

Инновационный метод внутреннего стандарта контроля качества алкогольной продукции. Сравнительный анализ

С.В. Черепица*, канд. физ.-мат. наук; **С.Н. Сытова**, канд. физ.-мат. наук; **А.Н. Коваленко**; **Л.Н. Соболенко**; **Е.Д. Шевченко**

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

Н.Н. Костюк, канд. хим. наук; **М.Ф. Заяц**, канд. хим. наук; **В.В. Егоров**, д-р хим. наук, профессор;

С.М. Лещев, д-р хим. наук, профессор

Белорусский государственный университет, г. Минск, Республика Беларусь

С.С. Ветохин, канд. физ.-мат. наук; **Н.И. Заяц**, канд. техн. наук

Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Республика Беларусь

Дата поступления в редакцию 18.08.2021

*svcharapitsa@tut.by

Дата принятия в печать 21.09.2021

© Черепица С.В., Сытова С.Н., Коваленко А.Н., Соболенко Л.Н., Шевченко Е.Д., Костюк Н.Н.,
Заяц М.Ф., Егоров В.В., Лещев С.М., Ветохин С.С., Заяц Н.И., 2021

Реферат

Для обеспечения надлежащего качества и безопасности алкогольной продукции перед поставкой ее потребителям выполняется определение количественного содержания летучих компонентов. Данный контроль выполняют на газовых хроматографах. Количественный расчет значений концентраций выполняют по методу внешнего стандарта и по методу внутреннего стандарта. Метод внешнего стандарта используется в межгосударственных стандартах: ГОСТ 30536–2013, ГОСТ 31684–2012, ГОСТ 33833–2016, ГОСТ 33834–2016, ГОСТ 33408–2015, ГОСТ 31684–2012 и в государственных стандартах ГОСТ Р 52363–2005 и СТБ ГОСТ Р 51698–2001. С целью достижения высокой достоверности получаемых данных при контроле качества и безопасности алкогольной продукции, уменьшения материальных, финансовых и трудовых затрат предложен инновационный метод, заключающийся в использовании этилового спирта, содержащегося в испытуемом образце, в качестве внутреннего стандарта. Эффективность метода продемонстрирована на примере сравнительного анализа результатов определения количественного содержания летучих компонентов в широком спектре алкогольной продукции, выполненного по используемому в настоящее время методу внешнего стандарта и по предложенному методу. Показано, что для валидации метода и последующего его внедрения в практику испытательных лабораторий не требуется каких-либо дополнительных материальных, финансовых или трудовых затрат.

Ключевые слова

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

Цитирование

Черепица С.В., Сытова С.Н., Коваленко А.Н., Соболенко Л.Н., Шевченко Е.Д., Костюк Н.Н., Заяц М.Ф., Егоров В.В., Лещев С.М., Ветохин С.С., Заяц Н.И. (2021). Инновационный метод внутреннего стандарта контроля качества алкогольной продукции. Сравнительный анализ // Пиво и напитки. 2021. № 3. С. 13–18.

Innovative Internal Standard Method Quality Control of Alcohol Products. Comparative analysis

S.V. Charapitsa*, Candidate of Physical and Mathematical Science; **S.N. Sytova**, Candidate of Physical and Mathematical Science;

A.N. Kavalenka; **L.N. Sobolenko**; **Ya.D. Shauchenka**

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

N.N. Kostyuk, Candidate of Chemical Science; **M.F. Zajats**, Candidate of Chemical Science; **V.V. Egorov**, Doctor of Chemical Science, Professor;

S.M. Leschev, Doctor of Chemical Science, Professor

Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus

S.S. Vetokhin, Candidate of Physical and Mathematical Science; **N.I. Zajats**, Candidate of Technical Science

Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

Received: August 18, 2021

*svcharapitsa@tut.by

Accepted: September 21, 2021

© Charapitsa S.V., Sytova S.N., Kavalenka A.N., Sobolenko L.N., Shauchenka Ya.D., Kostyuk N.N.,
Zajats M.F., Egorov V.V., Leschev S.M., Vetokhin S.S., Zajats N.I., 2021

Abstract

To ensure the proper quality and safety of alcoholic beverages, the quantitative content of volatile compounds is determined before delivery to consumers. This control is performed on gas chromatographs. The quantitative calculation of the concentration values is carried by external and internal standard methods. The external standard method is used in standards: GOST 30536–2013, GOST 31684–2012, GOST 33833–2016, GOST 33834–2016, GOST

