.2022).

сложные эфиры (этилацетат, изоамилацетат, изобутилацетат, этиллактат, этилоктаноат и др.), спирты (метанол, пропан-1-ол, пропан-2-ол, бутан-1-ол, бутан-2-ол, 2-метилпропан-1-ол, 2-метилбутан-1-ол, 3-метилбутан-1-ол, гексан-1-ол, 2-фенилэтанол и др.). Качественный и количественный анализ этих летучих компонентов в алкогольном напитке позволяет подтвердить его качество, безопасность и подлинность.

Наиболее распространенными методами определения концентрации летучих соединений в алкогольных напитках являются газовая хроматография с пламенно-ионизационным детектором (ГХ-ПИД) и газовая хромато-масс-спектрометрия. Возможности ГХ-ПИД изучаются уже много лет [1–4], а сам метод широко используется во многих странах². Количественные расчеты в ГХ-ПИД, как правило, проводят с применением метода внутреннего стандарта [1–3] или метода внешнего стандарта [4], реже – метода стандартных добавок [5], который используют для проверки правильности полученных результатов и оценки матричного эффекта [6]. В странах СНГ для определения концентрации летучих компонентов в алкогольной продукции обычно применяется метод внешнего стандарта³.

В соответствии с серией стандартов СТБ ИСО 5725 к главным метрологическим характеристикам метода относятся повторяемость, воспроизводимость (при межлабораторных испытаниях), промежуточная прецизионность (при внутрिलाбораторном эксперименте) и правильность. Основными факторами, влияющими на данные характеристики, являются стабильность работы хроматографической системы (постоянство объема дозирования пробы, воспроизводимость устанавливаемых величин температур нагреваемых зон и величин газовых потоков) и наличие матричного эффекта. Метод внешнего стандарта и метод стандартных добавок во многом зависят от недостаточной воспроизводимости дозирования. Кроме того, метод стандартных добавок сопряжен с разбавлением исходного образца и изменением его матричного состава. Таким образом, все эти методы имеют ряд недостатков, оказывающих воздействие на точность и достоверность окончательных результатов анализа [6]. Среди вышеперечисленных методов наиболее предпочтительным является метод внутреннего стандарта, использование которого позволяет нивелировать влияние нестабильности хроматографической системы и матричного эффекта.

Согласно требованиям законодательных актов⁴ конечные концентрации анализируемых летучих компонентов должны быть выражены в виде отношения массы летучего компонента (в граммах или миллиграммах) к объему этанола (в литрах или гектолитрах), входящего в состав образца. Для этого необходимо предварительно установить объемное содержание этилового спирта в анализируемой пробе (крепость), которое, как правило, определяют пикнометрическим методом. Указанная процедура является еще одним источником неопределенности конечных результатов анализа.

²Commission Regulation (EC) No. 2870/2000 of 19 December 2000 laying down Community reference methods for the analysis of spirits drinks [Electronic resource] // Off. J. Eur. Communities. 2000. Vol. 43. P. 20–46. URL: <http://data.europa.eu/eli/reg/2000/2870/oj> (date of access: 24.11.2022) ; Compendium of international methods of analysis of spirituous beverages of viti-vinicultural origin. Determination of the principal volatile substances of spirit drinks of viti-vinicultural origin (OIV-MA-BS-14 : R2009) // Int. Organisation Vine and Wine [Electronic resource]. 2009. URL: <http://www.oiv.int/public/medias/2674/oiv-ma-bs-14.pdf> (date of access: 24.11.2022) ; European Union (2008) Regulation (EC) No. 110/2008 of the European Parliament and of the Council of 15 January 2008 on the definition, description, presentation, labelling and the protection of geographical indications of spirit drinks and repealing Council Regulation (EEC) No. 1576/89 [Electronic resource] // Off. J. Eur. Union. 2008. Vol. 51. P. 16–54. URL: [http://data.europa.eu/eli/reg/2008/110\(1\)/oj](http://data.europa.eu/eli/reg/2008/110(1)/oj) (date of access: 24.11.2022) ; GB/T 11858-2008. Vodka. Introd. 01.06.2009. Beijing : China Res. Inst. Food and Fermentation Ind. 2008. 21 p. ; IS 3752-2005. Alcoholic drinks – methods of test. Introd. 01.07.2005. Delhi : Bureau of Indian Standards, 2008. 19 p. ; AOAC 972.11-1973. Methanol in distilled liquors. Gas chromatographic method // AOAC [Electronic resource]. 2005. URL: <http://www.eoma.aoc.org/methods/info.asp?ID=760> (date of access: 24.11.2022).

³СТБ ГОСТ Р 51698-2001. Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей. Введ. 01.11.2002. Минск : Госстандарт : Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2006. 21 с. ; ГОСТ 30536-2013. Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей. Введ. 01.07.2014. М. : Стандартинформ, 2014. 16 с. ; ГОСТ 33833-2016. Напитки спиртные. Газохроматографический метод определения объемной доли метилового спирта. Введ. 14.09.2016. М. : Стандартинформ, 2016. 16 с. ; ГОСТ 33834-2016. Продукция винодельческая и сырье для ее производства. Газохроматографический метод определения массовой концентрации летучих компонентов. Введ. 01.01.2018. М. : Стандартинформ, 2016. 16 с. ; ГОСТ Р 51999-2002. Спирт этиловый технический синтетический ректифицированный и денатурированный. Технические условия. Введ. 01.01.2004. М. : Стандартинформ, 2018. 28 с.

⁴О техническом регламенте Евразийского экономического союза «О безопасности алкогольной продукции» (ТР ЕАЭС 047/2018) : решение Совета Евраз. экон. комис., 5 дек. 2018 г., № 98 // Нац. правовой интернет-портал Респ. Беларусь. URL: <https://pravo.by/document/?guid=3871&p0=F91800410> (дата обращения: 24.11.2022) ; ТР ТС 021/2011. О безопасности пищевой продукции. Введ. 01.07.2013. Минск : Госстандарт : Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2013. 150 с. ; European Union (2008) Regulation (EC) No. 110/2008 of the European Parliament and of the Council of 15 January 2008 on the definition, description, presentation, labelling and the protection of geographical indications of spirit drinks and repealing Council Regulation (EEC) No. 1576/89 [Electronic resource] // Off. J. Eur. Union. 2008. Vol. 51. P. 16–54. URL: [http://data.europa.eu/eli/reg/2008/110\(1\)/oj](http://data.europa.eu/eli/reg/2008/110(1)/oj) (date of access: 24.11.2022).

Отмеченные выше недостатки традиционных методов количественного анализа летучих компонентов в алкогольной продукции устраняются при использовании модифицированного метода внутреннего стандарта, представленного в работах [7; 8] и основанного на применении в качестве внутреннего стандарта этанола – базового компонента алкогольных продуктов.

Целью исследования является установление метрологических характеристик метода внешнего стандарта (*external standard*, ES), традиционного метода внутреннего стандарта (*traditional internal standard*, T-IS) и модифицированного метода внутреннего стандарта (*modified internal standard*, M-IS), а также их сопоставительный анализ. Для этого сравнивали значения таких параметров, как пределы обнаружения (*limit of detection*, LOD), пределы количественного определения (*limit of quantification*, LOQ), линейность, повторяемость, промежуточная прецизионность и правильность результатов применяемых методов анализа. Вышеуказанные методы апробировали на широком круге образцов алкогольной продукции.

