

## **О валидации модернизированного метода внутреннего стандарта для определения количественного содержания летучих компонентов и метанола в алкогольной продукции**

### **Введение**

Контроль качества и безопасности алкогольной и спиртосодержащей продукции во всем мире ведется на государственном уровне. Один из важнейших показателей, за которым осуществляется строгий надзор – наличие в ней летучих соединений и метилового спирта, самого токсичного компонента. Анализ действующих стандартов по определению их количественного содержания в таких странах и организациях, как Китайская Народная Республика [1], Республика Индия [2], Европейский Союз [3], Международная межправительственная организация виноградарства и виноделия (МОВВ) [4] показал, что их нормы гармонизированы с регламентом Еврокомиссии ЕС2870/2000 [3]. Данный документ был принят на основе результатов межлабораторных испытаний, выполненных в 1999 г. при финансовой поддержке Еврокомиссии [5], доказавших эффективность метода внутреннего стандарта и предписывающий его неукоснительное соблюдение.

В Российской Федерации и в Республике Беларусь в этой сфере действует более 14 государственных и межгосударственных стандартов, представленных в таблице 1, что создает определенные сложности как для производителей алкогольной и спиртосодержащей продукции, так и для контролирующих органов.

Важно отметить, что во всех государственных и межгосударственных регламентах по контролю качества и безопасности алкогольной продукции, в том числе, в техническом регламенте Евразийского экономического союза ТР ТС 047/2018 «О безопасности алкогольной продукции» [6] и в регламенте Еврокомиссии №110/2008 [7] максимально допустимые значения летучих компонентов представлены в размерности мг на литр безводного спирта (Absolute Alcohol – АА). В ТР ТС 047/2018 для метилового спирта, в отдельных случаях, в объемных процентах в пересчете на безводный спирт. Если в стандартах ЕАЭС расчет выполняется методом внешнего стандарта (абсолютной градуировки), то в регламенте ЕС2870/2000 – внутреннего стандарта. Первый предъявляет высокие требования к стабильности работы газового хроматографа, а второй, позволяет снизить требования к стабильности работы измерительного оборудования, но предполагает ручную процедуру количественного внесения вещества внутреннего стандарта в испытуемый образец.

## **Инновационное решение**

Для обеспечения единообразия, достижения высокой достоверности получаемых данных, устранения ручной процедуры количественного внесения вещества внутреннего стандарта в испытуемый образец в качестве внутреннего стандарта предложено использовать этиловый спирт, всегда присутствующий во всех видах алкогольной и спиртосодержащей продукции. Научная новизна метода и его эффективность подтверждены результатами теоретических и экспериментальных исследований, полученных в многочисленных лабораторных испытаниях на широком спектре алкогольной и спиртосодержащей продукции. Работы проводились в соответствии с рекомендациями Международного союза теоретической и прикладной химии (IUPAC) [8] и руководством Ассоциации официальных химиков-аналитиков (АОАС) [9]. Данные межлабораторных испытаний с участием 9 лабораторий из Беларуси, России, Чехии и Турции [10] подтвердили прогнозные показатели о том, что основные метрологические характеристики предложенного метода, его воспроизводимость и правильность превосходят аналогичные характеристики регламента Еврокомиссии ЕС 2870/2000.

Важно отметить, что предложенный метод позволяет получать измеренные величины количественного содержания летучих компонентов в алкогольной продукции непосредственно в требуемой размерности мг на литр безводного этанола. Дополнительных измерений плотности исследуемого образца и определения объемного содержания этилового спирта (крепости) не требуется. Как следствие, можно представлять на испытание образцы объемом менее 2 мл. Отсутствие необходимости в выполнении измерений крепости образца снимает ограничения на его минимальный объем в 200 мл, что в свою очередь открывает реальную возможность изготавливать стандартные образцы летучих компонентов, которые можно использовать для оценки правильности измерений при контроле качества и безопасности алкогольной продукции.

Таблица 1. Диапазоны измерений массовых концентраций и объемных долей исследуемых летучих компонентов и метилового спирта в алкогольной продукции.

Летучий компонент	Диапазон массовой концентрации, мг/л														Диапазон массовой концентрации, мг/л безводного спирта	
	ГОСТ 31684-2012	ГОСТ 30536-97	ГОСТ 30536-2013	ГОСТ 32039-2013	СТБ ГОСТ Р 51698-2001	ГОСТ 33834-2016	ГОСТ Р 57893-2017	ГОСТ Р 51999-2002	ГОСТ Р 55878-2013	ГОСТ 33408-2015	ГОСТ Р 52363-2005	ГОСТ 34675-2020	ГОСТ 33833-2016	ГОСТ 31811-2012	Регламент (ЕС) № 110/2008	ТР ЕАЭС 047/2018
Ацетальдегид	0,5–600	0,5–1000	0,5–10	0,5–12	0,5–1000	0,5–2000	0,5–60	0,7–18	0,8–1000	5–500	7,8–780	10–400			50–2250	4–800.
Метилацетат		0,5–1000	0,5–10	0,5–12	0,5–1000				0,8–1000	0,4–40					13–2250	10–2700
Этилацетат	0,5–800	0,5–1000	0,5–10	0,5–12	0,5–1000	0,5–2000	0,5–60	0,7–18	0,8–1000	12–1200	27–2700	30–1200			13–2250	10–2700
Пропан–2–ол	0,5–5000		0,5–10	0,5–12	0,5–1000	0,5–2000	0,5–60	0,7–18	0,8–1000	8–800	7,9–790				50–2250	4–6000
Пропан–1–ол	0,5–5000	0,5–1000	0,5–10	0,5–12	0,5–1000	0,5–2000	0,5–60	0,7–18	0,8–1000	2–100	8–800	40–1600			50–2250	4–6000
Изобутанол	0,5–5000	0,5–1000	0,5–10	0,5–12	0,5–1000	0,5–2000	0,5–60	0,7–18	0,8–1000	4–400	8–800	30–1200			50–2250	4–6000
Бутан–1–ол	0,5–5000	0,5–1000	0,5–10	0,5–12	0,5–1000	0,5–2000	0,5–60	0,7–18	0,8–1000	8–800	8,1–810				50–2250	4–6000
Изоамилол	0,5–5000	0,5–1000	0,5–10	0,5–12	0,5–1000	0,5–2000	0,5–500	–	0,8–1000	4–400	8,1–810	60–2400			50–2250	4–6000
Метанол						0,5–2000	0,5–60	3,5–90				30–2400			50–15000	60–3500
Кроновый альдегид				0,5–12												
Диапазон объемной доли, %																
Метанол	0,0001–0,2	0,0001–0,1	0,0001–0,05	0,0001–0,05	0,001–0,1				0,001–0,1	0,0001–0,2	0,006–0,6	0,0025–0,1	0,003–0,12			0,02–0,13
Кроновый альдегид														0,1–0,4		

Для реализации предложенного модифицированного метода внутреннего стандарта в испытательной лаборатории, выполняющей определение количественного содержания летучих компонентов в алкогольной продукции на газовых хроматографах с пламенно-ионизационным детектором в соответствии с действующими стандартами, не требуется каких-либо дополнительных финансовых, материальных и трудовых затрат. Построение калибровочной характеристики прибора, заключающееся в нахождении численных значений относительных коэффициентов отклика детектора на исследуемый летучий компонент относительно отклика на этанол, можно рассчитать на основании данных измеренных хроматограмм использованных калибровочных смесей при определении калибровочной характеристики прибора по методу внешнего стандарта или по традиционному методу внутреннего стандарта. Расчет величин количественного содержания исследуемых компонентов в испытуемом образце алкогольной продукции выполняется по методу модифицированного внутреннего стандарта, в качестве которого в данном случае используется этиловый спирт, непосредственно присутствующий в образце [11].