33408–2015, GOST 31684–2012 and in state standards GOST R 52363–2005 and STB GOST R 51698–2001. In order to achieve high reliability of the data obtained when controlling the quality and safety of alcoholic beverages, and to reduce material, financial and labor costs, an innovative method is proposed. This method is based on using ethyl alcohol, contained in the test sample, as an internal standard. The effectiveness of the method is demonstrated by the example of a comparative analysis of the results of determining the quantitative content of volatile compounds in a wide range of alcoholic beverages, performed according to the currently used external standard method and according to the proposed method. It is shown that for validation the method and its subsequent implementation into the practice of testing laboratories does not require any additional material, financial or labor costs.

Key words

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

Citation

Charapitsa S.V., Sytova S.N., Kavalenka A.N., Sobolenko L.N., Shauchenka Ya.D., Kostyuk N.N., Zayats M.F., Egorov V.V., Leschev S.M., Vetokhin S.S., Zajats N.I. (2021) Innovative Internal Standard Method Quality Control of Alcohol Products. Comparative Analysis // Beer and Beverages = Pivo i Napitki. 2021. No. 3. P. 13–18.

Введение. Количественное определение содержания летучих компонентов в алкогольной продукции в настоящее время выполняют преимущественно методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием. Для количественных расчетов в странах ЕАЭС применяют метод внешнего стандарта [1], в остальных странах — метод внутреннего стандарта [2]. Как правило, в качестве внутреннего стандарта используют изомеры амилового спирта: 2-пентанол или 3-пентанол [2]. Авторами была предложена модификация традиционного метода внутреннего стандарта, а именно использование в качестве внутреннего стандарта этанола — основного компонента алкогольной продукции [3–5]. Основные достоинства метода, основанного на использовании этанола в качестве референсного соединения при газохроматографическом анализе алкогольной и этанолсодержащей продукции, заключаются в его простоте, экспрессности и высокой воспроиз-

водимости. Необходимо отметить, что концентрации летучих компонентов, получаемые по данному методу, имеют размерность мг/л безводного этанола, что соответствует требованиям нормативных документов [1, 2].

Цель данной работы заключалась в сравнительном анализе характеристик метода внешнего стандарта и предложенного метода внутреннего стандарта для анализа широкого круга алкогольных напитков на основании результатов экспериментального исследования образцов алкогольной продукции: виски, бренди, граппы, водки, бурбона, ракии, кальвадоса, саке, спирта этилового ректификованного из пищевого сырья, рома, джина, текилы и зернового дистиллята.

Материалы и методы исследования. Градуировочные растворы. Для установления градуировочных характеристик использовали стандартные образцы ГСО 8405–2003 (МСО 1749:2011) состава растворов токсичных микропримесей в водно-спиртовой смеси (комплект РВ).

Пересчет массовых концентраций летучих компонентов в ГСО из размерности мг/л C^i в размерность мг/л безводного спирта C^{*i} осуществляли по формуле:

$$C^{*i} = (C^i / C_{\text{этанол}}) \cdot 100\%, \quad (1)$$

где C^i — массовая концентрация i -го летучего компонента в градуировочном растворе, мг/л; C^{*i} — массовая концентрация i -го летучего компонента в градуировочном растворе, мг/л безводного спирта; $C_{\text{этанол}}$ — объемная доля этанола в градуировочном растворе, $C_{\text{этанол}} = 40\%$.

Пробоподготовка образцов алкогольной и спиртосодержащей продукции. Определение объемного содержания этанола $C_{\text{этанол}}$ в алкогольных напитках и спирте этиловом ректификованном выполняли в соответствии с ГОСТ 3639 [6]. Результаты определений с погрешностью определения $\pm 0,1\%$ об. представлены в табл. 1.

Условия хроматографического анализа были аналогичны условиям анализа, описанным в [5]. Измерения ГСО и образцов алкогольной продукции выполняли в условиях повторяемости не менее двух раз.

Выполнение градуировки хроматографа. В соответствии с п. 9.2 ГОСТ 30536–2013 [1] «градуировочную характеристику получают, обрабатывая полученные экспериментальные данные методом наименьших квадратов при помощи программного обеспечения».

Установление градуировочных характеристик для обоих методов выполняли методом наименьших квадратов с помощью программного обеспечения MS Excel 2016.