Материалы и методы исследования

Реактивы. В ходе исследования использовали следующие реактивы: ацетальдегид, этилацетат, ацеталь, метанол, бутан-2-ол, пропан-1-ол, 2-метилпропан-1-ол, бутан-1-ол, 2-метилбутан-1-ол, 3-метилбутан-1-ол, 4-метилпентан-2-ол – с массовой долей основного вещества не менее 99 % и спирт этиловый ректифицированный с объемной долей этанола 96,6 %.

Экспериментальные образцы. Для проведения анализа в пунктах розничной торговли приобрели 25 образцов алкогольной продукции: напиток слабоалкогольный, наливку, байцзю, вермут, ликеры (эмульсионный, десертный со вкусом вишни, десертный со вкусом лимона, крепкий, самбука), настойки (горькая, сладкая), джин, бренди, водку, виски, бурбон, текилу, кальвадос, sake, граппу, спиртной напиток из зернового сырья, сливовицу, ром, цикудию и напиток спиртной крепкий «70°».

Стандартные растворы. Приготовление стандартных растворов выполняли согласно процедуре, описанной в п. 5 ч. III.2 Регламента ЕС № 2870/2000 от 19 декабря 2000 г.⁵ (далее – Регламент ЕС). В качестве вещества внутреннего стандарта для традиционного метода внутреннего стандарта использовали 4-метилпентан-2-ол, для разработанного модифицированного метода внутреннего стандарта – этанол, содержащийся в анализируемом образце. Стандартный раствор С (п. 5.14.3 Регламента ЕС) применяли для выполнения калибровки по методам внутреннего стандарта. Концентрации летучих компонентов в стандартном растворе С составляли 250 мкг/г. В целях проверки правильности выполняемых измерений использовали раствор для контроля качества (п. 5.14.7 Регламента ЕС). Содержание летучих компонентов в контрольном растворе равнялось 250 мкг/г. Стандартные растворы, предназначенные для проверки линейности отклика детектора (п. 5.14.6 Регламента ЕС), применяли, чтобы оценить метрологические характеристики метода внешнего стандарта и методов внутреннего стандарта. Концентрации летучих компонентов в стандартных растворах (п. 5.14.6 Регламента ЕС) составляли 25; 125; 250 и 500 мкг/г.

Пробоподготовка. Пробоподготовку образцов проводили в соответствии с прил. I к Регламенту ЕС. Объемное содержание этилового спирта в экспериментальных образцах определяли пикнометрическим методом (методом А согласно прил. II к Регламенту ЕС). Полученные данные о крепости алкогольных напитков приведены в табл. 1. Внутренний стандарт (для выполнения измерений по традиционному методу внутреннего стандарта) вносили в соответствии с процедурой, описанной в п. 8 ч. III.2 Регламента ЕС.

Хроматографический анализ. Хроматографический анализ выполняли на газовом хроматографе «Кристалл-5000.1» (ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия), оснащенном пламенно-ионизационным детектором. Все разделения проводили на капиллярной колонке CP-WAX57CB (*Agilent*, США) с длиной 60 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки 0,4 мкм. При выполнении анализа выдерживали изотерму при 75 °С в течение 9 мин, далее печь нагревали до 130 °С со скоростью 5 град/мин, затем – до 180 °С со скоростью 10 град/мин. Были установлены следующие параметры: температура испарителя 190 °С, температура детектора 280 °С, сброс 1 : 30. В качестве газа-носителя использовали азот особо чистый. Объем дозируемых проб составил 1,0 мкл. Измерения стандартных растворов и экспериментальных образцов выполняли трижды в условиях повторяемости. Примеры хроматограмм стандартных растворов в логарифмическом масштабе представлены на рисунке.

⁵Commission Regulation (EC) No. 2870/2000 of 19 December 2000 laying down Community reference methods for the analysis of spirits drinks [Electronic resource] // Off. J. Eur. Communities. 2000. Vol. 43. P. 20–46. URL: <http://data.europa.eu/eli/reg/2000/2870/oj> (date of access: 24.11.2022).

Таблица 1

Заявленные производителем и экспериментально измеренные значения крепости в образцах алкогольных напитков

Table 1

Declared by manufacturer and experimentally obtained values of the strength of the samples of alcohol products

Крепость	Образец				
	Ром	Виски	Бурбон	Бренди	Цикудия
Заявленная крепость, %	40,0	40,0	43,0	40,0	38,0
Измеренная крепость, %	40,03 ± 0,06	39,97 ± 0,06	42,99 ± 0,06	39,98 ± 0,06	37,99 ± 0,06

Крепость	Образец				
	Граппа	Кальвадос	Джин	Водка	Сливовица
Заявленная крепость, %	40,0	40,0	47,0	40,0	45,0
Измеренная крепость, %	40,00 ± 0,06	40,00 ± 0,06	46,96 ± 0,06	39,99 ± 0,06	45,06 ± 0,06

Крепость	Образец				
	Байцзю	Саке	Текила	Вермут	Наливка
Заявленная крепость, %	56,0	14,5	38,0	15,0	18,0
Измеренная крепость, %	56,01 ± 0,06	14,51 ± 0,06	38,07 ± 0,06	15,00 ± 0,06	17,99 ± 0,06

Крепость	Образец				
	Спиртной напиток из зернового сырья	Напиток спиртной крепкий «70°»	Настойка горькая	Слабоалкогольный напиток	Настойка сладкая
Заявленная крепость, %	40,0	69,9	35,0	6,5	25,0
Измеренная крепость, %	39,98 ± 0,06	69,91 ± 0,06	34,99 ± 0,06	6,52 ± 0,06	25,06 ± 0,06