Простота реализации метода в совокупности со значимой экономической эффективностью и высокой достоверностью получаемых данных инициировали проведение межлабораторных испытаний метода в 41 лаборатории таможенной лаборатории Евросоюза. На основании положительных результатов выполненных испытаний метод определения количественного содержания летучих денатурирующих добавок в этиловом спирте с использованием в качестве внутреннего стандарта этилового спирта, непосредственно присутствующего в испытуемом образце, принят в качестве официального стандарта IIIADe 453:2021 | CLEN Method [12] для таможенных лабораторий Евросоюза.

Для оценки метрологических характеристик метода, таких как повторяемость, промежуточная прецизионность и расширенная неопределенность, были выполнены экспериментальные исследования на широком круге наиболее распространенных алкогольных продуктах с объемным содержанием этанола в диапазоне от 8,5% до 96,0%. В ходе эксперимента определялось количественное содержание основных летучих компонентов (ацетальдегид, метанол, метилацетат, этилацетат, 2-пропанол, 1-пропанол, изобутанол, 1-бутанол и изоамилол), прописанных в регламентах ТР ТС 047/2018 [6] и №110/2008 [7]. Полученные результаты экспериментальных исследований приведены в таблице 2. Относительная разница между полученными значениями концентраций ( $\Delta$ , %), измеренными в соответствии с регламентом ЕС 2870/2000 по официальному методу внутреннего стандарта и в соответствии с предлагаемым модифицированным способом, не превышает 1,5%

Таблица 2. Количественное содержание ацетальдегидов, эфиров, метанола и высших спиртов (выделены зеленым, синим, красным и розовы цветом, соответственно) в 27 алкогольных напитках, измеренное по модифицированному методу внутреннего стандарта и по традиционному методу внутреннего стандарта.

Результат для	 40 %	 40 %	 43 %	 40 %	 40 %	 40 %	 40 %	 47 %	 45 %
	<b>Ром</b>	<b>Виски</b>	<b>Бурбон</b>	<b>Зерновой спирт</b>	<b>Бренди</b>	<b>Граппа</b>	<b>Кальвадос</b>	<b>Джин</b>	<b>Сливовице</b>
Метод EC2870/2000, мг/л АА	48.1 / 145 / 1043 / 22.2	162 / 589 / 6693 / 132	150 / 645 / 5546 / 88.4	44.0 / 84.7 / 4662 / 110	143 / 396 / 4801 / 297	191 / 289 / 2113 / 414	182 / 583 / 3690 / 910	1.70 / 0 / 1.54 / 4.16	210 / 907 / 6255 / 10546
Предложенный метод, мг/л АА	48.4 / 146 / 1051 / 22.3	160 / 584 / 6635 / 130	151 / 649 / 5580 / 88.9	44.4 / 85.4 / 4703 / 111	142 / 396 / 4794 / 297	190 / 288 / 2100 / 412	182 / 585 / 3702 / 913	1.72 / 0 / 1.55 / 4.19	211 / 912 / 6288 / 10603
Δ, %	0.7 / 0.7 / 0.7 / 0.7	-0.9 / -0.9 / -0.9 / -0.9	0.6 / 0.6 / 0.6 / 0.6	0.9 / 0.9 / 0.9 / 0.9	-0.2 / -0.2 / -0.2 / -0.2	-0.6 / -0.6 / -0.6 / -0.6	0.3 / 0.3 / 0.3 / 0.3	0.8 / - / 0.9 / 0.9	0.5 / 0.5 / 0.5 / 0.5
Результат для	 38 %	 14.5 %	 38 %	 15 %	 18 %	 8.5 %	 70 %	 27.5 %	 40 %
	<b>Цикодия</b>	<b>Саке</b>	<b>Текила</b>	<b>Вермут</b>	<b>Наливка</b>	<b>Пряное вино</b>	<b>Пищевой спирт</b>	<b>Коктейль</b>	<b>Водка</b>
Метод EC2870/2000, мг/л АА	356 / 266 / 2297 / 755	37.6 / 47.0 / 1367 / 18.2	34.8 / 126 / 2895 / 1456	30.5 / 0 / 5.94 / 17.5	47.4 / 74.4 / 10.3 / 168	22.7 / 55.9 / 871 / 25.3	4.83 / 25.2 / 0 / 6.05	61.9 / 84.0 / 728 / 77.3	0.504 / 0 / 0 / 21.8
Предложенный метод, мг/л АА	359 / 268 / 2316 / 761	37.2 / 46.5 / 1352 / 18.1	34.9 / 127 / 2904 / 1460	30.6 / 0 / 5.98 / 17.6	47.8 / 75.1 / 10.4 / 169	22.5 / 55.6 / 866 / 25.1	4.81 / 25.1 / 0 / 6.03	61.1 / 83.0 / 719 / 76.3	0.50 / 0 / 0 / 21.7
Δ, %	0.9 / 0.8 / 0.9 / 0.9	-1.1 / -1.1 / -1.1 / -1.1	0.4 / 0.3 / 0.3 / 0.3	0.6 / - / 0.6 / 0.6	0.9 / 0.9 / 0.9 / 0.9	-0.6 / -0.5 / -0.6 / -0.6	-0.4 / -0.4 / - / 0.4	-1.3 / -1.2 / -1.2 / -1.2	-0.7 / - / - / -0.7
Результат для	 38 %	 17 %	 35 %	 25 %	 16 %	 16.5 %	 35 %	 40 %	 56 %
	<b>Ликеры</b>							<b>Раки</b>	<b>Байцзю</b>
Метод EC2870/2000, мг/л АА	4.20 / 0 / 2.44 / 2.32	6.89 / 0 / 125 / 9.75	38.1 / 13.5 / 9.39 / 19.5	25.1 / 0 / 0 / 29.1	18.4 / 266 / 0 / 9.77	36.6 / 31.8 / 0 / 127	1.12 / 0 / 0 / 20.5	92.2 / 1334 / 6165 / 11862	63.9 / 1072 / 2114 / 115
Предложенный метод, мг/л АА	4.24 / 0 / 2.46 / 2.34	6.94 / 0 / 125 / 9.81	38.2 / 13.5 / 9.43 / 19.6	25.3 / 0 / 0 / 29.4	18.5 / 267 / 0 / 9.82	36.2 / 31.5 / 0 / 126	1.13 / 0 / 0 / 20.7	91.6 / 1325 / 6217 / 11791	64.3 / 1079 / 2128 / 116
Δ, %	0.8 / - / 0.8 / 0.8	0.8 / - / 0.7 / 0.7	0.4 / 0.4 / 0.4 / 0.4	0.8 / - / - / 0.8	0.5 / 0.6 / - / 0.5	-1.0 / -1.1 / - / -1.1	0.6 / - / - / 0.6	0.6 / 0.7 / 0.6 / 0.6	0.6 / 0.6 / 0.6 / 0.6

Высокая достоверность полученных данных в совокупности с сокращением финансовых, временных и трудовых затрат по сравнению с действующими государственными, межгосударственными и международными нормами в разных странах стали главными факторами для продвижения разработки на международные рынки. В частности, подготовлены проекты повышения эффективности национальных стандартов Китайской Народной Республики GB/T 11858 [13], государственного стандарта Республики Индия IS 3752:2005 [14], Регламента Еврокомиссии EC2870/2000 [15].

