

УДК 54.062+543.544(33+7.087.9)+543.613.3 Поступила в редакцию 17.05.2021 г.

- <sup>1</sup>С. В. Черепица, кандидат физико-математических наук;  
<sup>1</sup>С. Н. Сытова, кандидат физико-математических наук;  
<sup>1</sup>А. Н. Коваленко; <sup>1,2</sup>Л. Н. Соболенко; <sup>1,2</sup>Е. Д. Шевченко;  
<sup>2</sup>М. Ф. Заяц, кандидат физико-математических наук;  
<sup>2</sup>В. В. Егоров, доктор химических наук, профессор;  
<sup>2</sup>С. М. Лещёв, доктор химических наук, профессор;  
<sup>2</sup>И. В. Мельситова, кандидат химических наук, доцент;  
<sup>2</sup>Н. Н. Костюк, кандидат химических наук;  
<sup>3</sup>С. С. Ветохин, кандидат физико-математических наук, доцент;  
<sup>3</sup>Н. И. Заяц, кандидат технических наук, доцент

<sup>1</sup>*Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета,  
г. Минск, Республика Беларусь*

<sup>2</sup>*Белорусский государственный университет, г. Минск, Республика Беларусь*

<sup>3</sup>*Белорусский государственный технологический университет,  
г. Минск, Республика Беларусь*

## ОРГАНИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА И БЕЗОПАСНОСТИ АЛКОГОЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ

**Аннотация.** Представлен аналитический обзор источников информации, находящихся в открытом доступе, о методах анализа и стандартных образцах, применяемых для анализа алкогольной и спиртосодержащей продукции. Проанализированы недостатки стандартных образцов, применяемых в настоящее время в Республике Беларусь для вышеописанных целей и предложены их решения.

**Ключевые слова:** стандартные образцы, алкогольная продукция, безопасность пищевых продуктов.

- <sup>1</sup>S. V. Charapitsa, Cand. Sc. (Phys.-Math.); <sup>1</sup>S. N. Sytova, Cand. Sc. (Phys.-Math.);  
<sup>1</sup>A. N. Kavalenka; <sup>1,2</sup>L. N. Sobolenko; <sup>1,2</sup>Y. D. Shauchenka, MF Zayats, Cand. Sc. (Chem.);  
<sup>2</sup>V. V. Egorov, Dr. Sc. (Chem.), Full Professor;  
<sup>2</sup>S. M. Leschev, Dr. Sc. (Chem.), Full Professor;  
<sup>2</sup>I. V. Melsitova, Cand. Sc. (Chem.), Associate Professor;  
<sup>2</sup>N. N. Kostyuk, Cand. Sc. (Chem.);  
<sup>3</sup>S. S. Vetokhin, Cand. Sc. (Phys.-Math.), Associate Professor;  
<sup>3</sup>N. I. Zayats, Cand. Sc. (Tech.), Associate Professor

<sup>1</sup>*Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus*

<sup>2</sup>*Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus*

<sup>3</sup>*Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus*

## ORGANIZATION OF PRODUCTION OF REFERENCE MATERIALS FOR QUALITY AND SAFETY CONTROL OF ALCOHOLIC PRODUCTS

**Abstract.** An analytical review of publicly available information sources on methods of analysis and reference materials used for the analysis of alcoholic and ethanol-containing products is presented. The disadvantages of the reference materials currently used in the Republic of Belarus for the above purposes are analyzed and their solutions are proposed.

**Keywords:** reference materials, alcoholic beverages, food safety.

**Введение.** Определение содержания летучих компонентов в алкогольной продукции выполняют преимущественно на газовых хроматографах, оснащенных пламенно-ионизационным детектором. В соответствии с нормативными государственными и межгосударственными стандартами, действующими на территории ЕАЭС, количественное определение характеристических и примесных летучих компонентов в алкогольной и спиртосодержащей продукции проводится методом внешнего стандарта [1–5]. Данный метод анализа основан на использовании растворов для градуировки, в качестве которых могут выступать растворы стандартных образцов (СО) или растворы, приготовленные в лаборатории самостоятельно.