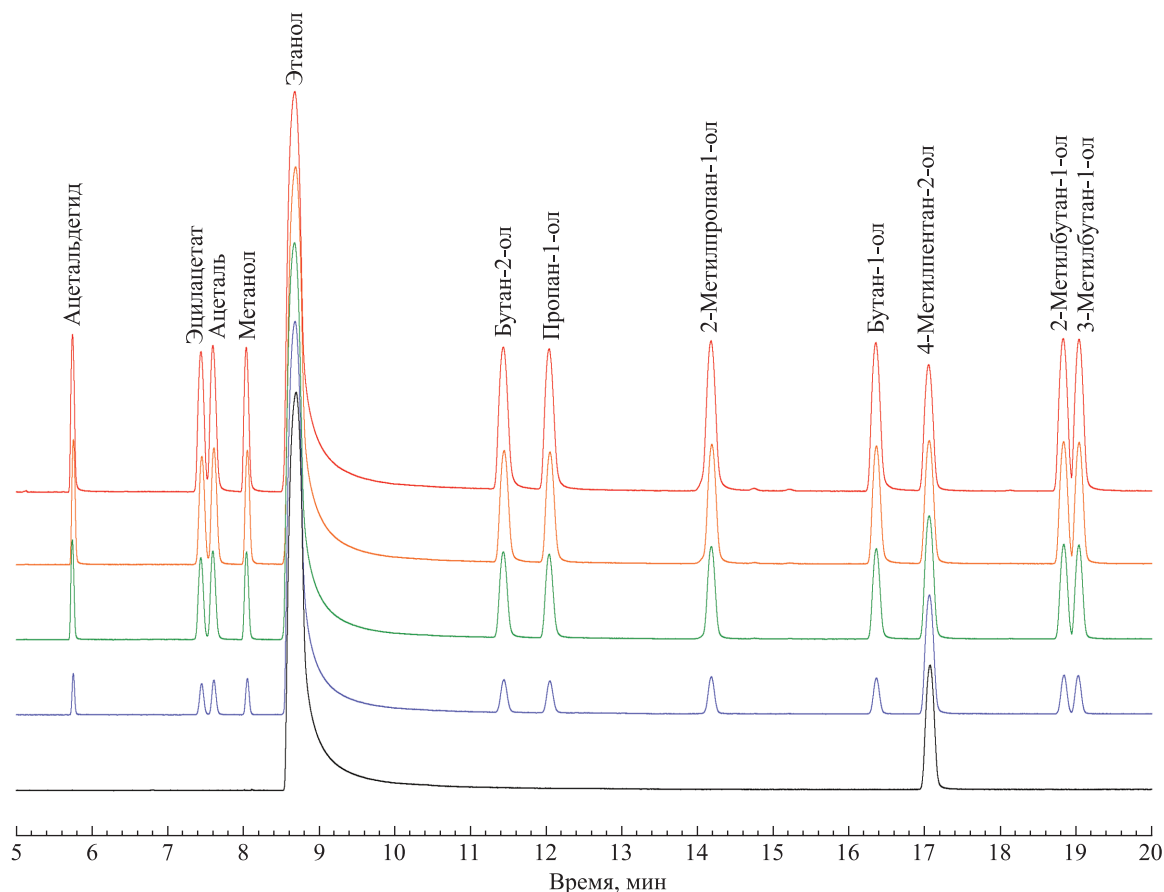
Крепость	Образец				
	Самбука	Эмульсионный ликер	Ликер десертный (лимон)	Ликер десертный (вишня)	Ликер крепкий
Заявленная крепость, %	38,0	17,0	16,0	16,5	35,0
Измеренная крепость, %	37,99 ± 0,06	16,97 ± 0,06	15,97 ± 0,06	16,51 ± 0,06	34,96 ± 0,06

Калибровочные характеристики. Калибровочные характеристики для каждого метода определяли отдельно.

В случае с методом внешнего стандарта соответствующую стандартам стран СНГ⁶ калибровочную характеристику устанавливают методом наименьших квадратов [9]. В настоящем исследовании калибровку методом внешнего стандарта выполняли с применением фактора отклика (*response factor*, RF^{ES}).

Для расчетов использовали данные, полученные при измерении четырех стандартных растворов в условиях повторяемости.

⁶СТБ ГОСТ Р 51698-2001. Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей. Введ. 01.11.2002. Минск : Госстандарт : Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2006. 21 с. ; ГОСТ 30536-2013. Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей. Введ. 01.07.2014. М. : Стандартиформ, 2014. 16 с. ; ГОСТ 33833-2016. Напитки спиртные. Газохроматографический метод определения объемной доли метилового спирта. Введ. 14.09.2016. М. : Стандартиформ, 2016. 16 с. ; ГОСТ 33834-2016. Продукция винодельческая и сырье для ее производства. Газохроматографический метод определения массовой концентрации летучих компонентов. Введ. 01.01.2018. М. : Стандартиформ, 2016. 16 с. ; ГОСТ Р 51999-2002. Спирт этиловый технический синтетический ректификованный и денатурированный. Технические условия. Введ. 01.01.2004. М. : Стандартиформ, 2018. 28 с.



Стандартный раствор с примерной концентрацией летучих компонентов:
 — 0 мкг/г — 25 мкг/г — 125 мкг/г — 250 мкг/г — 500 мкг/г

Хроматограммы стандартных растворов в логарифмическом масштабе
 Chromatograms of standard solutions in the logarithmic scale

Фактор отклика детектора на анализируемый компонент (RF_i^{ES} , в мг/(л · пр. ед.)), где пр. ед. – произвольная единица) рассчитывается по следующей формуле:

$$RF_i^{ES} = \frac{\sum_{j,k=1}^{m,n} C_{i,k} A_{i,j,k}}{\sum_{j,k=1}^{m,n} (A_{i,j,k})^2},$$

где $C_{i,k}$ – концентрация i -го летучего компонента в k -м стандартном растворе, мг/л; $A_{i,j,k}$ – отклик детектора на i -й летучий компонент (площадь под пиком i -го летучего компонента), полученный в результате j -го измерения k -го стандартного раствора, пр. ед.; m – количество измеренных стандартных растворов ($m = 4$); n – количество измерений k -го стандартного раствора ($n = 3$).

В случае с традиционным методом внутреннего стандарта применяли метод одноточечной калибровки. Расчеты проводили в соответствии с Регламентом ЕС. Для расчетов использовали данные, полученные в результате измерений стандартного раствора C в условиях повторяемости. В качестве калибровочной характеристики применяли относительный фактор отклика (*relative response factor*, RRF_i^{IS}). Веществом внутреннего стандарта являлся 4-метилпентан-2-ол. Калибровочную характеристику рассчитывали по следующей формуле:

$$RRF_i^{IS} = \frac{C_i(C)}{C_{IS}(C)} \cdot \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 \frac{A_{IS,j}(C)}{A_{i,j}(C)},$$

где $C_i(C)$ и $C_{IS}(C)$ – концентрации i -го летучего компонента и вещества внутреннего стандарта (4-метилпентан-2-ола) в стандартном растворе C соответственно, мкг/г; $A_{i,j}(C)$ и $A_{IS,j}(C)$ – отклики

детектора на i -й летучий компонент и на вещество внутреннего стандарта (площадь под пиком) соответственно, полученные в результате j -го измерения стандартного раствора C , пр. ед.; 3 – количество измерений стандартного раствора C .

В случае с разработанным модифицированным методом внутреннего стандарта также применяли метод одноточечной калибровки. Для расчетов использовали результаты измерений стандартного раствора C в условиях повторяемости. Веществом внутреннего стандарта являлся этанол. Калибровочную характеристику рассчитывали по следующей формуле:

$$\text{RRF}_i^{\text{Eth}} = \frac{C_i^*(C)}{C_{\text{Eth}}(C)} \cdot \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 \frac{A_{\text{Eth},j}(C)}{A_{i,j}(C)},$$

где $C_i^*(C)$ и $C_{\text{Eth}}(C)$ – концентрации i -го летучего компонента и вещества внутреннего стандарта (этанола) в стандартном растворе C соответственно, мг/л безводного спирта; $A_{i,j}(C)$ и $A_{\text{Eth},j}(C)$ – отклики детектора на i -й летучий компонент и на вещество внутреннего стандарта (этанол) (площадь под пиком) соответственно, полученные в результате j -го измерения стандартного раствора C в условиях повторяемости, пр. ед.; 3 – количество измерений стандартного раствора C . (Здесь и далее верхний индекс Eth обозначает метод с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта.)

Концентрация этанола C_{Eth} в любом этанолсодержащем растворе, выраженная в виде отношения массы этанола к объему этанола в пробе, является постоянной величиной и равняется плотности безводного этанола ($\rho_{\text{Eth}} = 0,78927$ г/мл) [10].

Расчет концентрации летучих компонентов. Расчет концентрации летучих компонентов для каждого метода проводили согласно требованиям соответствующих методов анализа⁷.