На 66-ой сессии под-комиссии «Методы анализа» Генассамблеи Международной межправительственной организации виноградарства и виноделия (МОВВ - OIV) 27 сентября 2023 года принято решение включить проект СИ-SCMA 2023-09 06 (Method for determination of volatile compounds in spirituous beverages of vitivincultural origin using contained ethanol as a reference substance) в план МОВВ разработки международного стандарта на основе предложенного метода.

## **Возможности валидации модифицированного метода внутреннего стандарта**

В соответствии с п. п. 7.2.1.4 и 7.1.2.5 международного стандарта ISO/IEC 17025 «Когда заказчик не определяет метод, который необходимо применять, лаборатория должна выбрать подходящий метод самостоятельно и проинформировать об этом заказчика. Рекомендуется использовать методы, опубликованные в международных, региональных или национальных стандартах, либо рекомендованные авторитетными техническими организациями, либо описанные в соответствующих научных статьях или журналах, либо установленные изготовителем оборудования. Также могут применяться методы, разработанные лабораторией или модифицированные. До внедрения методов в работу лаборатория должна подтвердить, что она может надлежащим образом применять выбранные методы, обеспечивая требуемое исполнение» [16].

Для реализации предложенного модифицированного метода внутреннего стандарта в испытательной лаборатории, выполняющей определение количественного содержания летучих компонентов в алкогольной продукции на газовых хроматографах с пламенно-ионизационным детектором в соответствии с действующими стандартами, не требуется каких-либо дополнительных финансовых, материальных и трудовых затрат. Построение калибровочной характеристики прибора, заключающееся в нахождении численных значений относительных коэффициентов отклика детектора на исследуемый летучий компонент относительно отклика на этанол, можно рассчитать на основании данных измеренных хроматограмм использованных калибровочных растворов при определении калибровочной характеристики прибора по методу внешнего стандарта или по традиционному методу внутреннего стандарта. Расчет величин количественного содержания исследуемых компонентов в испытуемом образце алкогольной продукции выполняется по методу модифицированного внутреннего стандарта, в качестве которого в данном случае используется этиловый спирт, непосредственно присутствующий в образце.

Рассмотрим реализацию и валидацию метода в производственных лабораториях спиртовых, ликероводочных заводов и в испытательных лабораториях центров гигиены и эпидемиологии, выполняющих определение количественного содержания летучих компонентов и метанола в спирте этиловом из пищевого сырья и в водке в соответствии с межгосударственным стандартом ГОСТ 30536-2013 [17] и в соответствии с государственным стандартом СТБ ГОСТ Р 51698-2001 [18]. В обоих стандартах калибровку газового хроматографа указано выполнять с использованием наборов стандартных образцов (СО) ГСО 8404-2003 (МСО 1748:2011) [19] и ГСО 8405-2003 (МСО 1749:2011) [20]. Примеры таблиц с указанием количественного содержания летучих компонентов в стандартных образцах ГСО 8404-2003 и ГСО 8405-2003 приведены в таблицах 3 и 4, соответственно.

Таблица 3. Нормированные метрологические характеристики стандартного образца ГСО 8404-2003.

Аттестованная характеристика СО, обозначение единицы физической величины	Аттестованное значение СО		
	РС-1	РС-2	РС-3
Массовая концентрация уксусного альдегида (ацетальдегида), мг/дм <sup>3</sup>	9,4	4,9	1,02
Массовая концентрация метилового эфира уксусной кислоты (метилацетата), мг/дм <sup>3</sup>	9,2	4,6	0,92
Массовая концентрация этилового эфира уксусной кислоты (этилацетата), мг/дм <sup>3</sup>	9,0	4,5	0,90
Объёмная доля метилового спирта (метанола), %	0,0105	0,0054	0,0013
Массовая концентрация изопропилового спирта (2-пропанола), мг/дм <sup>3</sup>	8,4	4,6	1,14
Массовая концентрация пропилового спирта (1-пропанола), мг/дм <sup>3</sup>	8,0	4,0	0,80
Массовая концентрация изобутилового спирта (2-метил-1-пропанола), мг/дм <sup>3</sup>	8,0	4,0	0,80
Массовая концентрация бутилового спирта (1-бутанола), мг/дм <sup>3</sup>	8,1	4,0	0,81
Массовая концентрация изоамилового спирта (3-метил-1-бутанола), мг/дм <sup>3</sup>	8,1	4,0	0,81

Таблица 4. Нормированные метрологические характеристики стандартного образца ГСО 8405-2003.

Аттестованная характеристика СО, обозначение единицы физической величины	Аттестованное значение СО		
	РВ-1	РВ-2	РВ-3
Массовая концентрация уксусного альдегида (ацетальдегида), мг/дм <sup>3</sup>	9,7	4,9	1,02
Массовая концентрация метилового эфира уксусной кислоты (метилацетата), мг/дм <sup>3</sup>	9,2	4,6	0,92
Массовая концентрация этилового эфира уксусной кислоты (этилацетата), мг/дм <sup>3</sup>	9,0	4,5	0,90
Объёмная доля метилового спирта (метанола), %	0,0105	0,0054	0,0013
Массовая концентрация изопропилового спирта (2-пропанола), мг/дм <sup>3</sup>	8,4	4,4	1,14
Массовая концентрация пропилового спирта (1-пропанола), мг/дм <sup>3</sup>	8,0	4,0	0,80
Массовая концентрация изобутилового спирта (2-метил-1-пропанола), мг/дм <sup>3</sup>	8,0	4,0	0,80
Массовая концентрация бутилового спирта (1-бутанола), мг/дм <sup>3</sup>	8,1	4,0	0,81
Массовая концентрация изоамилового спирта (3-метил-1-бутанола), мг/дм <sup>3</sup>	8,1	4,0	0,81

В предположении, что в водно-этанольных растворах стандартных образцов ГСО 8404-2023 и ГСО 8405-2003 объемная доля этилового спирта составляет 96% и 40%, соответственно, количественное содержание летучих компонентов, выраженное в размерности мг на литр безводного этанола (мг/л АА), будет иметь значения, представленные в таблицах 5 и 6.