В случае метода внешнего стандарта линейная функция устанавливается как зависимость пар значе-

Таблица 1
Содержание этанола в алкогольных напитках и спирте этиловом ректификованном

| Образец | Содержание этанола, $C_{\text{этанол}}$, %об. |
|----------------------------------|--|
| Водка | 40,0 |
| Джин | 47,0 |
| Зерновой дистиллят | 39,9 |
| Виски | 43,1 |
| Бренди | 40,0 |
| Бурбон | 40,0 |
| Кальвадос | 40,0 |
| Ром | 40,0 |
| Граппа | 40,0 |
| Текила | 37,9 |
| Ракия | 40,0 |
| Саке | 14,5 |
| Спирт этиловый ректифицированный | 95,9 |

ний A^i и C^i и градуировочная прямая имела вид:

$$A^i = b^i \cdot C^i, \quad (2)$$

где A^i – измеренный отклик детектора на i -ый летучий компонент (величина площади под пиком i -го летучего компонента) в градуировочном растворе, мВ·мин; C^i – массовая концентрация i -го летучего компонента в градуировочном растворе, мг/л (%об. в случае метанола); b^i – тангенс угла наклона градуировочной функции по методу внешнего стандарта для i -го летучего компонента, (мг/л)/(мВ·мин), [%об.//(мВ·мин) в случае метанола].

В литературе для градуировочной характеристики для метода внешнего стандарта можно встретить обозначение RF^i (с англ. *Response Factor* – фактор отклика), который соответствует b^i , рассчитанному по методу наименьших квадратов для метода внешнего стандарта [2].

В случае предложенного метода внутреннего стандарта линейная функция устанавливалась как зависимость пар значений $A^i/A_{\text{этанол}}$ и $C^i/\rho_{\text{этанол}}$ и градуировочная прямая имела вид:

$$A^i/A_{\text{этанол}} = b^{*i} \cdot (C^i/\rho_{\text{этанол}}), \quad (3)$$

где $A_{\text{этанол}}$ – измеренный отклик детектора на этанол (величина площади под пиком этанола) в градуировочном растворе, мВ·мин; C^i – массовая концентрация i -го летучего компонента в градуиро-

вочном растворе, мг/л безводного спирта; $\rho_{\text{этанол}}$ – массовая концентрация этанола в градуировочном растворе, мг/л безводного спирта, которая, по определению, равна плотности безводного этанола при 20 °C $\rho_{\text{этанол}} = 789\,270$ мг/л [7]; b^{*i} – тангенс угла наклона градуировочной функции по предложенному методу внутреннего стандарта для i -го летучего компонента.

В литературе для градуировочной характеристики для метода внутреннего стандарта можно встретить обозначение RRF (с англ. *Relative Response Factor* – относительный фактор отклика), который обратно пропорционален коэффициенту b^{*i} , рассчитанному по методу наименьших квадратов для предложенного метода внутреннего стандарта [2].

На основании анализа формул (2) и (3) можно сделать вывод, что валидация (проверка работоспособности) предложенного метода внутреннего стандарта может быть проведена на данных, уже имеющихся в испытательных лабораториях, полученных в результате измерений градуировочных растворов.

Оценку линейности обоих методов выполняли с использованием программного обеспечения MS Excel 2016. Для оценки линейности использовали коэффициент детерминации R^2 . Результаты установления градуировочных характеристик и оценки линейности по методам внешнего и внутреннего стандартов представлены в табл. 2.

Таблица 2

| Летучий компонент | Градуировочные характеристики | | | | |
|-------------------|-------------------------------|---------------|-----------------------------|---|----------|
| | Метод внешнего стандарта | | Метод внутреннего стандарта | | |
| | b (RF) %об. / мВ·мин | (мг/л)/мВ·мин | R^2 | $1/b^{*i}$ ($RRF_{\text{этанол}}$) | R^2 |
| Метанол | 0,00000109 | – | 0,999889 | 1,301 | 0,999964 |
| Ацетальдегид | – | 0,0101 | 0,999521 | 1,526 | 0,999952 |
| Метилацетат | – | 0,0124 | 0,999733 | 1,861 | 0,999818 |
| Этилацетат | – | 0,0078 | 0,999840 | 1,171 | 0,999923 |
| 2-Пропанол | – | 0,0055 | 0,999829 | 0,832 | 0,999945 |
| 1-Пропанол | – | 0,0045 | 0,999697 | 0,672 | 0,999719 |
| Изобутанол | – | 0,0037 | 0,999855 | 0,564 | 0,999997 |
| 1-Бутанол | – | 0,0041 | 0,999378 | 0,610 | 0,999867 |
| Изоамилол | – | 0,0035 | 0,999697 | 0,525 | 0,999967 |

Определение массовых концентраций летучих компонентов в испытуемых образцах алкогольной продукции выполняли в соответствии с п. 10.1 ГОСТ 30536 «Обработка результатов измерений выполняют, используя программное обеспечение входящего в комплект хроматографа персонального компьютера в соответствии с инструкцией по его эксплуатации».