В случае с методом внешнего стандарта концентрацию i -го летучего компонента в исследуемом образце рассчитывали по формуле

$$C_i^{\text{ES}}(\text{O}) = \text{RF}_i^{\text{ES}} \cdot \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 A_{i,j}(\text{O}),$$

где $A_{i,j}(\text{O})$ – отклик детектора на i -й летучий компонент (площадь под пиком i -го летучего компонента), полученный в результате j -го измерения образца, пр. ед.; 3 – количество измерений образца.

Для расчета концентрации i -го летучего компонента (в мг/л безводного спирта) использовали формулу

$$C_i^{*\text{ES}}(\text{O}) = \frac{C_i^{\text{ES}}(\text{O})}{S_{\text{Eth}}(\text{O})} \cdot 100,$$

где $S_{\text{Eth}}(\text{O})$ – экспериментально установленная крепость образца, %.

В случае с традиционным методом внутреннего стандарта концентрацию i -го летучего компонента рассчитывали по формуле

$$C_i^{\text{IS}}(\text{O}) = \frac{M_{\text{IS}}}{M_{\text{O}}} \cdot C_{\text{IS}}(\text{IS}) \cdot \text{RRF}_i^{\text{IS}} \cdot \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 \frac{A_{i,j}(\text{O})}{A_{\text{IS},j}(\text{O})},$$

где M_{IS} – масса исходного раствора внутреннего стандарта, добавленного к пробе, г; M_{O} – масса образца, г; $C_{\text{IS}}(\text{IS})$ – концентрация вещества внутреннего стандарта в его исходном растворе, мкг/г; $A_{i,j}(\text{O})$ и $A_{\text{IS},j}(\text{O})$ – отклики детектора на i -й летучий компонент и на вещество внутреннего стандарта (площади под пиком i -го летучего компонента и вещества внутреннего стандарта) соответственно, полученные в результате j -го измерения образца, пр. ед.; 3 – количество измерений образца.

⁷Commission Regulation (EC) No. 2870/2000 of 19 December 2000 laying down Community reference methods for the analysis of spirits drinks [Electronic resource] // Off. J. Eur. Communities. 2000. Vol. 43. P. 20–46. URL: <http://data.europa.eu/eli/reg/2000/2870/oj> (date of access: 24.11.2022); Compendium of international methods of analysis of spirituous beverages of viti-vinicultural origin. Determination of the principal volatile substances of spirit drinks of viti-vinicultural origin (OIV-MA-BS-14 : R2009) // Int. Organisation Vine and Wine [Electronic resource]. 2009. URL: <http://www.oiv.int/public/medias/2674/oiv-ma-bs-14.pdf> (date of access: 24.11.2022); СТБ ГОСТ Р 51698-2001. Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей. Введ. 01.11.2002. Минск : Госстандарт : Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2006. 21 с.; ГОСТ 30536-2013. Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей. Введ. 01.07.2014. М. : Стандартинформ, 2014. 16 с.

В целях получения концентрации i -го летучего компонента (в г/г безводного спирта) использовали формулу

$$C_i^{*IS}(O) = \frac{C_i^{IS}(O) \cdot \rho(O) \cdot 10}{S_{Eth}(O) \cdot 1000},$$

где $\rho(O)$ – экспериментально установленная плотность образца, кг/м³.

В случае с модифицированным методом внутреннего стандарта концентрацию i -го летучего компонента (в мг/г безводного спирта) рассчитывали по формуле

$$C_i^{*Eth}(O) = \rho_{Eth} \cdot RR_{Fi}^{Eth} \cdot \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 \frac{A_{i,j}(O)}{A_{Eth,j}(O)},$$

где $A_{i,j}(O)$ и $A_{Eth,j}(O)$ – отклики детектора на i -й летучий компонент и на вещество внутреннего стандарта (этанол) (площади под пиком i -го летучего компонента и этанола) соответственно, полученные в результате j -го измерения образца, пр. ед.; ρ_{Eth} – плотность безводного этанола, мг/л; 3 – количество измерений образца.

Валидация методов. Валидацию методов выполняли в соответствии с рекомендациями ИЮПАК [11], Международного совета по гармонизации [12], Ассоциации официальных химиков-аналитиков [13] и Руководством Европейского общества по аналитической химии [14].

Для оценки линейности использовали коэффициент аппроксимации R^2 , который определяли из калибровочного графика в случае с методом внешнего стандарта и из графиков линейности в случае с методами внутреннего стандарта. При построении графиков линейности для методов внутреннего стандарта по оси абсцисс откладывали отношение концентрации i -го летучего компонента к концентрации вещества внутреннего стандарта, а по оси ординат – отношение отклика детектора на i -й летучий компонент к отклику детектора на вещество внутреннего стандарта.

Пределы обнаружения и пределы количественного определения оценивали в соответствии с п. 6.2 Руководства Европейского общества по аналитической химии [14]. Для определения пределов обнаружения и пределов количественного определения выполняли 12 измерений (по три измерения каждый день на протяжении четырех дней исследования) раствора с наименьшей концентрацией летучих компонентов (25 мкг/г) согласно рекомендациям Международного совета по гармонизации [12].

Прецизионность методов оценивали по значениям параметров повторяемости и промежуточной прецизионности в соответствии с рекомендациями Международного совета по гармонизации [12]. Воспроизводимость в рамках исследования не рассматривали, так как валидацию методов выполняли в одной лаборатории. Повторяемость рассчитывали как относительное стандартное отклонение (ОСКО) концентраций, полученных в условиях повторяемости⁸ для трех последовательных измерений стандартных растворов (приготовленных согласно требованиям п. 5.14.6 Регламента ЕС). Промежуточную прецизионность определяли как ОСКО концентраций, полученных в условиях промежуточной прецизионности⁹ для девяти измерений стандартных растворов (приготовленных в соответствии с п. 5.14.6 Регламента ЕС) (по три измерения раствора каждый день на протяжении трех дней исследования). Факторами промежуточной прецизионности были время измерений и оператор.

Правильность методов исследовали на четырех уровнях концентраций летучих компонентов в стандартных растворах (приготовленных согласно требованиям п. 5.14.6 Регламента ЕС) в соответствии с рекомендациями Международного совета по гармонизации [12] и оценивали по значениям параметра Recovery (в %), который рассчитывали по формуле

$$\text{Recovery}_i = \frac{C_i}{\mu_i} \cdot 100,$$

где C_i и μ_i – экспериментально полученные и установленные гравиметрическим методом по процедуре приготовления (истинные) концентрации i -го летучего компонента соответственно, в мг/л в случае с методом внешнего стандарта, в мкг/г в случае с традиционным методом внутреннего стандарта, в мг/л безводного спирта в случае с модифицированным методом внутреннего стандарта.

⁸СТБ ИСО 5725-1-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Ч. 1. Общие принципы и определения. Введ. 01.07.2003. Минск : Госстандарт, 2003. 28 с.

⁹Там же.

Сравнение результатов. Сравнение результатов, полученных по трем исследованным методам, при уровне значимости 0,05 выполняли с использованием парного двухвыборочного *t*-теста Стьюдента и однофакторного дисперсионного анализа [15].

Результаты исследования и их обсуждение

Калибровочные характеристики, установленные для метода внешнего стандарта и методов внутренних стандартов, представлены в табл. 2.