В настоящее время в Республике Беларусь в качестве государственных стандартных образцов (ГСО) используют стандартные образцы производства ГНУ ВНИИПБТ Россельхозакадемии – ГСО состава растворов токсичных микропримесей в этиловом спирте (комплект РС) (Госреестр № 1707–2018, Нацреестр № 8404–2003, МСО № 1748:2011) [6] и ГСО состава растворов токсичных микропримесей в водно-спиртовой смеси (комплект РВ) (Госреестр № 1708–2018, Нацреестр № 8405–2003, МСО № 1749:2011) [7].

**Стандартные образцы производства ВНИИПБТ.** ГСО № 8404–2003 [6] и ГСО № 8405–2003 [7] представляют собой два набора растворов летучих компонентов (комплект «РВ» и комплект «РС») и применяются для анализа водки и спирта этилового соответственно. Каждый набор состоит из трех растворов: РВ-1, РВ-2, РВ-3 и РС-1, РС-2, РС-3 (рис. 1).

ГСО представляют собой водно-этанольные растворы летучих компонентов: ацетальдегида, метилацетата, этилацетата, метанола, 2-пропанола, 1-пропанола, 2-метил-1-пропанола 1-бутанола, 3-метил-1-бутанола. Материал стандартных образцов расфасован по  $15,0 \pm 0,5$  мл в пенициллиновые флаконы



Рис. 1. Внешний вид стандартных образцов производства ВНИИПБТ: набор «РВ»

вместимостью 20 мл, закрытые полиэтиленовыми крышками, которые герметично покрыты парафином. Диапазон концентраций составляет 0,79–790 мг/л для метанола и 0,71–10,0 мг/л для остальных летучих компонентов. Процедура применения СО предполагает многократное использование данных растворов.

В соответствии с СТБ ГОСТ Р 51698-2001 [1] и ГОСТ 30536-2013 [2] данные ГСО должны в обязательном безальтернативном порядке применяться при анализе водки и спирта этилового из пищевого сырья и для коньяков, дистиллятов коньячных и бренди в соответствии с ГОСТ 33408-2015 [3].

Анализ государственных стандартов [1–3] показал, что указанные выше СО не удовлетворяют требованиям этих стандартов. Так, например, в СТБ ГОСТ Р 51698-2001 [1] заявлено определение количественного содержания метанола в водке от 0,79 до 790 мг/л, тогда как верхнее значение количественного содержания метанола в СО – 10,0 мг/л.

Необходимо отметить, что заявленная величина погрешности концентрации летучих компонентов в стандартных образцах летучих компонентов, занесенных в Государственный реестр средств измерений Республики Беларусь, составляет 5 % [6, 7]. В свою очередь, в соответствии с принятыми в странах ЕАЭС аттестованными методами ГОСТ 30536-2013 [2] и СТБ ГОСТ Р 51698-2001 [1] показатели точности измерений величин концентраций летучих компонентов в этиловом спирте в диапазоне 0,5–10,0 мг/л составляют 15 %. Минимальная величина определения, указанная в упомянутых выше стандартах – 0,5 мг/л. При этом исходный спирт, используемый для приготовления данных образцов, содержит в своем составе анализируемые летучие компоненты в значимых количествах. Их количество определяется по ГОСТ 30536-2013 [2].

