

УДК 543.544

А. Н. ЛОВЯГИН, Л. А. ШЕВЧЕНКО,  
В. П. КОВАЛЬЧУК

### ПРИМЕНЕНИЕ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СТОЙКОСТИ СПИРТНЫХ НАПИТКОВ

*Вивчено можливість дослідження стійкості спиртних напоїв методом іонної хроматографії. Наведено основні метрологічні характеристики для визначення катіонів літію, амонію, натрію, калію, кальцію та магнію: стандартна похибка оцінки регресійної кривої, критерій однорідності Кохрена, об'єднане відносне стандартне відхилення (pooled RSD) та ін. Межі визначення катіонів складають не більше 0,05 мг/дм<sup>3</sup>.*

*Показано, що метод іонної хроматографії може застосовуватися для вивчення складу осадів, що дозволяє прогнозувати стійкість продукції або визначитися з причинами її зниження. Досліджено осадки в винному напої та горілці, встановлено їх якісний і кількісний склад. Загальний час визначення не перевищує 60 хв.*

*A possibility of the spirit drinks' stability examination using ion chromatography was studied. The main metrological characteristics for the lithium, ammonium, sodium, potassium, calcium and magnesium determination were shown such as: standard error of estimate for the regression curve, Cochran test, pooled RSD and others. The limits of detection for the cations were no more than 0,05 mg·L<sup>-1</sup>.*

*It was shown that ion chromatography could be used for the study of composition of precipitations, that allows predicting the stability of drinks or could be useful to examine the reasons of its decline. The precipitations in a winy drink and vodka were explored and their qualitative and quantitative compositions were determined. The total time of determination does not exceed 60 min.*

Изучение стойкости спиртных напитков является актуальной отраслевой задачей. Традиционно напитки контролируют непосредственно после изготовления на соответствие нормативно-технической документации, а затем исследуют изменение органолептических и физико-химических показателей на протяжении гарантийного срока хранения.

Помимо нормируемых показателей исследуется влияние факторов, которые могут снизить стойкость напитков: содержание ингредиентов, ионный состав купажной воды, технология производства, качество тары. Для этих

целей используют различные методы анализа: титриметрический [1], спектрофотометрический [1–3], атомно-абсорбционный [3], газохроматографический [4] и др. Для анализа спиртных напитков был предложен метод ионной хроматографии [5], однако применение его ограничивалось в основном определением подлинности напитков по их катионному и анионному составу [6, 7].

Одним из видов нестойкости является образование осадков, что связано с нарушением физико-химического равновесия в водно-спиртовых растворах с течением времени, под влиянием изменения температуры или в связи с увеличением концентрации компонентов, образующих малорастворимые соединения в данной системе. Для выяснения и устранения причин образования осадков важно определить их состав.

Для количественного анализа осадков в спиртных напитках, образованных катионами щелочных и щелочноземельных металлов, перспективным методом является ионная хроматография, позволяющая одновременно определять малые количества лития, аммония, натрия, калия, кальция и магния.

Целью настоящей работы является изучение стойкости спиртных напитков при помощи ионохроматографического определения их состава и состава осадков.

Для проведения исследований использовали ионный хроматограф Metrohm IC 792 (Швейцария) с кондуктометрическим детектором и аналитической колонкой Metrosep Kation 1–2, 125 x 4,0 мм, объем дозирующей петли – 20 мкл. Обработку результатов анализа осуществляли с помощью программного обеспечения «792 Basic IC 1.0».

Все реактивы имели квалификацию не ниже «хч». Для приготовления всех растворов использовали деионизированную воду с удельным электрическим сопротивлением 18,2 МОм/см, полученную на деионизаторе «Аквилон» Д 301 (Россия).

Растворы для ионной хроматографии фильтровали и дегазировали с использованием системы Sartorius 16510 (Германия), включающей поликарбонатный держатель и ацетатно-целлюлозные фильтры с диаметром пор 0,45 мкм. В качестве элюента использовали двухкомпонентный водный раствор состава: 1,0 ммоль/дм<sup>3</sup> – дипиколиновая кислота и 4 ммоль/дм<sup>3</sup> – винная кислота.

Стандартные растворы катионов готовили растворением соответствующих солей согласно [5].