В случае метода внешнего стандарта массовую концентрацию i -го летучего компонента в l -ом испытуемом образце в размерности мг/л рассчитывали по формуле:

$$C^i(l)_{\text{Внешн}} = A^i(l)/b^i, \quad (4)$$

где $C^i(l)_{\text{Внешн}}$ – массовая концентрация i -го летучего компонента в l -ом испытуемом образце, рассчитанная по методу внешнего стандарта, мг/л (%об. в случае метанола); $A^i(l)$ – измеренный отклик детектора на i -ый летучий компонент (величина площади под пиком i -го летучего компонента) в l -ом испытуемом образце, мВ·мин.

Пересчет массовых концентраций летучих компонентов в l -ом испытуемом образце из размерности мг/л $C^i(l)_{\text{Внешн}}$ в размерность мг/л безводного спирта $C^i(l)_{\text{Внутр}}$ осуществляли по формуле (1) по данным об объемной доле этанола в l -ом испытуемом образце из табл. 1.

В случае предложенного метода внутреннего стандарта массовую концентрацию летучего компонента в l -ом испытуемом образце в размерности мг/л безводного спирта напрямую рассчитывали по формуле:

$$\begin{aligned} C^i(l)_{\text{Внутр}} &= \\ &= (\rho_{\text{этанол}}/b^i) \cdot [A^i(l)/A_{\text{этанол}}(l)] = \\ &= RRF_{\text{этанол}} \cdot \rho_{\text{этанол}} \cdot [A^i(l)/A_{\text{этанол}}(l)], \end{aligned} \quad (5)$$

где $C^i(l)_{\text{Внутр}}$ – массовая концентрация i -го летучего компонента в l -ом испытуемом образце, рассчитанная по методу внутреннего стандарта, мг/л безводного спирта; $A_{\text{этанол}}(l)$ – измеренный отклик детектора на этанол (величина площади под пиком этанола) в l -ом испытуемом образце, мВ·мин.

Пересчет массовой концентрации метанола в l -ом испытуемом образце из размерности мг/л без-