Таблица 5. Нормированные метрологические характеристики стандартного образца ГСО 8404-2003, представленные в пересчете на безводный этанол.

Компонент	Аттестованное значение массовой концентрации летучего компонента, мг/л АА		
	РС-1	РС-2	РС-3
Уксусный альдегида (ацетальдегид)	9,79	5,10	1,06
Метилловый эфир уксусной кислоты (метилацетат)	9,58	4,79	0,96
Этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат)	9,38	4,69	0,94
Метилловый спирт (метанол)	86,63	44,55	10,73
Изопропиловый спирт (2-пропанол)	8,75	4,58	1,19
Этиловый спирт (этанол)	789270	789270	789270
Пропиловый спирт (1-пропанола)	8,33	4,17	0,83
Изобутиловый спирт (2-метил-1-пропанол)	8,33	4,17	0,83
Бутиловый спирт (1-бутанол)	8,44	4,17	0,84
Изоамиловый спирт (3-метил-1-бутанол)	8,44	4,17	0,84
	Аттестованное значение объемного содержания метанола в пересчете на безводный этанол, % АА		
Метилловый спирт (метанол)	0.01094	0.00563	0.00135

Таблица 6. Нормированные метрологические характеристики стандартного образца ГСО 8405-2003, представленные в пересчете на безводный этанол.

Компонент	Аттестованное значение массовой концентрации летучего компонента, мг/л АА		
	РВ-1	РВ-2	РВ-3
Уксусный альдегида (ацетальдегид)	24,25	12,25	2,55
Метилловый эфир уксусной кислоты (метилацетат)	23,00	11,50	2,30
Этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат)	22,50	11,25	2,25
Метилловый спирт (метанол)	207,90	106,92	25,74
Изопропиловый спирт (2-пропанол)	21,00	11,00	2,85
Этиловый спирт (этанол)	789270	789270	789270
Пропиловый спирт (1-пропанола)	20,00	10,00	2,00
Изобутиловый спирт (2-метил-1-пропанол)	20,00	10,00	2,00
Бутиловый спирт (1-бутанол)	20,25	10,00	2,03
Изоамиловый спирт (3-метил-1-бутанол)	20,25	10,00	2,03
	Аттестованное значение объемного содержания метанола в пересчете на безводный этанол, % АА		
Метилловый спирт (метанол)	0.02625	0.01350	0.00325

В случае применения модифицированного метода внутреннего стандарта для количественных расчетов с использованием этилового спирта, присутствующего в испытуемом образце, в качестве референсного вещества, калибровочная характеристика измерительного прибора заключается в установлении значения относительного коэффициента отклика детектора на  $i$ -ый исследуемый летучий компонент относительно отклика детектора на этанол  $RRF_i^{\text{этанол}}$ . Значение этого коэффициента рассчитывают методом одноточечной калибровки по результатам измерений стандартного образца РС-1 или РВ-1 по следующей формуле

$$RRF_i^{\text{этанол}} = \frac{\sum_{k=1}^M C_i^{CO} \cdot (A_{i\ k}^{CO} / A_{\text{этанол}\ k}^{CO})}{\rho_{\text{этанол}} \cdot \sum_{k=1}^M (A_{i\ k}^{CO} / A_{\text{этанол}\ k}^{CO})^2}, \quad (1)$$

где  $C_i^{CO}$  значение концентрации  $i$ -го исследуемого летучего компонента в стандартном образце, используемом при установлении калибровочных коэффициентов, выраженное в мг/л АА;  $\rho_{\text{этанол}}$  – значение концентрации этанола в стандартном образце, выраженное в мг/л АА, равно табличному значению плотности безводного этанола,  $\rho_{\text{этанол}} = 789270$  мг/л;  $A_{\text{этанол}\ k}^{CO}$  и  $A_{i\ k}^{CO}$  – величина отклика детектора на этанол и на  $i$ -ый исследуемый летучий компонент, выраженная в единицах площади пика, полученная в результате  $k$ -го измерения стандартного образца;  $M$  – количество измерений калибровочного стандартного образца. Важно отметить, что в данном случае коэффициенты  $RRF_i^{\text{этанол}}$  являются безразмерными величинами.

Величина количественного содержания  $i$ -го исследуемого летучего компонента, выраженная в мг/л АА в испытуемом образце рассчитывают по следующей формуле,

$$C_i \text{ [мг/л АА]} = RRF_i^{\text{этанол}} \cdot \rho_{\text{этанол}} \cdot \frac{A_i}{A_{\text{этанол}}}, \quad (2)$$

где  $A_i$  и  $A_{\text{этанол}}$  – величина отклика детектора на  $i$ -ый исследуемый летучий компонент и на этанол, соответственно, выраженная в единицах площади пика.

Расчеты коэффициента детерминации  $R_i^2$  выполняют по следующей формуле

$$R_i^2 = 1 - \frac{\sum_l^S (C_{i,l}^{CO} - RRF_i^{\text{этанол}} \cdot \rho_{\text{этанол}} \cdot A_{i,l}^{CO} / A_{\text{этанол}\ 1}^{CO})^2}{\sum_l^S (C_{i,l}^{CO} - \frac{1}{S} \sum_k^S C_{i,k}^{CO})^2}, \quad (3)$$

где  $S$  – суммарное количество всех измеренных хроматограмм стандартных растворов.

Относительное среднеквадратическое отклонение измеренной величины концентрации  $i$ -го исследуемого летучего компонента, выраженное в процентах, рассчитывают по следующей формуле

$$ОСКО(C_i)[\%] = \left( \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum (C_i - \bar{C}_i)^2} \right) / \bar{C}_i \cdot 100\%, \quad (4)$$

где  $\bar{C}_i$  – среднее значение измеренной концентрации на  $i$ -го исследуемого летучего компонента в испытуемом стандартном растворе,  $n$  – количество измерений.

Величина правильности измерения концентрации летучего компонента, выраженная в виде относительного смещения, рассчитывается по следующей формуле

$$Смещ(C_i)[\%] = (C_i^{CO} - \bar{C}_i) / C_i^{CO} \cdot 100\% . \quad (5)$$

Расчет предела количественного определения выполняют по следующей формуле

$$LOQ_i = k * \frac{ОСКО(C_i)}{\sqrt{n}}, \quad (6)$$

где  $k=10$ .

Полученные в производственной лаборатории спиртзавода экспериментальные данные при валидации метода по ГОСТ 30536, содержащие величины концентраций исследуемых летучих компонентов в стандартных образцах ГСО 8404-2003, ГСО 8405-2003 и величины отклика детектора на исследуемые летучие компоненты, выраженные в произвольных величинах площади пиков на измеренных хроматограммах стандартных растворов, приведены в таблице 7.

Рассчитанные величины коэффициентов  $RRF_i^{этанол}$ , величины коэффициента детерминации  $R_i^2$ , характеризующие линейность построенных калибровочных характеристик; средние значения измеренных величин концентраций летучих компонентов в стандартных образцах; величин правильности, выраженные в относительных значениях смещения и относительные среднеквадратические отклонения определения концентрации исследуемого летучего компонента приведены в таблице 8.