Таким образом, при приготовлении раствора стандартного образца с концентрациями компонентов в  $C_i(CO) = 1,0$  мг/л будет использован спирт, содержащий примеси с концентрацией  $C_i(\text{Спирт})$  не менее 0,5 мг/л. Допустим, что чистота летучего компонента, вносимого в приготавливаемый раствор  $P_i$ , равна 100 %, а неопределенность объема исходного вещества  $u(V_i)$ , спирта  $u(V_{\text{Спирт}})$  и раствора стандартного образца  $u(V_{CO})$  равны нулю. Тогда при установленной погрешности метода в  $U(C_i(\text{Спирт})) = 15\%$  [1, 2] значение установленной погрешности  $U(C_i(CO))$  будет определяться по формулам

$$C_i(CO) = \frac{C_i(\text{Спирт}) \cdot V_{\text{Спирт}} + P_i \cdot V_i}{V_{CO}}, \quad (1)$$

$$V_{CO} = V_{\text{Спирт}} + V_i, \quad V_{\text{Спирт}} \gg V_i, \quad V_{CO} \approx V_{\text{Спирт}}, \quad (2)$$

$$U(C_i(CO)), \text{ мг/л} = \sqrt{\left( \frac{\partial C_i(CO)}{\partial C_i(\text{Спирт})} \cdot u(C_i(\text{Спирт})) \right)^2 + \left( \frac{\partial C_i(CO)}{\partial V_{\text{Спирт}}} \cdot u(V_{\text{Спирт}}) \right)^2 + \left( \frac{\partial C_i(CO)}{\partial P_i} \cdot u(P_i) \right)^2 + \left( \frac{\partial C_i(CO)}{\partial V_i} \cdot u(V_i) \right)^2 + \left( \frac{\partial C_i(CO)}{\partial V_{CO}} \cdot u(V_{CO}) \right)^2}, \quad (3)$$

$$U(C_i(CO)), \text{ мг/л} = \sqrt{\left(\frac{V_{\text{Спирт}}}{V_{\text{СО}}} \cdot u(C_i(\text{Спирт}))\right)^2 + \left(\frac{C_i(\text{Спирт})}{V_{\text{СО}}} \cdot u(V_{\text{Спирт}})\right)^2 + \left(\frac{V_i}{V_{\text{СО}}} \cdot u(P_i)\right)^2 + \left(\frac{P_i}{V_{\text{СО}}} \cdot u(V_i)\right)^2 + \left(\frac{C_i(CO)}{(V_{\text{СО}})^2} \cdot u(V_{\text{СО}})\right)^2} \quad (4)$$

$$U(C_i(\text{Спирт}))_{\min} = \frac{U(C_i(\text{Спирт})), \% \cdot C_i(\text{Спирт}), \text{ мг/л}}{100 \%} = 0,075 \text{ мг/л}, \quad (5)$$

$$u(V_{\text{спирт}}), u(P_i), u(V_i), u(V_{\text{СО}}) = 0, \quad (6)$$

$$U(C_i(CO))_{\min} = \sqrt{(1 \cdot 0,075)^2 + (0)^2 + (0)^2 + (0)^2 + (0)^2} = 0,075 \text{ мг/л}, \quad (7)$$

$$U(C_i(CO))_{\min}, \% = \frac{U(C_i(\text{Спирт})), \text{ мг/л}}{C_i(CO), \text{ мг/л}} \cdot 100 \% = \frac{0,075 \text{ мг/л}}{1,0 \text{ мг/л}} \cdot 100 \% = 7,5 \% \quad (8)$$

По этой причине при использовании указанных выше методик анализа не представляется возможным приготовить СО со значением установленной погрешности ниже 7,5 %. Однако в описании типа стандартных образцов [6, 7] указаны значения, не превышающие 5 %.

Необходимо отметить, что низкие значения аттестуемых концентраций исследуемых компонентов и их высокая летучесть обуславливают невозможность осуществлять какие бы то ни было процедуры с готовыми СО, включая процедуру разбавления или многократный отбор пробы стандартного образца из контейнера, не искажающие значений аттестованных характеристик. Количественный состав растворов изменяется при повторном вскрытии сосуда за счет летучести, в частности ацетальдегида, метилацетата и этилацетата.