Параметр линейности всех трех методов имел значения $R^2 > 0,998$. Однако по сравнению с методом внешнего стандарта методы внутреннего стандарта демонстрируют более высокие значения параметра линейности (см. табл. 2).

Значения пределов обнаружения и пределов количественного определения, полученные для методов внутреннего стандарта, более низкие, чем значения пределов обнаружения и пределов количественного определения, полученные для метода внешнего стандарта. В целях упрощения представления данных пределы привели к одной размерности – мкг/г (см. табл. 2).

Результаты оценки прецизионности и правильности исследованных методов представлены в табл. 3. Контроль правильности получаемых результатов выполняли после серии измерений каждого 10-го образца. В ходе контроля правильности использовали раствор для контроля качества (приготовленный в соответствии с п. 5.14.7 Регламента ЕС). Во всех случаях параметр Recovery находился в диапазоне от 90 до 110 %.

Значения параметра повторяемости (при числе измерений $n = 3$) составляли от 0,2 до 2,2 % в случае с традиционным методом внутреннего стандарта, от 0,1 до 4,8 % в случае с методом внешнего стандарта и от 0,1 до 1,4 % в случае с модифицированным методом внутреннего стандарта.

В случае с традиционным методом внутреннего стандарта значения промежуточной прецизионности (при числе измерений $n = 9$) варьировались от 0,7 до 2,5 %, в случае с методом внешнего стандарта – от 5,8 до 7,9 %, в случае с модифицированным методом внутреннего стандарта – от 0,2 до 1,7 %. В целом значения стандартного отклонения, полученные по разработанному методу, ниже, чем значения стандартного отклонения, полученные традиционным методом внутреннего стандарта и методом внешнего стандарта.

Значения параметра Recovery (для общего числа измерений $n = 9$) варьировались от 99,0 до 102,2 % в случае с традиционным методом внутреннего стандарта, от 93,2 до 97,6 % в случае с методом внешнего стандарта и от 98,9 до 101,2 % в случае с модифицированным методом внутреннего стандарта. Полученные результаты полностью соответствуют требованиям Руководства Ассоциации официальных химиков-аналитиков [13] и не превышают допустимого значения отклонения на ± 10 %.

Результаты выполненных измерений концентраций летучих компонентов в алкогольной продукции показаны в табл. 4. Для упрощения представления данных концентрации летучих компонентов приведены к одной размерности – мг/л безводного спирта.

Наиболее распространенными летучими компонентами, обнаруженными во всех исследованных образцах, являются ацетальдегид и метанол (в 25 образцах из 25). Этилацетат, ацеталь и пропан-1-ол присутствовали в 18 образцах, 2-метилпропан-1-ол и 3-метилбутан-1-ол – в 16, 2-метилбутан-1-ол – в 15, бутан-1-ол – в 12, бутан-2-ол – в 7 образцах. Все 10 исследованных летучих компонентов были обнаружены в 6 алкогольных напитках: роме, граппе, кальвадосе, бренди, байцзю и сливовице. Такие алкогольные напитки, как спиртной напиток из зернового сырья, виски, бурбон, цикудия, текила и sake, содержали 9 летучих компонентов (т. е. все летучие компоненты, кроме бутан-2-ола). В остальных пробах присутствовали от 2 до 8 летучих компонентов.

Статистический анализ результатов, полученных с использованием традиционного метода внутреннего стандарта, модифицированного метода внутреннего стандарта, парного двухвыборочного *t*-теста Стьюдента и однофакторного дисперсионного анализа [15], подтвердил, что разница между полученными результатами незначима при уровне достоверности 0,05. В то же время результаты, полученные методом внешнего стандарта и обоими методами внутреннего стандарта, при уровне достоверности 0,05 статистически значимо различаются.

Необходимо отметить, что при установлении реального значения крепости образца использование процедуры, предусмотренной для выполнения анализа традиционными методами, увеличивает время проведения исследования и накладывает ограничения на минимальный объем анализируемой пробы.

Таблица 2

Калибровочные коэффициенты, параметры линейности, значения LOD и LOQ для летучих компонентов в стандартных растворах, полученные по исследованным методам

Table 2

Calibration coefficients, linearity, LOD and LOQ, obtained for standard solutions using investigated methods

Компонент	Аналитический диапазон, мкг/г	Метод анализа											
		T-IS				M-IS				ES			
		RRF ^{IS}	R ²	LOD, мкг/г	LOQ, мкг/г	RRF ^{Eth}	R ²	LOD, мкг/г	LOQ, мкг/г	RF ^{ES} , мг/(л · пр. ед.)	R ²	LOD, мкг/г	LOQ, мкг/г
Ацетальдегид	24,7–489	2,241	0,99952	0,46	1,54	1,296	0,99969	0,31	1,02	50,2	0,99920	1,38	4,61
Этилацетат	24,4–490	1,946	0,99965	0,32	1,08	1,126	0,99967	0,34	1,12	44,0	0,99919	1,17	3,90
Ацеталь	24,4–489	1,652	0,99980	0,43	1,45	0,956	0,99999	0,33	1,09	37,6	0,99885	1,21	4,02
Метанол	27,8–493	2,154	0,99984	0,42	1,41	1,246	0,99999	0,21	0,69	48,9	0,99889	1,52	5,05
Бутан-2-ол	24,5–491	1,154	0,99989	0,35	1,16	0,667	0,99990	0,20	0,66	25,9	0,99906	1,37	4,58
Пропан-1-ол	24,5–491	1,210	0,99982	0,34	1,12	0,700	0,99995	0,16	0,52	27,2	0,99896	1,36	4,54
2-Метилпропан-1-ол	24,4–489	1,002	0,99989	0,31	1,03	0,579	0,99992	0,21	0,70	22,5	0,99908	1,23	4,12
Бутан-1-ол	24,5–491	1,101	0,99978	0,33	1,09	0,637	0,99996	0,24	0,78	24,7	0,99892	1,36	4,52
2-Метилбутан-1-ол	24,5–491	1,003	0,99979	0,37	1,24	0,580	0,99996	0,27	0,91	22,4	0,99891	1,44	4,80
3-Метилбутан-1-ол	24,5–492	1,019	0,99982	0,34	1,12	0,589	0,99995	0,28	0,92	22,8	0,99894	1,46	4,88

Таблица 3

Результаты оценки прецизионности и правильности исследованных методов

Table 3

The results of the estimation of precision and trueness for the investigated methods