Таблица 3

| Массовая концентрация (мг/л безводного спирта) летучих компонентов по методам внешнего и внутреннего стандартов | | | | | | | |
|---|--------------------|--------------------|------|-------------------|--------------------|--------------------|------|
| Летучий компонент | C ^{внешн} | C ^{внутр} | Δ, % | Летучий компонент | C ^{внешн} | C ^{внутр} | Δ, % |
| Водка | | | | | | | |
| Ацетальдегид | 1,02 | 0,994 | -2,4 | Ацетальдегид | 122 | 120 | -1,9 |
| Этилацетат | 0 | 0 | - | Этилацетат | 565 | 555 | -1,8 |
| 2-Пропанол | 0,90 | 0,874 | -2,5 | 2-Пропанол | 5,64 | 5,53 | -2,0 |
| 1-Пропанол | 0 | 0 | - | 1-Пропанол | 342 | 336 | -1,8 |
| Изобутанол | 0 | 0 | - | Изобутанол | 553 | 542 | -1,8 |
| 1-Бутанол | 0 | 0 | - | 1-Бутанол | 167 | 164 | -2,0 |
| Изоамилол | 0 | 0 | - | Изоамилол | 2118 | 2076 | -2,0 |
| Джин | | | | | | | |
| Ацетальдегид | 1,72 | 1,69 | -1,5 | Ацетальдегид | 42,4 | 41,2 | -2,8 |
| Этилацетат | 0 | 0 | - | Этилацетат | 210 | 204 | -2,7 |
| 2-Пропанол | 3,60 | 3,54 | -1,7 | 2-Пропанол | 8,57 | 8,32 | -2,9 |
| 1-Пропанол | 0,408 | 0,402 | -1,6 | 1-Пропанол | 332 | 323 | -2,8 |
| Изобутанол | 0 | 0 | - | Изобутанол | 49,9 | 48,5 | -2,7 |
| 1-Бутанол | 0 | 0 | - | 1-Бутанол | 4,48 | 4,35 | -2,9 |
| Изоамилол | 0 | 0 | - | Изоамилол | 214 | 208 | -2,9 |
| Зерновой дистиллят | | | | | | | |
| Ацетальдегид | 45,4 | 44,2 | -2,6 | Ацетальдегид | 270 | 264 | -2,1 |
| Этилацетат | 110 | 107 | -2,5 | Этилацетат | 361 | 354 | -2,0 |
| 2-Пропанол | 5,12 | 4,98 | -2,7 | 2-Пропанол | 3,00 | 2,94 | -2,2 |
| 1-Пропанол | 336 | 328 | -2,5 | 1-Пропанол | 212 | 208 | -2,0 |
| Изобутанол | 836 | 815 | -2,5 | Изобутанол | 328 | 322 | -2,0 |
| 1-Бутанол | 7,20 | 7,01 | -2,7 | 1-Бутанол | 5,75 | 5,62 | -2,2 |
| Изоамилол | 2783 | 2708 | -2,7 | Изоамилол | 1033 | 1010 | -2,2 |
| Виски | | | | | | | |
| Ацетальдегид | 194 | 191 | -1,6 | Ацетальдегид | 36,9 | 36,3 | -1,5 |
| Этилацетат | 206 | 202 | -1,5 | Этилацетат | 97,0 | 95,7 | -1,4 |
| 2-Пропанол | 3,08 | 3,03 | -1,8 | 2-Пропанол | 6,47 | 6,37 | -1,6 |
| 1-Пропанол | 407 | 401 | -1,5 | 1-Пропанол | 365 | 360 | -1,5 |
| Изобутанол | 581 | 572 | -1,5 | Изобутанол | 528 | 520 | -1,4 |
| 1-Бутанол | 5,38 | 5,29 | -1,7 | 1-Бутанол | 10,1 | 10,0 | -1,6 |
| Изоамилол | 631 | 621 | -1,7 | Изоамилол | 1606 | 1580 | -1,6 |
| Бренди | | | | | | | |
| Ацетальдегид | 321 | 314 | -2,1 | Ацетальдегид | 42,1 | 41,8 | -0,9 |
| Этилацетат | 613 | 600 | -2,0 | Этилацетат | 73,0 | 72,4 | -0,8 |
| 2-Пропанол | 7,47 | 7,30 | -2,3 | 2-Пропанол | 0 | 0 | - |
| 1-Пропанол | 365 | 357 | -2,1 | 1-Пропанол | 639 | 634 | -0,8 |
| Изобутанол | 1408 | 1379 | -2,1 | Изобутанол | 201 | 200 | -0,8 |
| 1-Бутанол | 4,90 | 4,80 | -2,2 | 1-Бутанол | 18,9 | 18,7 | -1,0 |
| Изоамилол | 3269 | 3195 | -2,3 | Изоамилол | 681 | 674 | -1,0 |
| Бурбон | | | | | | | |
| Ацетальдегид | 138 | 134 | -2,4 | Ацетальдегид | 1,26 | 1,23 | -2,4 |
| Этилацетат | 577 | 564 | -2,3 | Этилацетат | 0 | 0 | - |
| 2-Пропанол | 2,99 | 2,92 | -2,6 | 2-Пропанол | 2,08 | 2,03 | -2,6 |
| 1-Пропанол | 186 | 181 | -2,4 | 1-Пропанол | 0,660 | 0,644 | -2,4 |
| Изобутанол | 748 | 730 | -2,4 | Изобутанол | 0 | 0 | - |
| 1-Бутанол | 8,69 | 8,47 | -2,5 | 1-Бутанол | 0 | 0 | - |
| Изоамилол | 3119 | 3039 | -2,6 | Изоамилол | 0 | 0 | - |
| Кальвадос | | | | | | | |
| Ацетальдегид | 122 | 120 | -1,9 | Ацетальдегид | 38,6 | 38,0 | -1,7 |
| Этилацетат | 565 | 555 | -1,8 | Метилацетат | 40,6 | 40,0 | -1,6 |
| 2-Пропанол | 5,64 | 5,53 | -2,0 | Этилацетат | 26,6 | 26,2 | -1,6 |
| 1-Пропанол | 342 | 336 | -1,8 | 2-Пропанол | 2,52 | 2,48 | -1,8 |
| Изобутанол | 553 | 542 | -1,8 | 1-Пропанол | 175 | 172 | -1,7 |
| 1-Бутанол | 167 | 164 | -2,0 | Изобутанол | 169 | 167 | -1,6 |
| Изоамилол | 2118 | 2076 | -2,0 | 1-Бутанол | 2,30 | 2,26 | -1,8 |
| Ракия | | | | | | | |
| Ацетальдегид | 122 | 120 | -1,9 | Изоамилол | 514 | 505 | -1,8 |
| Метилацетат | 40,6 | 40,0 | -1,6 | | | | |
| Этилацетат | 26,6 | 26,2 | -1,6 | | | | |
| 2-Пропанол | 2,52 | 2,48 | -1,8 | | | | |
| 1-Пропанол | 175 | 172 | -1,7 | | | | |
| Изобутанол | 169 | 167 | -1,6 | | | | |
| 1-Бутанол | 2,30 | 2,26 | -1,8 | | | | |
| Изоамилол | 514 | 505 | -1,8 | | | | |