В соответствии с требованиями нормативно-правовых документов по учету и контролю алкогольной продукции, являющейся подакцизным товаром, итоговые концентрации исследуемых летучих компонентов должны быть выражены в мг/л безводного спирта [1–5]. Стандартные образцы производства ВНИИПБТ позволяют получать результаты значения концентраций исследуемых летучих компонентов только в размерности мг/л, поскольку в паспорте на СО значения концентраций имеют размерность мг/л. Пересчет концентраций СО из размерности мг/л в размерность мг/л безводного спирта не представляется возможным, поскольку в таком случае необходимо измерить объемное содержание этанола в СО. Однако выполнить такое измерение невозможно, так как объем поставляемых ГСО [6, 7] составляет 15 мл, а для проведения анализа требуется не менее 250 мл [8].

**Стандартные образцы производства НИИ ЯП БГУ, БГУ и БГТУ.** Для решения указанных выше проблем, связанных с использованием действующих ГСО сотрудниками НИИ ЯП БГУ, БГУ и БГТУ, были разработаны стандартные образцы количественного состава растворов летучих компонентов в водно-этанольной смеси (комплект РВЭ).

Комплект СО «РВЭ» представляет собой набор из 7 индивидуальных стандартных образцов, помещенных в стандартные микровиалы объемом 2 мл, закрытые обжимными крышками. Каждому образцу СО к названию «РВЭ» добавляется один из следующих индексов в зависимости от его сертифицируемых значений: А, В, С, D, 1, 2 или 3. Каждая микровиала с материалом СО имеет наклейку с названием, а также уникальный QR-код, который позволяет идентифицировать отдельно взятую микровиалу с СО. Материал СО расфасован по  $1,5 \pm 0,2$  мл в микровиалы вместимостью 2 мл, закрытые прижимными алюминиевыми крышками с тефлоновыми прокладками (рис. 2).

СО готовы к использованию без предварительной пробоподготовки. Микровиалу с материалом стандартного образца помещают в автоматический дозатор жидкостных проб газового хроматографа. После проведения серии газохроматографических измерений в условиях повторяемости стандартный образец хранению не подлежит.

Подробный алгоритм гравиметрического приготовления и определения характеристик СО описан в Евразийском патенте № 036994 [9].

В соответствии с п. 5.8 ГОСТ 8.315 [10] установление сертифицированных значений массовых концентраций летучих компонентов в стандартных образцах проводится по расчетно-экспериментальной процедуре приготовления в соответствии с требованиями [11–13].

Ввиду того что исходные материалы для приготовления СО «РВЭ» и водно-этанольные растворы летучих компонентов однородны по физической основе специальные исследования однородности СО не предусматриваются.



Рис. 2. Внешний вид стандартных образцов производства НИИ ЯП БГУ, БГУ и БГТУ: набор «РВЭ»

Таблица 1. Компонентный состав и нормированные метрологические характеристики стандартных образцов количественного состава растворов летучих компонентов в водно-этанольной смеси (комплект РВЭ)