Компонент	Повторяемость, %												Промежуточная прецизионность, %				Правильность (Recovery), %										
	T-IS			M-IS			ES			T-IS			M-IS			ES			T-IS			M-IS			ES		
	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES			
Ацетальдегид	0,6–2,2	0,4–1,4	1,1–4,6	1,2–2,5	0,9–1,6	6,5–7,9	1,2–2,5	0,9–1,6	6,5–7,9	1,2–2,5	0,9–1,6	6,5–7,9	100,0–101,6	99,6–100,6	93,2–95,4	100,0–101,6	99,6–100,6	93,2–95,4	100,0–101,6	99,6–100,6	93,2–95,4	100,0–101,6	99,6–100,6	93,2–95,4			
Этилацетат	0,5–1,4	0,3–0,7	1,2–4,0	1,4–2,4	0,8–1,7	5,9–7,9	1,4–2,4	0,8–1,7	5,9–7,9	1,4–2,4	0,8–1,7	5,9–7,9	99,0–100,7	98,9–99,8	93,5–96,7	99,0–100,7	98,9–99,8	93,5–96,7	99,0–100,7	98,9–99,8	93,5–96,7	99,0–100,7	98,9–99,8	93,5–96,7			
Ацеталь	0,4–1,2	0,1–0,9	1,4–4,6	0,8–2,2	0,2–1,7	5,8–7,8	0,8–2,2	0,2–1,7	5,8–7,8	0,8–2,2	0,2–1,7	5,8–7,8	99,8–100,8	99,6–100,0	94,3–97,6	99,8–100,8	99,6–100,0	94,3–97,6	99,8–100,8	99,6–100,0	94,3–97,6	99,8–100,8	99,6–100,0	94,3–97,6			
Метанол	0,2–1,3	0,3–1,1	0,5–4,1	1,0–1,8	0,3–0,9	6,7–7,5	1,0–1,8	0,3–0,9	6,7–7,5	1,0–1,8	0,3–0,9	6,7–7,5	100,6–101,5	100,2–100,7	94,0–97,0	100,6–101,5	100,2–100,7	94,0–97,0	100,6–101,5	100,2–100,7	94,0–97,0	100,6–101,5	100,2–100,7	94,0–97,0			
Бутан-2-ол	0,3–1,4	0,2–1,0	0,7–4,8	0,8–1,9	0,4–1,1	6,3–7,8	0,8–1,9	0,4–1,1	6,3–7,8	0,8–1,9	0,4–1,1	6,3–7,8	100,4–102,1	100,2–101,1	93,7–96,1	100,4–102,1	100,2–101,1	93,7–96,1	100,4–102,1	100,2–101,1	93,7–96,1	100,4–102,1	100,2–101,1	93,7–96,1			
Пропан-1-ол	0,4–0,9	0,1–0,7	0,8–4,7	0,7–1,8	0,3–0,8	6,5–7,6	0,7–1,8	0,3–0,8	6,5–7,6	0,7–1,8	0,3–0,8	6,5–7,6	100,6–101,9	100,3–100,9	93,9–96,5	100,6–101,9	100,3–100,9	93,9–96,5	100,6–101,9	100,3–100,9	93,9–96,5	100,6–101,9	100,3–100,9	93,9–96,5			
2-Метилпропан-1-ол	0,3–1,0	0,2–0,8	0,7–4,6	0,7–1,7	0,3–0,9	6,0–7,6	0,7–1,7	0,3–0,9	6,0–7,6	0,7–1,7	0,3–0,9	6,0–7,6	99,6–102,2	99,5–101,2	93,6–95,9	99,6–102,2	99,5–101,2	93,6–95,9	99,6–102,2	99,5–101,2	93,6–95,9	99,6–102,2	99,5–101,2	93,6–95,9			
Бутан-1-ол	0,5–1,0	0,1–0,9	1,0–4,8	0,7–1,7	0,5–0,9	6,6–7,7	0,7–1,7	0,5–0,9	6,6–7,7	0,7–1,7	0,5–0,9	6,6–7,7	99,8–101,7	99,7–100,7	93,8–95,8	99,8–101,7	99,7–100,7	93,8–95,8	99,8–101,7	99,7–100,7	93,8–95,8	99,8–101,7	99,7–100,7	93,8–95,8			
2-Метилбутан-1-ол	0,5–1,0	0,2–0,7	0,1–4,2	0,7–2,0	0,5–1,3	6,5–7,6	0,7–2,0	0,5–1,3	6,5–7,6	0,7–2,0	0,5–1,3	6,5–7,6	100,4–101,7	99,8–100,7	93,5–96,0	100,4–101,7	99,8–100,7	93,5–96,0	100,4–101,7	99,8–100,7	93,5–96,0	100,4–101,7	99,8–100,7	93,5–96,0			
3-Метилбутан-1-ол	0,5–1,2	0,1–0,7	0,1–4,2	0,7–1,7	0,5–1,3	6,6–7,7	0,7–1,7	0,5–1,3	6,6–7,7	0,7–1,7	0,5–1,3	6,6–7,7	100,1–101,6	99,8–100,6	93,4–95,9	100,1–101,6	99,8–100,6	93,4–95,9	100,1–101,6	99,8–100,6	93,4–95,9	100,1–101,6	99,8–100,6	93,4–95,9			

Результаты анализа образцов алкогольной продукции по трем методам

Table 4

The results of the analysis of alcohol products by three methods

Компонент	Концентрация в образце, рассчитанная по соответствующему методу, мг/л безводного спирта																	
	Бренди			Граппа			Кальвадос			Сливовица			Ром					
	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES
Ацетальдегид	76,5	76,0	69,9	181	180	141	90,1	90,4	68,6	114	114	116	116	114	116	45,1	45,4	93,7
Этилацетат	392	390	366	289	288	225	583	585	442	907	907	933	933	912	933	145	146	302
Ацеталь	69,6	69,2	61,2	10,2	10,1	7,98	91,5	91,8	70,0	96,6	96,6	99,7	99,7	97,1	99,7	3,0	3,03	6,30
Метанол	299	298	275	414	412	328	910	913	702	10 546	10 546	10 884	10 884	10 603	10 884	22,2	22,3	46,6
Бутан-2-ол	0	0	0	20,2	20,1	15,9	58,5	58,7	45,0	165	165	169	169	166	169	1,88	1,90	3,92
Пропан-1-ол	272	270	250	219	218	172	312	313	239	4007	4007	4072	4072	4029	4072	175	176	364
2-Метилпропан-1-ол	1003	997	928	347	344	273	513	515	394	441	441	450	450	443	450	212	214	441
Бутан-1-ол	3,31	3,29	2,86	5,65	5,61	4,39	150	150	114	39,5	39,5	40,2	40,2	39,7	40,2	2,33	2,35	4,85
2-Метилбутан-1-ол	686	682	625	347	345	268	569	571	429	363	363	369	369	365	369	160	161	331
3-Метилбутан-1-ол	2841	2825	2572	1174	1167	908	2088	2095	1575	1239	1239	1258	1258	1245	1258	491	495	1015

Компонент	Концентрация в образце, рассчитанная по соответствующему методу, мг/л безводного спирта																	
	Спиртной напиток из зернового сырья			Цикудия			Текила			Виски			Бурбон					
	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES
Ацетальдегид	33,8	34,2	32,3	243	245	224	25,2	25,3	21,6	86,8	86,8	86,1	86,1	86,0	86,1	70,4	70,8	64,3
Этилацетат	83,3	84,4	82,6	266	268	247	126	127	109	589	589	582	582	584	582	645	649	587
Ацеталь	10,5	10,6	10,8	113	114	105	9,55	9,58	8,27	74,9	74,9	74,7	74,7	74,2	74,7	79,8	80,3	73,3
Метанол	109	110	109	755	761	705	1456	1460	1260	132	132	132	132	130	132	88,4	88,9	81,9
Пропан-1-ол	303	307	297	284	287	261	1,39	1,39	1,19	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2-Метилпропан-1-ол	744	754	734	235	237	217	339	341	289	297	297	297	297	295	297	224	226	206
Бутан-1-ол	7,05	7,14	6,26	19,5	19,6	17,9	498	500	426	1519	1519	1520	1520	1506	1520	641	645	591
2-Метилбутан-1-ол	936	948	907	401	404	368	9,13	9,15	7,79	5,78	5,78	5,72	5,72	5,73	5,72	8,56	8,61	7,80
3-Метилбутан-1-ол	2681	2717	2596	1358	1369	1247	463	464	394	1266	1266	1244	1244	1255	1244	1212	1219	1098