Таблица 7. Величины концентраций исследуемых летучих компонентов в приготовленных стандартных растворах представлены в размерности “мг/л” и “мг/л АА”, величины отклика детектора на исследуемые летучие компоненты, представлены в произвольных величинах площади пиков на измеренных хроматограммах.

Компонент	Оператор «1»														
	Стандартный раствор “РВ-3”					Стандартный раствор “РВ-2”					Стандартный раствор “РВ-1”				
	Конц., мг/л	Конц., мг/л АА	Пл-1, п. е.	Пл-2, п. е.	Пл-3, п. е.	Конц., мг/л	Конц., мг/л АА	Пл-1, п. е.	Пл-2, п. е.	Пл-3, п. е.	Конц., мг/л	Конц., мг/л АА	Пл-1, п. е.	Пл-2, п. е.	Пл-3, п. е.
ацетальдегид	1.02	2.55	0.6567	0.6694	0.6664	4.90	12.25	2.0999	2.0977	2.2338	9.70	24.250	4.6217	4.4765	4.4167
метилацетат	0.92	2.30	0.6184	0.5917	0.6125	4.60	11.50	2.2791	2.3012	2.3511	9.20	23.000	5.0909	4.9382	4.8950
этилацетат	0.90	2.25	0.6323	0.6833	0.7106	4.50	11.25	2.8291	2.9004	2.9675	9.00	22.500	6.4208	6.1458	6.0618
метанол	10.30	25.74	6.6546	7.1505	7.0461	42.77	106.92	23.2371	23.1575	24.7862	83.16	207.900	51.1150	49.0380	48.1461
2-пропанол	1.14	2.85	0.8981	0.9745	0.9841	4.40	11.00	3.3002	3.2312	3.4645	8.40	21.000	7.2456	6.9101	6.7776
этанол		789270	235782	266035	250688		789270	215576	212883	230199		789270	245471	235604	231153
1-пропанол	0.80	2.00	0.7897	0.8826	0.8623	4.00	10.00	3.9014	3.8269	4.1346	8.00	20.000	8.9778	8.5848	8.4892
изобутанол	0.80	2.00	1.0085	1.1709	1.1798	4.00	10.00	4.8296	4.7723	5.1742	8.00	20.000	11.1202	10.5784	10.3654
1-бутанол	0.81	2.03	0.9313	1.0260	1.0595	4.00	10.00	4.3665	4.3020	4.7018	8.10	20.250	10.1049	9.7321	9.4793
изоамилол	0.81	2.03	1.0770	1.1801	1.1773	4.00	10.00	4.9412	4.8411	5.3335	8.10	20.250	11.4036	10.9286	10.7226
метанол, %	0.00130	0.00325				0.00540	0.01350				0.01050	0.02625			
	Оператор «2»														
	Стандартный раствор “РВ-3”					Стандартный раствор “РВ-2”					Стандартный раствор “РВ-1”				
ацетальдегид	1.02	2.55	0.4568	0.4346	0.4282	4.90	12.25	1.5442	1.6450	1.5278	9.70	24.25	2.9351	2.9663	3.0868
метилацетат	0.92	2.30	0.4399	0.4215	0.3637	4.60	11.50	1.6595	1.7420	1.6180	9.20	23.00	3.2381	3.3408	3.4401
этилацетат	0.90	2.25	0.4322	0.4192	0.4144	4.50	11.25	2.0890	2.2289	2.0183	9.00	22.50	4.0320	4.1253	4.3365
метанол	10.30	25.74	4.2365	4.2850	4.0647	42.77	106.92	16.8401	18.3862	16.9265	83.16	207.90	31.9258	32.3247	34.3500
2-пропанол	1.14	2.85	0.6524	0.7176	0.6304	4.40	11.00	2.5593	2.7649	2.5372	8.40	21.00	4.7303	4.7676	5.1290
этанол		789270	160121	167465	154181		789270	160226	174377	160976		789270	156253	158214	167880
1-пропанол	0.80	2.00	0.5537	0.5820	0.5034	4.00	10.00	2.8263	3.1115	2.8254	8.00	20.00	5.6388	5.6505	6.0711
изобутанол	0.80	2.00	0.7206	0.7610	0.6975	4.00	10.00	3.5757	3.8190	3.4950	8.00	20.00	6.9091	7.0048	7.4758
1-бутанол	0.81	2.03	0.6435	0.6509	0.6722	4.00	10.00	3.1901	3.4671	3.2465	8.10	20.25	6.2623	6.3599	6.7171
изоамилол	0.81	2.03	0.7475	0.7696	0.6901	4.00	10.00	3.6285	3.9762	3.6383	8.10	20.25	7.0752	7.1590	7.7147
метанол, %	0.00130	0.00325				0.00540	0.01350				0.01050	0.02625			
	Оператор «3»														
	Стандартный раствор “РС-3”					Стандартный раствор “РС-2”					Стандартный раствор “РС-1”				
ацетальдегид	1.15	1.06	0.3590	0.3875	0.4110	4.90	5.10	1.7093	1.7145	1.6607	9.40	9.79	3.243	3.184	3.254
метилацетат	0.92	0.96	0.2255	0.2210	0.2523	4.60	4.79	1.1758	1.1995	1.1733	9.20	9.58	2.390	2.369	2.350
этилацетат	0.90	0.94	0.3280	0.3022	0.3333	4.50	4.69	1.8755	1.8124	1.8047	9.00	9.38	3.632	3.655	3.815
метанол	9.50	10.73	3.0512	2.9880	3.2591	42.77	44.55	12.4174	12.3575	12.1535	83.16	86.63	23.764	23.867	23.447
2-пропанол	1.82	1.19	0.7029	0.6884	0.6633	4.40	4.58	1.8598	1.9051	1.9139	8.40	8.75	3.501	3.524	3.516
этанол		789270	271363	277956	302138		789270	288510	287814	287099		789270	283809	286324	282507
1-пропанол	0.80	0.83	0.3786	0.3991	0.4334	4.00	4.17	2.1536	2.1018	2.0875	8.00	8.33	4.229	4.244	4.200
изобутанол	0.80	0.83	0.4915	0.5271	0.5557	4.00	4.17	2.4700	2.5461	2.5010	8.00	8.33	5.029	5.034	4.994
1-бутанол	0.81	0.84	0.4515	0.4898	0.5025	4.00	4.17	2.4183	2.3968	2.3625	8.10	8.44	4.800	4.789	4.703
изоамилол	0.81	0.84	0.5379	0.5222	0.5503	4.00	4.17	3.6285	3.9762	3.6383	8.10	8.44	5.314	5.279	5.231
метанол, %	0.00120	0.00135				0.00540	0.00563				0.01050	0.01094			

Таблица 8. Рассчитанные значения величины коэффициентов  $RRF_i^{этанол}$ , средние значения измеренных величин концентраций летучих компонентов в стандартных растворах, выраженные в требуемой размерности “мг/л АА”, величины правильности, выраженные в относительных значениях смещения, относительные среднеквадратические отклонения определения концентрации исследуемого летучего компонента и рассчитанные пределы количественного определения.