Аттестуемая характеристика CO <sub>2</sub> , обозначение единицы измерений	Интервалы допустимых аттестованных значений						
	РВЭ-3	РВЭ-2	РВЭ-1	РВЭ-D	РВЭ-C	РВЭ-B	РВЭ-A
Массовая концентрация уксусного альдегида (ацетальдегида), мг/л (АА)	1,20-2,60	8,7-13,0	17,5-25,0	175,0-225,0	225,0-275,0	400,0-600,0	4000,0-6000,0
	0,48-1,05	3,5-5,0	7,0-10,0	70,0-90,0	90,0-110,0	160,0-240,0	1600,0-2400,0
Массовая концентрация метилового эфира уксусной кислоты (метиляцетата), мг/л (АА)	1,20-2,60	8,7-13,0	17,5-25,0	175,0-225,0	225,0-275,0	400,0-600,0	4000,0-6000,0
	0,48-1,05	3,5-5,0	7,0-10,0	70,0-90,0	90,0-110,0	160,0-240,0	1600,0-2400,0
Массовая концентрация этилового эфира уксусной кислоты (этилацетата), мг/л (АА)	1,20-2,60	8,7-13,0	17,5-25,0	175,0-225,0	225,0-275,0	400,0-600,0	4000,0-6000,0
	0,48-1,05	3,5-5,0	7,0-10,0	70,0-90,0	90,0-110,0	160,0-240,0	1600,0-2400,0
Массовая концентрация и объемная доля метилового спирта (метанола), мг/л (АА)	5,00-15,00	25,0-35,0	50,0-90,0	190,0-250,0	250,0-290,0	400,0-600,0	4000,0-6000,0
	2,00-6,00	10,0-14,0	20,0-36,0	76,0-100,0	100,0-116,0	160,0-240,0	1600,0-2400,0
	0,0006-0,00190	0,0032-0,0044	0,0063-0,0114	0,0240-0,0320	0,0320-0,0370	0,0500-0,0750	0,500-0,750
	0,00025-0,00075	0,0013-0,0018	0,0025-0,0045	0,0100-0,0130	0,0130-0,0150	0,0200-0,0300	0,200-0,300
Массовая концентрация изопропилового спирта (2-пропанола), мг/л (АА)	1,20-2,60	8,7-13,0	17,5-25,0	175,0-225,0	225,0-275,0	400,0-600,0	4000,0-6000,0
	0,48-1,05	3,5-5,0	7,0-10,0	70,0-90,0	90,0-110,0	160,0-240,0	1600,0-2400,0
Массовая концентрация пропилового спирта (1-пропанола), мг/л (АА)	1,20-2,60	8,7-13,0	17,5-25,0	175,0-225,0	225,0-275,0	400,0-600,0	4000,0-6000,0
	0,48-1,05	3,5-5,0	7,0-10,0	70,0-90,0	90,0-110,0	160,0-240,0	1600,0-2400,0

Окончание табл.

Аттестуемая характеристика CO, обозначение единицы измерений	Интервалы допустимых аттестованных значений						
	РВЭ-3	РВЭ-2	РВЭ-1	РВЭ-D	РВЭ-C	РВЭ-B	РВЭ-A
Массовая концентрация изобутило- вого спирта (2-метил-1-пропанола), мг/л (АА)	1,20–2,60	8,7–13,0	17,5–25,0	175,0–225,0	225,0–275,0	400,0–600,0	400,0–600,0
	0,48–1,05	3,5–5,0	7,0–10,0	70,0–90,0	90,0–110,0	160,0–240,0	160,0–240,0
Массовая концентрация бутилового спирта (1-бутанола), мг/л (АА)	1,20–2,60	8,7–13,0	17,5–25,0	175,0–225,0	225,0–275,0	400,0–600,0	400,0–600,0
	0,48–1,05	3,5–5,0	7,0–10,0	70,0–90,0	90,0–110,0	160,0–240,0	160,0–240,0
Массовая концентрация изоамилового спирта (3-метил-1-бутанола), мг/л (АА)	1,20–2,60	8,7–13,0	17,5–25,0	175,0–225,0	225,0–275,0	400,0–600,0	400,0–600,0
	0,48–1,05	3,5–5,0	7,0–10,0	70,0–90,0	90,0–110,0	160,0–240,0	160,0–240,0

Примечание. Граница интервала относительной погрешности аттестованных значений стандартных образцов при доверительной вероятности  $P = 0,95$  не превышает 4,5 % для образцов РВЭ-3 и 3,0 % для остальных образцов.

В соответствии с требованиями ГОСТ ISO Guide 35 [14], ГОСТ 8.315 [10] и рекомендациями МИ 1952 [15] для СО «РВЭ» исследовалась стабильность СО в течение 6 месяцев. Эксперимент подтвердил, что изготовленные СО «РВЭ» стабильны в пределах приписанной неопределенности в течение всего периода исследований. За время испытаний (6 мес.) значение погрешности нестабильности не вышло за 2/3 границ допускаемой абсолютной погрешности (расширенной неопределенности).