Компонент	Концентрация в образце, рассчитанная по соответствующему методу, мг/л безводного спирта																	
	Джин			Настойка горькая			Байцзю			Наливка			Настойка сладкая					
	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES			
Ацетальдегид	1,70	1,72	1,10	36,6	36,8	23,2	63,9	64,3	55,9	40,7	41,0	13,8	9,69	9,74	3,05			
Этилацетат	0	0	0	13,5	13,5	8,62	107,2	107,9	93,9	74,4	75,1	25,2	266	267	83,6			
Ацеталь	0	0	0	1,41	1,41	0,895	98,5	99,1	86,2	6,73	6,78	2,28	8,75	8,80	2,76			
Метанол	4,16	4,19	2,73	19,5	19,6	12,5	116	116	101	168	169	57,0	9,77	9,82	3,08			
Бутан-2-ол	1,54	1,55	1,00	0	0	0	63,9	64,3	56,0	0	0	0	0	0	0			
Пропан-1-ол	0	0	0	2,50	2,51	1,59	896	901	784	3,22	3,25	1,08	0	0	0			
2-Метилпропан-1-ол	0	0	0	0,988	0,992	0,632	365	368	320	3,64	3,68	1,22	0	0	0			
Бутан-1-ол	0	0	0	0	0	0	13,2	13,3	11,6	0	0	0	0	0	0			
2-Метилбутан-1-ол	0	0	0	1,29	1,30	0,810	220	221	193	0	0	0	0	0	0			
3-Метилбутан-1-ол	0	0	0	4,61	4,63	2,93	776	781	680	3,45	3,48	1,15	0	0	0			

Компонент	Концентрация в образце, рассчитанная по соответствующему методу, мг/л безводного спирта																	
	Эмульсионный ликер			Вермут			Саке			Слабоалкогольный напиток			Самбука					
	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES			
Ацетальдегид	7,73	7,92	4,75	30,5	30,6	18,6	29,0	28,6	16,8	16,5	16,4	5,74	4,20	4,24	1,60			
Этилацетат	0	0	0	0	0	0	47,0	46,5	27,5	55,9	55,6	19,5	0	0	0			
Ацеталь	0	0	0	0	0	0	8,62	8,52	5,05	6,14	6,11	2,15	0	0	0			
Метанол	9,43	9,66	6,78	17,5	17,6	10,8	18,2	18,1	10,7	25,3	25,1	8,87	2,32	2,34	0,90			
Пропан-1-ол	2,49	2,55	1,71	5,94	5,98	3,61	486	481	282	69,3	68,9	24,0	2,44	2,46	0,93			
2-Метилпропан-1-ол	14,7	15,1	10,3	0	0	0	154	152	89,6	122	122	42,5	0	0	0			
Бутан-1-ол	0	0	0	0	0	0	14,6	14,5	8,52	0	0	0	0	0	0			
2-Метилбутан-1-ол	7,04	7,22	5,56	0	0	0	148	146	85,6	173	172	59,6	0	0	0			
3-Метилбутан-1-ол	96,7	99,2	67,8	0	0	0	564	558	326	507	504	175	0	0	0			

Компонент	Концентрация в образце, рассчитанная по соответствующему методу, мг/л безводного спирта																	
	Водка			Напиток спиртной крепкий <70°>			Ликер крепкий			Ликер десертный (лимон)			Ликер десертный (вишня)					
	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES			
Ацетальдегид	0,531	0,523	0,581	0,497	0,495	0,781	1,16	1,17	0,79	25,1	25,3	8,94	31,5	31,2	10,2			
Этилацетат	0	0	0	25,2	25,1	39,9	0	0	0	0	0	0	31,8	31,5	10,2			
Ацеталь	0	0	0	4,33	4,32	6,90	0	0	0	0	0	0	5,02	4,97	1,62			
Метанол	21,8	21,5	25,4	6,05	6,03	9,6	20,3	20,6	14,5	29,1	29,4	10,4	127	126	41			

Заключение

Сравнение методов анализа алкогольной продукции показало, что модифицированный метод внутреннего стандарта упрощает процедуру и сокращает время выполнения анализа, а также обладает лучшими метрологическими характеристиками за счет исключения ряда источников неопределенности (потери при дистилляции, неопределенности результатов пикнометрического анализа и неопределенности взвешивания при внесении вещества внутреннего стандарта) результатов анализа, таких как погрешность дозирования стандартного образца и пробы (в случае с методом внешнего стандарта), а также погрешность определения крепости анализируемого образца (в обоих официально рекомендуемых методах). Кроме того, использование предлагаемого метода снимает ограничение на минимальный объем анализируемой пробы. Как следствие, разработка соответствующих технических нормативных правовых актов в целях внедрения данного метода в рутинную практику испытательных лабораторий представляет несомненный практический интерес. Важно отметить, что валидацию предложенного метода можно провести на основании уже имеющихся экспериментальных данных лабораторий, выполняющих официальные испытания алкогольной продукции.

Разработанный метод обеспечивает высокую достоверность получаемых данных, характеризуется меньшими финансовыми, временными и трудовыми затратами по сравнению с действующими техническими нормативными правовыми актами ЕАЭС, Китая, Индии, ЕС, США, Великобритании, Мексики. Эти факты обуславливают актуальность его стандартизации в качестве референсного на межгосударственном и международном уровнях.

Проекты повышения эффективности национальных стандартов Китая¹⁰, Индии¹¹, Мексики¹², а также Регламента ЕС, основанные на использовании в качестве внутреннего стандарта этанола, всегда присутствующего в тестируемых алкогольных напитках, размещены в свободном доступе в интернете¹³.