Оператор «1»											
Компонент	RRF	Стандартный раствор “PB-3”				Стандартный раствор “PB-2”			Стандартный раствор “PB-1”		
		Конц. изм., мг/л АА	Смещ., %	ОСКО, %	LOQ, мг/л АА	Конц. изм., мг/л АА	Смещ., %	ОСКО, %	Конц. изм., мг/л АА	ОСКО, %	R <sup>2</sup>
ацетальдегид	1.619	3.39	32.9	5.1	1	12.5	1.9	1.9	24.25	0.7	0.9966
метилацетат	1.390	2.67	15.9	8.2	1.3	11.6	0.5	0.5	23.00	1.0	0.9987
этилацетат	1.090	2.32	3.0	4.9	0.7	11.4	1.0	1	22.50	0.3	0.9995
метанол	1.265	27.69	7.6	2.7	4.3	107.9	0.9	0.9	207.91	0.0	0.9997
2-пропанол	0.905	2.71	-4.7	3.5	0.5	10.8	-1.4	-1.4	21.00	0.4	0.9997
этанол	1.000										
1-пропанол	0.693	1.84	-7.9	1.9	0.2	9.8	-1.5	-1.5	20.00	0.4	0.9997
изобутанол	0.563	1.98	-0.9	4.9	0.6	10	-0.3	-0.3	20.00	0.6	0.9999
1-бутанол	0.623	1.97	-2.6	4.8	0.5	10	-0.1	-0.1	20.25	0.4	0.9999
изоамилол	0.553	1.99	-1.6	2.9	0.3	10	0.1	0.1	20.25	0.1	0.9999
метанол, %		0.0035				0.01363			0.02625		
Оператор «2»											
		Стандартный раствор “PB-3”				Стандартный раствор “PB-2”			Стандартный раствор “PB-1”		
		Конц. изм., мг/л АА	Смещ., %	ОСКО, %	LOQ, мг/л АА	Конц. изм., мг/л АА	Смещ., %	ОСКО, %	Конц. изм., мг/л АА	ОСКО, %	R <sup>2</sup>
ацетальдегид	1.648	3.57	39.9	4.8	1.0	12.39	1.1	1.1	24.25	1.2	0.9952
метилацетат	1.402	2.81	22.3	7.7	1.2	11.22	-2.5	1.9	23.00	1.5	0.9977
этилацетат	1.101	2.28	1.5	4.2	0.6	11.11	-1.3	2.0	22.50	0.6	0.9997
метанол	1.289	26.58	3.3	1.8	2.8	107.0	0.1	0.2	207.91	0.1	0.9999
2-пропанол	0.878	2.87	0.8	2.8	0.5	10.99	-0.1	0.7	21.00	0.7	0.9999
этанол	1.000										
1-пропанол	0.704	1.89	-5.5	3.4	0.4	9.82	-1.8	0.8	20.00	0.7	0.9996
изобутанол	0.571	2.04	2.0	0.5	0.1	9.91	-0.9	1.4	20.00	0.4	0.9998
1-бутанол	0.640	2.06	2.0	6.0	0.7	10.09	0.9	0.8	20.25	0.2	0.9998
изоамилол	0.564	2.04	0.7	2.1	0.2	10.10	1.0	0.5	20.25	0.9	0.9998
метанол, %		0.00336				0.01351			0.02625		
Оператор «3»											
		Стандартный раствор “PC-3”				Стандартный раствор “PC-2”			Стандартный раствор “PC-1”		
		Конц. изм., мг/л АА	Смещ., %	ОСКО, %	LOQ, мг/л АА	Конц. изм., мг/л АА	Смещ., %	ОСКО, %	Конц. изм., мг/л АА	ОСКО, %	R <sup>2</sup>
ацетальдегид	1.092	1.17	10.3	2.6	0.2	5.08	-0.5	1.6	9.79	1.8	0.9993
метилацетат	1.456	0.94	-1.6	2.7	0.1	4.72	-1.4	1.2	9.58	0.9	0.9997
этилацетат	0.912	0.82	-13	5.8	0.3	4.58	-2.4	1.9	9.38	3.2	0.9974
метанол	1.317	11.35	5.9	2.5	1.6	44.44	-0.2	0.9	86.63	0.4	0.9998
2-пропанол	0.897	1.71	44.3	8.4	0.8	4.66	1.6	1.8	8.75	0.6	0.9895
этанол	1.000										
1-пропанол	0.710	0.80	-4.3	1.6	0.1	4.12	-1.1	1.4	8.33	0.3	0.9998
изобутанол	0.598	0.87	4.7	2.3	0.1	4.11	-1.4	1.6	8.33	0.4	0.9997
1-бутанол	0.638	0.85	1.2	3.4	0.2	4.18	0.4	0.9	8.44	0.8	0.9998
изоамилол	0.576	0.86	2.1	4.3	0.2	5.92	42.1	5.3	8.44	0.8	0.8916
метанол, %		0.00143				0.00561			0.01094		

Хроматограммы стандартных образцов ГСО 8404-2003 и ГСО 8405-2003, полученные при валидации метода по ГОСТ 30536-2013, приведены на рисунках 1 - 2.

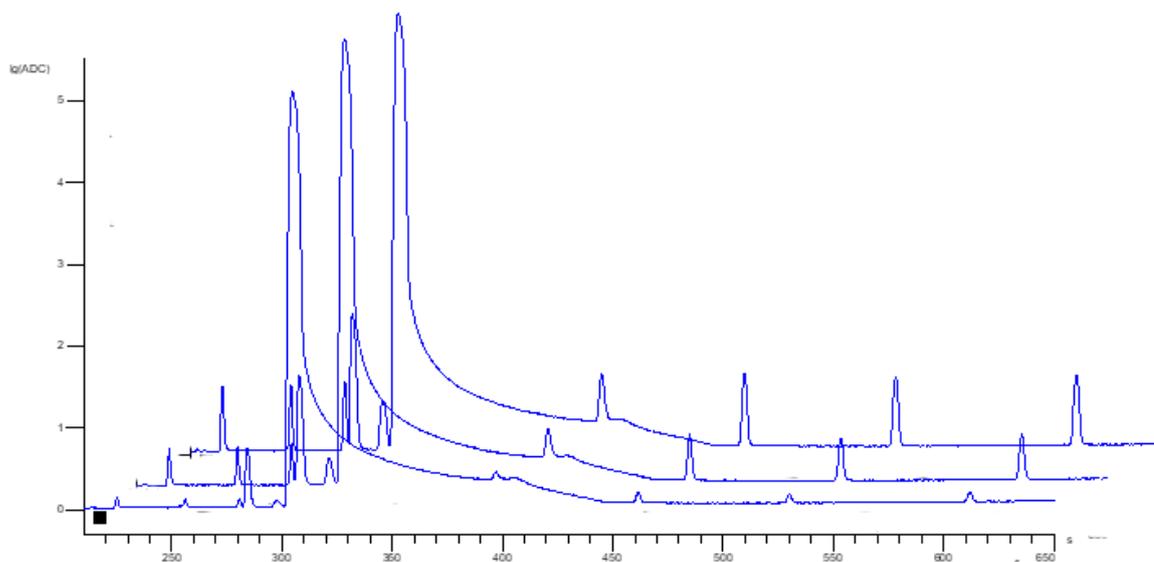


Рис. 1. Хроматограммы стандартных образцов “PB-1”, “PB-2”, “PB-3”: 1 – ацетальдегид, 2 – метилацетат, 3 – этилацетат, 4 – метанол, 5 – 2-пропанол, 6 – этанол, 7 – 1-пропанол, 8 – изобутанол, 9 – 1-бутанол и 10 – изоамилол. Отклик детектора представлен в логарифмическом масштабе.