Таблица 4

| Образец | Массовая концентрация метанола (%об. в пересчете на безводный спирт) по методам внешнего и внутреннего стандартов | | |
|--------------------|---|--------------------|--------------|
| | $W^{\text{внешн}}$ | $W^{\text{внутр}}$ | $\Delta, \%$ |
| Водка | 0,00068 | 0,00067 | -2,5 |
| Джин | 0,00043 | 0,00042 | -1,7 |
| Зерновой дистиллят | 0,0112 | 0,0109 | -2,7 |
| Виски | 0,0070 | 0,0069 | -1,7 |
| Бренди | 0,0611 | 0,0597 | -2,2 |
| Бурбон | 0,0147 | 0,0143 | -2,5 |
| Кальвадос | 0,1400 | 0,1373 | -2,0 |
| Ром | 0,0017 | 0,0017 | -2,9 |
| Граппа | 0,0571 | 0,0559 | -2,2 |
| Текила | 0,2224 | 0,2188 | -1,6 |
| Саке | 0,0030 | 0,0030 | -1,0 |
| Спирт этиловый | 0,0016 | 0,0015 | -2,5 |
| Ракия | 0,0208 | 0,0204 | -1,8 |

водного спирта $C^*(l)^{\text{внешн}}$ в размерность %об. в пересчете на безводный спирт $W^*(l)^{\text{внешн}}$ осуществляли по формуле:

$$W^{\text{метанол}}(l)^{\text{внутр}} = \\ = [C^{\text{метанол}}(l)^{\text{внутр}} \cdot \rho_{\text{метанол}}] / 100\%, \quad (6)$$

где $C^{\text{метанол}}(l)^{\text{внутр}}$ — массовая концентрация метанола в l -ом испытуемом образце, рассчитанная по методу внутреннего стандарта, мг/л безводного спирта; $\rho_{\text{метанол}}$ — плотность метанола, $\rho_{\text{метанол}} = 791\,400$ мг/л [8].

Необходимо отметить, что программное обеспечение для управления газовыми хроматографами позволяет проводить расчеты и формировать отчеты анализа по методам как внешнего, так и внутреннего стандартов для одной и той же хроматограммы испытанного образца алкогольной продукции.

Сравнение результатов, полученных по методам внешнего и внутреннего стандартов. Относительную разность между результатами, полученными по обоим методам, рассчитывали по формуле:

$$\Delta(l) = \frac{C^*(l)^{\text{внутр}} - C^*(l)^{\text{внешн}}}{C^*(l)^{\text{внешн}}} \cdot 100\%. \quad (7)$$

В качестве референсного значения массовой концентрации летучего компонента в испытуемом образце в формуле (7) принимали значение, полученное по методу внешнего стандарта.

Результаты эксперимента. Результаты расчета массовой концентрации летучих компонентов (сред-

ние значения, полученные для двух параллельных измерений испытанного образца) по обоим методам представлены в табл. 3, 4.