Библиографические ссылки

1. Kelly J, Chapman S, Brereton P, Bertrand A, Guillou C, Wittkowski R. Gas chromatographic determination of volatile congeners in spirit drinks: interlaboratory study. *Journal of AOAC International*. 1999;82(6):1375–1388. DOI: 10.1093/jaoac/82.6.1375.
2. Yilmaztekin M, Cabaroglu T. Confirmatory method for the determination of volatile congeners and methanol in Turkish Raki according to European Union Regulation (EEC) No. 2000R2870: single-laboratory validation. *Journal of AOAC International*. 2011;94(2):611–617. DOI: 10.1093/jaoac/94.2.611.
3. Paolini M, Tonidandel L, Larcher R. Development, validation and application of a fast GC-FID method for the analysis of volatile compounds in spirit drinks and wine. *Food Control*. 2022;136:108873. DOI: 10.1016/j.foodcont.2022.108873.
4. Šorgić S, Sredović Ignjatović I, Antić M, Šaćirović S, Pezo L, Čejčić V, et al. Monitoring of the wines' quality by gas chromatography: HSS-GC/FID method development, validation, verification, for analysis of volatile compounds. *Fermentation*. 2022;8(2):38. DOI: 10.3390/fermentation8020038.
5. Pierce WM, Clark AO, Hurst HE. Determination of ethyl carbamate in distilled alcoholic beverages by gas chromatography with flame ionization or mass spectrometric detection. *Journal of Association of Official Analytical Chemists*. 1988;71(4):781–784. DOI: 10.1093/jaoac/71.4.781.
6. Andersen JET. The standard addition method revisited. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2017;89:21–33. DOI: 10.1016/j.trac.2016.12.013.
7. Charapitsa SV, Sytova SN, Korban AL, Sobolenko LN. Single-laboratory validation of a gas chromatographic method of direct determination of volatile compounds in spirit drinks: need for an improved interlaboratory study. *Journal of AOAC International*. 2019;102(2):669–672. DOI: 10.5740/jaoacint.18-0258.
8. Charapitsa S, Sytova S, Kavalenka A, Sobolenko L, Shauchenka Y, Kostyuk N, et al. The method for direct gas chromatographic determination of acetaldehyde, methanol, and other volatiles using ethanol as a reference substance: application for a wide range of alcoholic beverages. *Food Analytical Methods*. 2021;14(10):2088–2100. DOI: 10.1007/s12161-021-02047-8.
9. Алесковский ВБ. *Физико-химические методы анализа*. Ленинград: Химия; 1988. 373 с.
10. Максимова МИ. *Таблицы для определения объема и содержания этилового спирта в водно-спиртовых растворах*. Москва: ИПК «Издательство стандартов»; 1999. 144 с.
11. Thompson M, Ellison SLR, Wood R. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis. *Pure and Applied Chemistry*. 2002;74(5):835–855. DOI: 10.1351/pac200274050835.
12. International Council for Harmonisation of Technical Requirements for Pharmaceuticals for Human Use. *Validation of analytical procedures: text and methodology. Q2 (R1)*. [S. l.]: ICH; 2005. 22 p.
13. AOAC International. *AOAC guidelines for single laboratory validation of chemical methods for dietary supplements and botanicals*. Arlington: Association of Official Analytical Chemists; 2002. 38 p.

¹⁰GB/T 15038-2006. Analytical methods of wine and fruit wine. Introd. 11.12.2006. Beijing : China Res. Inst. Food and Fermentation Ind., 2003. 82 p. ; GB/T 11858-2008. Vodka. Introd. 01.06.2009. Beijing : China Res. Inst. Food and Fermentation Ind., 2008. 21 p.

¹¹IS 3752-2005. Alcoholic drinks – methods of test. Introd. 01.07.2005. Delhi : Bureau of Indian Standards, 2008. 19 p.

¹²NMX-V-005-NORMEX-2013. Bebidas alcoholicas-determinacion de aldehidos, esterres, metanol y alcoholes superiores-metodos de ensayo (prueba). Introd. 24.03.2014. Mexico : Normex, 2014. 43 p.

¹³Предложения по совершенствованию существующих методов ГХ-ПИД для определения метанола и летучих соединений в алкогольных напитках [Электронный ресурс]. 2022. URL: <https://elab.bsu.by/elib/?i=11> (дата обращения: 24.11.2022).

14. Magnusson B, Örnemark U, editors. *Eurachem guide: the fitness for purpose of analytical methods – a laboratory guide to method validation and related topics*. 2nd edition. [S. l.]: Eurachem; 2014. 70 p.
15. Смагунова АН, Карпукова ОМ. *Статистические методы в аналитической химии*. 2-е издание. Москва: Юрайт; 2022. 364 с.

References

- Kelly J, Chapman S, Brereton P, Bertrand A, Guillou C, Wittkowski R. Gas chromatographic determination of volatile congeners in spirit drinks: interlaboratory study. *Journal of AOAC International*. 1999;82(6):1375–1388. DOI: 10.1093/jaoac/82.6.1375.
- Yilmaztekin M, Cabaroglu T. Confirmatory method for the determination of volatile congeners and methanol in Turkish Raki according to European Union Regulation (EEC) No. 2000R2870: single-laboratory validation. *Journal of AOAC International*. 2011;94(2):611–617. DOI: 10.1093/jaoac/94.2.611.
- Paolini M, Tonidandel L, Lacher R. Development, validation and application of a fast GC-FID method for the analysis of volatile compounds in spirit drinks and wine. *Food Control*. 2022;136:108873. DOI: 10.1016/j.foodcont.2022.108873.
- Šorgić S, Sredović Ignjatović I, Antić M, Šaćirović S, Pezo L, Čejčić V, et al. Monitoring of the wines' quality by gas chromatography: HSS-GC/FID method development, validation, verification, for analysis of volatile compounds. *Fermentation*. 2022;8(2):38. DOI: 10.3390/fermentation8020038.
- Pierce WM, Clark AO, Hurst HE. Determination of ethyl carbamate in distilled alcoholic beverages by gas chromatography with flame ionization or mass spectrometric detection. *Journal of Association of Official Analytical Chemists*. 1988;71(4):781–784. DOI: 10.1093/jaoac/71.4.781.
- Andersen JET. The standard addition method revisited. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2017;89:21–33. DOI: 10.1016/j.trac.2016.12.013.
- Charapitsa SV, Sytova SN, Korban AL, Sobolenko LN. Single-laboratory validation of a gas chromatographic method of direct determination of volatile compounds in spirit drinks: need for an improved interlaboratory study. *Journal of AOAC International*. 2019;102(2):669–672. DOI: 10.5740/jaoacint.18-0258.
- Charapitsa S, Sytova S, Kavalenka A, Sobolenko L, Shauchenka Y, Kostyuk N, et al. The method for direct gas chromatographic determination of acetaldehyde, methanol, and other volatiles using ethanol as a reference substance: application for a wide range of alcoholic beverages. *Food Analytical Methods*. 2021;14(10):2088–2100. DOI: 10.1007/s12161-021-02047-8.
- Aleskovskii VB. *Fiziko-khimicheskie metody analiza* [Physical and chemical methods of analysis]. Leningrad: Khimiya; 1988. 373 p. Russian.
- Maksimova MI. *Tablitsy dlya opredeleniya ob'ema i sodержaniya etilovogo spirta v vodno-spirtovykh rastvorakh* [Tables for determining the volume and content of ethyl alcohol in water-alcohol solutions]. Moscow: IPK «Izdatel'stvo standartov»; 1999. 144 p. Russian.
- Thompson M, Ellison SLR, Wood R. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis. *Pure and Applied Chemistry*. 2002;74(5):835–855. DOI: 10.1351/pac200274050835.
- International Council for Harmonisation of Technical Requirements for Pharmaceuticals for Human Use. *Validation of analytical procedures: text and methodology. Q2 (R1)*. [S. l.]: ICH; 2005. 22 p.
- AOAC International. *AOAC guidelines for single laboratory validation of chemical methods for dietary supplements and botanicals*. Arlington: Association of Official Analytical Chemists; 2002. 38 p.
- Magnusson B, Örnemark U, editors. *Eurachem guide: the fitness for purpose of analytical methods – a laboratory guide to method validation and related topics*. 2nd edition. [S. l.]: Eurachem; 2014. 70 p.
- Smagunova AN, Karpukova OM. *Statisticheskie metody v analiticheskoi khimii* [Statistical methods in analytical chemistry]. 2nd edition. Moscow: Yurait; 2022. 364 p. Russian.

Получена 09.11.2022 / исправлена 14.12.2022 / принята 22.12.2022.
Received 09.11.2022 / revised 14.12.2022 / accepted 22.12.2022.