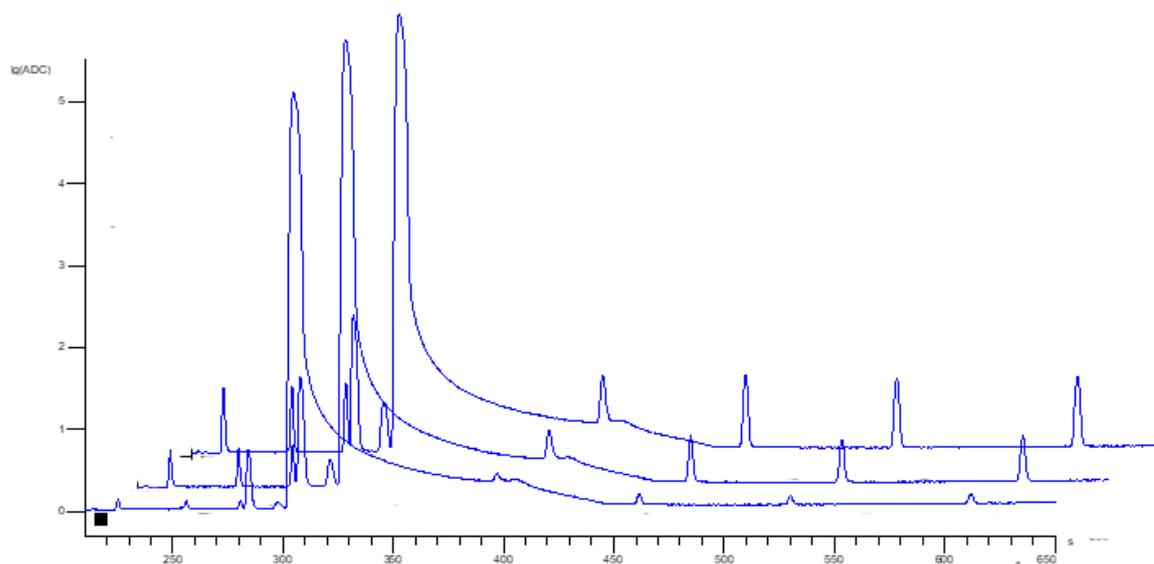


Рис. 2. Хроматограммы стандартных образцов “PC-1”, “PC-2”, “PC-3”: 1 – ацетальдегид, 2 – метилацетат, 3 – этилацетат, 4 – метанол, 5 – 2-пропанол, 6 – этанол, 7 – 1-пропанол, 8 – изобутанол, 9 – 1-бутанол и 10 – изоамилол. Отклик детектора представлен в логарифмическом масштабе.

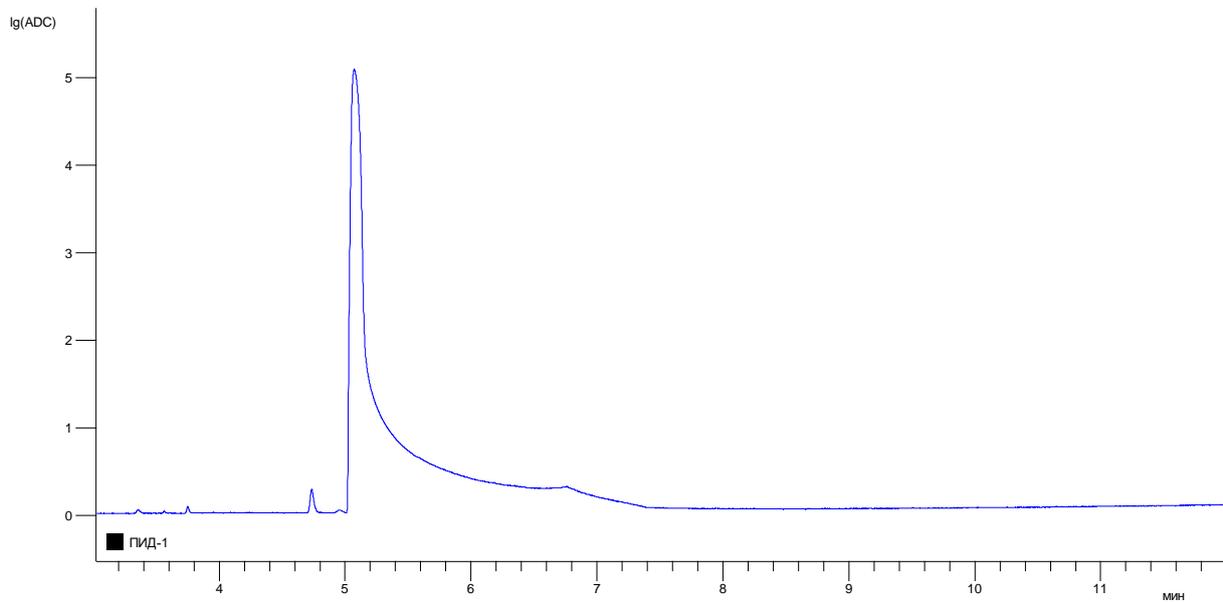


Рис. 3. Хроматограмма образца алкогольного напитка Водка Градус.