Компонентный состав и нормированные метрологические характеристики СО приведены в таблице.

**Выводы.** Анализ находящихся в открытом доступе источников информации о методах анализа и стандартных образцах, применяемых для анализа алкогольной и спиртосодержащей продукции, показал, что в настоящее время стандартные образцы, которые удовлетворяли бы требованиям нормативной документации для оценки качества алкогольной продукции, в Республике Беларусь отсутствуют. Научное обоснование метрологических характеристик ГСО № 8404-2003 [6] и ГСО № 8405-2003 [7] отсутствует. Сотрудниками НИИ ЯП БГУ, БГУ и БГТУ предложен алгоритм производства стандартных образцов «РВЭ» с научнообоснованными метрологическими характеристиками.

#### Список использованных источников

1. Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей : СТБ ГОСТ Р 51698-2001. – Введ. 01.11.2002. – Минск : Госстандарт: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2006. – 21 с.
2. Водка и спирт этиловый. Газохроматографический метод определения содержания токсичных микропримесей : ГОСТ 30536-2013. – Введ. 01.07.2014. – М. : Стандартинформ, 2014. – 16 с.
3. Коньяки, дистилляты коньячные, бренди. Определение содержания альдегидов, эфиров и спиртов методом газовой хроматографии : ГОСТ 33408-2015. – Введ. 01.08.2016. – М. : Стандартинформ, 2016. – 20 с.
4. Напитки спиртные. Газохроматографический метод определения объемной доли метилового спирта : ГОСТ 33833-2016. – Введ. 01.01.2018. – М. : Стандартинформ, 2016. – 16 с.
5. Продукция винодельческая и сырье для ее производства. Газохроматографический метод определения массовой концентрации летучих компонентов : ГОСТ 33834-2016. – Введ. 01.04.2018. – М. : Стандартинформ, 2016. – 16 с.
6. Описание типа стандартного образца ГСО 8404-2003 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://media.belgim.by/gso/793.pdf>. – Дата доступа: 28.04.2021.
7. Описание типа стандартного образца ГСО 8405-2003 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://media.belgim.by/gso/792.pdf>. – Дата доступа: 28.04.2021.
8. Растворы водно-спиртовые. Методы определения концентрации этилового спирта : ГОСТ 3639-79. – Введ. 01.01.1982. – М. : Издательство стандартов, 1994. – 16 с.
9. Способ определения газохроматографическим методом концентрации летучих примесей в этанолсодержащей жидкости : пат. ЕА № 036994 / С. В. Черепица, С. Н. Сытова, В. В. Егоров, С. С. Ветохин, Н. И. Заяц, А. Л. Корбан, Л. Н. Соболенко ; дата публ.: 22.01.2021.
10. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения : ГОСТ 8.315-2019. – Введ. 01.03.2021. – М. : Стандартинформ, 2019. – 40 с.

11. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях / пер. Р. Л. Кадиса, Г. Р. Нежиховского, В. Б. Сими́на ; под ред. Л. А. Конопелько. – СПб. : ГП ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 2002. – 149 с.

12. Технический отчет № 1/2007. Пересмотр неопределенности измерения: альтернативные подходы по оцениванию неопределенности (на англ. языке). – EUROLAB, 2007. – 62 с. ([www.eurolab.org](http://www.eurolab.org)).

13. Руководство по выражению неопределенности измерения / пер. с англ.; под науч. ред. В. А. Слава. – СПб. : ГП ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 1999. – 134 с.

14. Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации) : ГОСТ ISO Guide 35–2015. – Введ. 01.06.2017. – М. : Стандартинформ, 2017. – 40 с.

15. Стабильность стандартных образцов состава веществ и материалов. Методика оценки МИ 1952-88. – Введ. 27.10.1988. – Екатеринбург, 1996. – 22 с.