Заключение. Представленный сравнительный анализ результатов экспериментальных данных испытаний широкого круга алкогольной продукции, полученных по методу внешнего стандарта и по предложенному методу внутреннего стандарта, позволяет сделать следующие выводы:

- относительная разность между результатами, полученными по методу внешнего стандарта и по предложенному методу, не превышает 3,0%;
- разработанный метод позволяет получать результаты в законодательно требуемой размерности (мг/л безводного спирта) без проведения процедуры определения объемного содержания этилового спирта в испытуемом образце;
- высокая достоверность получаемых данных при использовании предложенного метода обусловлена отсутствием влияния на рассчитываемые значения массовых концентраций летучих компонентов объема вводимой пробы, значений деления потока на входе в капиллярную колонку, значений потоков воздуха и водорода в пламенно-ионизационный детектор [3–5]. Рассчитанные значения массовой концентрации летучих компонентов в образце по формуле (5) имеют размерность мг/л безводного спирта, в полном соот-

ветствии с требованиями регулирующих документов на алкогольную продукцию [1, 2];

- разработанный метод может быть валидирован на основании экспериментальных данных, получаемых при испытаниях алкогольной продукции в соответствии с действующими техническими нормативно-правовыми актами, например, ГОСТ 31684–2012, ГОСТ 33833–2016, ГОСТ 33834–2016, ГОСТ 33408–2015, ГОСТ 31684–2012, ГОСТ Р 52363–2005 и ЕС 2870/2000 без привлечения каких-либо дополнительных материальных, финансовых и трудовых затрат.

Высокая эффективность и широкая международная апробация метода с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта могут служить основанием для инициирования в установленном порядке межлабораторных испытаний под патронажем Международной межправительственной организации по виноградарству и виноделию (OIV) с целью его последующего признания в качестве референтного метода для контроля качества и безопасности алкогольной продукции на межгосударственном и на международном уровне.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 30536–2013. Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей. – Введ. 2014-07-01. – М.: Стандартинформ, 2019. – 17 с.

2. OIV-MA-BS-14: R2009. Determination of the principal volatile substances of spirit drinks of viti-vinicultral origin [Электронный ресурс]// International Organization of Vine and Wine (OIV). Compendium of international methods of analysis of spirituous beverages of viti-vinicultral origin. — Режим доступа: <https://www.oiv.int/public/medias/2674/oiv-ma-bs-14.pdf> (дата обращения 03.08.2021).
3. Черепица, С.В. Валидация метода прямого определения количественного содержания летучих компонентов в спиртосодержащей продукции / С.В. Черепица, С.Н. Сытова, В.В. Егоров, [и др.] // Пиво и напитки. — 2019. — № 4. — С. 41–45. — DOI: doi.org/10.24411/2072-9650-2019-10005.
4. Charapitsa, S.V. Interlaboratory study of ethanol usage as an internal standard in direct determination of volatile compounds in alcoholic products / SV. Charapitsa, SN. Sytova, AL. Korban, [et al.] // 42nd World Congress of Vine and Wine, BIO Web of Conferences. — 2019. — Vol. 15. — P. 8. — DOI: doi.org/10.1051/bioconf/20191502030.
5. Charapitsa, S.V. 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 / SV. Charapitsa, SN. Sytova, AN. Kavalenka, [et al.]. // Food Analytical Methods. — 2021. — DOI: doi.org/10.1007/s12161-021-02047-8.
6. ГОСТ 3639–79. Растворы водно-спиртовые. Методы определения концентрации этилового спирта. — Введ. 01.01.82. — М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. — 10 с.
7. Таблицы для определения объема и содержания этилового спирта в водно-спиртовых растворах: В 3 т. Т. 1. — М.: ИПК Издательство стандартов, 1998. — 113 с.
8. Бобылев, В.Н. Физические свойства наиболее известных химических веществ: Справ. пособие / В.Н. Бобылев. — М.: ПХТУ, 2003. — 24 с.
- REFERENCES**
1. GOST 30536–2013. Vodka i spirit jetilovyj. Gazohromatograficheskij metod opredelenija soderzhanija toksichnyh mikroprimesej [State Standard 30536–97. Vodka and ethyl alcohol. Gas chromatographic method for determining the content of toxic trace impurities]. Moscow: Standartinform; 2019. 17 p. (In Russ.)
 2. OIV-MA-BS-14: R2009. Determination of the principal volatile substances of spirit drinks of viti-vinicultral origin. Compendium of international methods of analysis of spirituous beverages of viti-vinicultral origin. [Internet]. [cited 2021 Aug 3]. Available from: <https://www.oiv.int/public/medias/2674/oiv-ma-bs-14.pdf>. (In Eng.)
 3. Cherepitsa SV, Sytova SN, Egorov VV, et al. Validaciya metoda priyamogo opredeleniya kolichestvennogo soderzhanija letuchih komponentov v spirtosoderzhashchej produkciu [Validation of the method of direct determination of the quantitative content of volatile components in alcohol-containing products] Pivo i napitki [Beer and beverages]. 2019;4:41–45. — DOI: doi.org/10.24411/2072-9650-2019-10005. (In Russ.)
 4. Charapitsa SV., Sytova SN., Korban AL., et al. Interlaboratory study of ethanol usage as an internal standard in direct determination of volatile compounds in alcoholic products. 42nd World Congress of Vine and Wine, BIO Web of Conferences. 2019;15:8. DOI: doi.org/10.1051/bioconf/20191502030. (In Eng.)
 5. Charapitsa SV., Sytova SN., Kavalenka AN., 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. DOI: doi.org/10.1007/s12161-021-02047-8 (In Eng.).
 6. GOST 3639–79. Rastvory vodno-spirtovye. Metody opredelenija koncentracii jetilovo-go spirta [State Standard 3639–79. Water-alcohol solutions. Methods for determining the concentration of ethyl alcohol]. Moscow: IPK Publishing House of Standards; 2004. 10 p. (In Russ.)
 7. Tablitsy dlja opredelenija ob'ema i soderzhanija jetilovogo spirta v vodno-spirtovyyh rastvorah [Tables for determining the volume and content of ethyl alcohol in aqueous-alcoholic solutions]. Moscow: IPK Publishing House of Standards; 1998. 113 p. (In Russ.)
 8. Bobylev VN. Fizicheskie svojstva naibolee izvestnyh himicheskikh veshhestv [Physical properties of the most famous chemicals]. Moscow: RHTU; 2003. 24 p. (In Russ.)