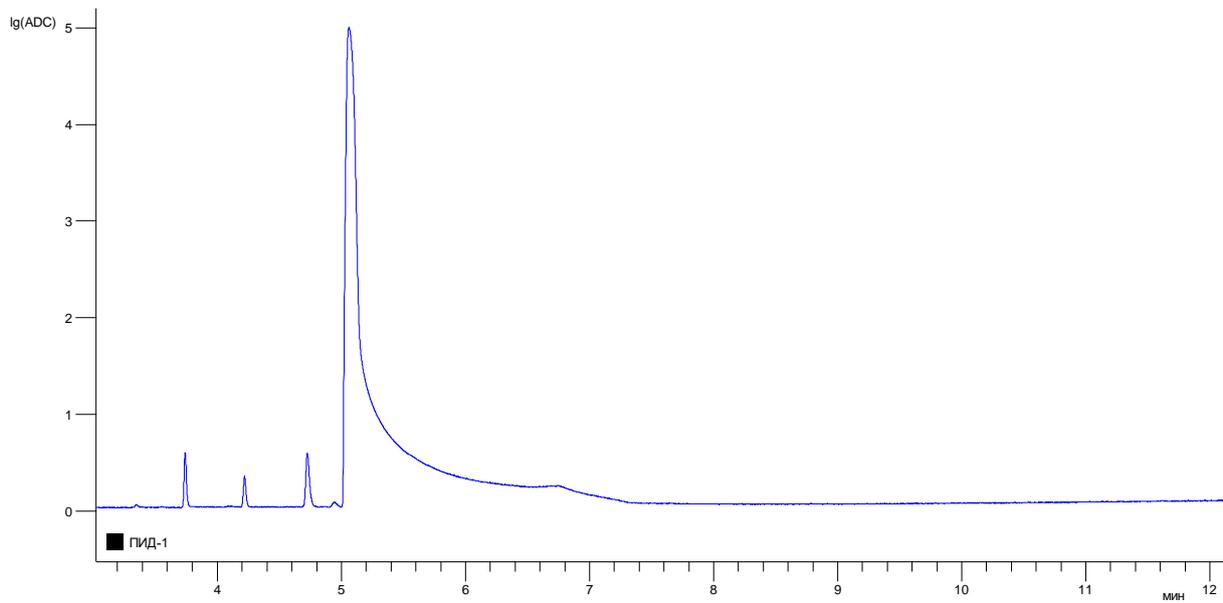


Рис. 4. Хроматограмма образца алкогольного напитка Водка Путинка.

## Заключение

Инновация предложенного метода закономерно выявила целый ряд эффективных решений при определении количественного содержания летучих компонентов в алкогольной и спиртосодержащей продукции.

1. Отсутствие необходимости приобретать вещество внутреннего стандарта.
2. Отсутствие необходимости процедуры количественного внесения вещества внутреннего стандарта как в используемые градуировочные растворы, так и в испытываемые образцы.
3. Неопределенность величины концентрации вещества внутреннего стандарта, этилового спирта, выраженная в мг на литр безводного этанола, равна нулю.
4. Величины относительных коэффициентов отклика детектора на исследуемый летучий компонент относительно отклика детектора на этиловый спирт для современных газовых хроматографов с пламенно-ионизационным детектором обладают высокой воспроизводимостью и могут быть табулированы. Как следствие, интервал между периодическими градуировками/калибровками прибора может быть существенно увеличен.

Можно констатировать, что определение количественного содержания летучих компонентов в алкогольной продукции на газовых хроматографах становится более достоверным, менее затратным, более быстрым и более надежным. Наличие неоспоримых преимуществ предложенного метода свидетельствуют о хороших перспективах его применения в производственных и испытательных лабораториях по всему миру.

## Список использованных источников

1. GB/T 11858. Vodka Beijing: National Standards of People's Republic of China, 2008.
2. IS 3752: 2005 (R2009) Alcoholic drinks – Methods of test. Bureau of Indian Standards (BIS), 2005.
3. Commission Regulation (EC) No 2870/2000 of 19 December 2000 laying down Community reference methods for the analysis of spirits drinks, Brussels, Belgium [Electronic resource]. – 2023. – Mode of access: <http://data.europa.eu/eli/reg/2000/2870/oj>. – Date of access : 01.05.2023.
4. OIV–MA–BS–14. Determination of the principal volatile substances of spirit drinks of viti–vinicultural origin, International Organisation of Vine and Wine [Electronic resource]. – 2023. – Mode of access: <https://www.oiv.int/public/medias/2674/oiv-ma-bs-14.pdf>. – Date of access : 01.05.2023.
5. Gas chromatographic determination of volatile congeners in spirit drinks: interlaboratory study / J. Kelly [et al.] // J AOAC Int. – 1999. – Vol. 82. – P. 1375–1388.
6. Технический регламент Евразийского экономического союза “О безопасности алкогольной продукции” : ТР ЕАЭС 047/2018. – Введ. 01.01.2019. – М.: Евразийская экономическая комиссия, 2018. – 32 с.
7. Regulation (EC) No 110/2008 of the European Parliament and of the Council of 15 January on the definition, description, presentation, labeling and the protection of geographical indications of spirit drinks and repealing Council Regulation (EEC) No 1576/89, Brussels, Belgium [Electronic resource]. – 2023. – Mode of access: <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:039:0016:0054:en:PDF> . – Date of access : 01.05.2023
8. Thompson, M. Harmonized guidelines for single–laboratory validation of methods of analysis / M. Thompson, S. Ellison, R. Wood // Pure Appl Chem. – 2002. – Vol. 74. – P. 835–855. DOI: [10.1351/pac200274050835](https://doi.org/10.1351/pac200274050835)
9. AOAC Guidelines for Single Laboratory Validation of Chemical Methods for Dietary Supplements and Botanicals, Arlington: Association of Official Analytical Chemists, 2002. – 38 p.
10. Interlaboratory study of ethanol usage as an internal standard in direct determination of volatile compounds in alcoholic products. / S. Charapitsa [et al.] // BIO Web Conf. – 2019. – V. 15. – 8 P. DOI: [10.1051/bioconf/20191502030](https://doi.org/10.1051/bioconf/20191502030)
11. Оценка матричного эффекта при газохроматографическом определении метанола в алкогольной продукции / С. Черепица и др. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2022, Т.88, №5, С.13-21. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2022-88-5-13-21>
12. ILIADe 453:2021 | CLEN Method. Determination of Isopropyl Alcohol and Methyl Ethyl Ketone in Alcoholic Products by GC–FID [Electronic resource]. – 2021. – Mode of access: [16](https://taxation-</a></li></ol></div><div data-bbox=)

- [customs.ec.europa.eu/system/files/2022-02/ILIADe453\\_IPA%26MEK\\_v2Feb2021.pdf](https://customs.ec.europa.eu/system/files/2022-02/ILIADe453_IPA%26MEK_v2Feb2021.pdf). – Date of access: 01.05.2023.
13. Chinese official methods [Электронный ресурс]. – 2023. – Режим доступа: <https://elab.inpnet.net/article/356>. – Дата доступа: 01.05.2023.
14. Indian official methods [Электронный ресурс]. – 2023. – Режим доступа: <https://elab.inpnet.net/article/359>. – Дата доступа: 01.05.2023.
15. European official methods [Электронный ресурс]. – 2023. – Режим доступа: <https://elab.inpnet.net/article/355>. – Дата доступа: 01.05.2023.
16. ГОСТ ISO/IEC 17025-2019. Общие требования к компетенции испытательных и калибровочных лабораторий.
17. ГОСТ 30536-2013. Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей.
18. СТБ ГОСТ Р 51698-2001. Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей
19. ГСО 8404-2003, МСО 1748:2011 комплект для анализа этилового спирта по ГОСТ 30536-2013 <http://mediaold.belgim.by/gso/793.pdf>
20. ГСО 8405-2003, МСО 1749:2011 комплект для анализа этилового спирта по ГОСТ 30536-2013 <https://elab.bsu.by/download.php?id=459>