Авторы

Черепица Сергей Вячеславович, канд. физ.-мат. наук;
Сытова Светлана Николаевна, канд. физ.-мат. наук;
Коваленко Антон Николаевич;
Соболенко Лидия Николаевна;
Шевченко Евгений Дмитриевич
Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, 220006, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Бобруйская, 11, svcharapitsa@tut.by, s_sytova@mail.ru, anton.kavalenka@gmail.com, lidia.sobolenko@gmail.com, shauchenkayauheni@gmail.com
Костюк Николай Николаевич, канд. хим. наук;
Заяц Михаил Федорович, канд. хим. наук;
Егоров Владимир Владимирович, д-р хим. наук, профессор;
Лещев Сергей Михайлович, д-р хим. наук, профессор
Белорусский государственный университет, 220030, Республика Беларусь, г. Минск, пр. Независимости, 4, nnkostyuk@bsu.by, zayats@bsu.by, egorvv@bsu.by, leschev.sergey54@gmail.com
Ветохин Сергей Сергеевич, канд. физ.-мат. наук, доцент;
Заяц Наталья Ивановна, канд. техн. наук, доцент
Белорусский государственный технологический университет, 220006, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, serega49@mail.ru, zajatsni@mail.ru

Authors

Siarhei V. Charapitsa, Candidate of Physical and Mathematical Science;
Svetlana N. Sytova, Candidate of Physical and Mathematical Science;
Anton N. Kavalenka;
Lidia N. Sobolenko;
Yauheni D. Shauchenka
Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University,
11, Bobruyskaya Str., Minsk, 220006, Republic of Belarus,
svcharapitsa@tut.by, s_sytova@mail.ru, anton.kavalenka@gmail.com, lidia.sobolenko@gmail.com, shauchenkayauheni@gmail.com
Nikolai N. Kostyuk, Candidate of Chemical Science;
Mikhail F. Zayats, Candidate of Chemical Science;
Vladimir V. Egorov, Doctor of Chemical Science, Professor;
Siarhei M. Leschev, Doctor of Chemical Science, Professor
Belarusian State University,
4, Nezavisimosti Avenue, Minsk, 220030, Republic of Belarus,
nnkostyuk@bsu.by, zayats@bsu.by, egorvv@bsu.by, leschev.sergey54@gmail.com
Siarhei S. Vetokhin, Candidate of Physical and Mathematical Science, Associate Professor;
Natalia I. Zajats, Candidate of Technical Science, Associate Professor
Belarusian State Technological University,
13a, Sverdlova Str., Minsk, 220006, Republic of Belarus,
serega49@mail.ru, zajatsni@mail.ru