Основной градуировочный раствор, содержащий шесть катионов, готовили из стандартных растворов. Градуировочные растворы готовили разбавлением основного градуировочного раствора. Растворы, вводимые в хроматографическую систему, подкисляли 0,1 М раствором азотной кислоты до pH = 2,5–3,5.

Выбранные условия элюирования обеспечивали оптимальное разделение катионов (рис. 1).

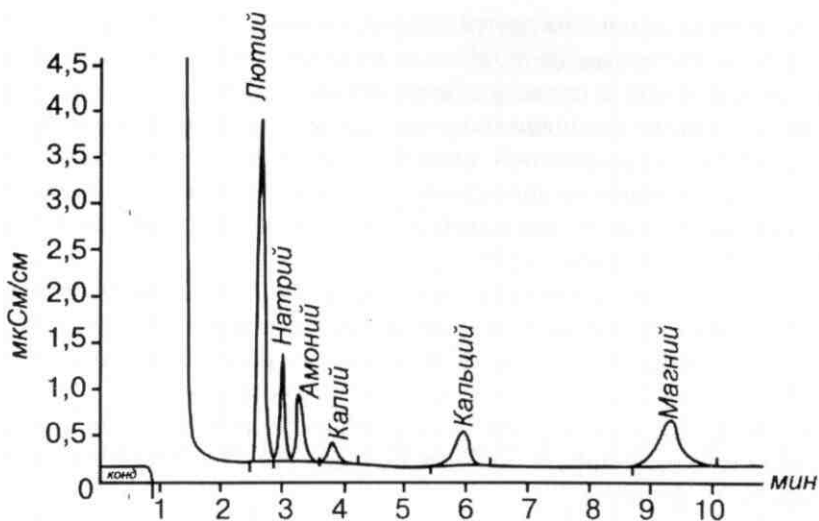


Рис. 1. Разделение катионов ( $C = 1 \text{ мг/дм}^3$ ) методом ионной хроматографии

Для того, чтобы оценить возможность применения ионной хроматографии для анализа малых количеств осадков, изучали основные метрологические характеристики для однозарядных катионов: лития, аммония, натрия и калия, а также двухзарядных – кальция и магния. Линейность градуировочных графиков наблюдается в диапазоне  $0,1-50 \text{ мг/дм}^3$ .

Предел обнаружения вычисляли с учетом особенностей хроматографических методов, поскольку для них затруднительно измерение фонового сигнала [8]. Предел обнаружения  $C_{\min}$  в общем случае определяется количеством (или концентрацией) аналита, которое дает аналитический сигнал  $Y_{\min}$ , значительно отличающийся (на 3 стандартных отклонения фона  $S_{\text{фон}}$ ) от аналитического сигнала фона  $Y_{\text{фон}}$ . Для хроматографических методов предел обнаружения можно найти как

$$C_{\min} = \frac{3SEE}{S},$$

где  $SEE$  – стандартная ошибка оценки для регрессионной кривой,  
 $S$  – коэффициент чувствительности.

Стандартную ошибку оценки для регрессионной кривой рассчитывают по формуле

$$SEE = \sqrt{\frac{\sum (y_i - Y_i)^2}{n - k}},$$

где  $y_i$  – опытные значения,  
 $Y_i$  – рассчитанные из регрессионной кривой значения,  
 $n$  – общее число значений,  
 $k = 2$  – для линейной регрессионной кривой.

Для расчета уравнения линейной регрессии и SEE анализировали серию стандартных растворов ( $n = 10$ ) в интервале низких концентраций ( $0,1 - 1,0 \text{ мг/дм}^3$ ), близких к пределу обнаружения, и строили зависимость аналитического сигнала – площади пика – от концентрации аналита (рис. 2).

Параметры регрессионной кривой и пределы обнаружения приведены в табл. 1. Для сравнения приведены значения пределов обнаружения  $C'_{\min}$ , рассчитанные по высоте аналитического сигнала, который вдвое превышает амплитуду фонового сигнала [9].

Точность метода оценивали по относительным стандартным отклонениям  $s_r$  для серии стандартных растворов в области определяемых содержаний. Готовили для каждого катиона 5 стандартных растворов с концентрациями  $0,5 C$ ,  $0,75 C$ ,  $1,0 C$ ,  $1,5 C$ ,  $2,0 C$ , где  $C$  было принято от  $1,5$  до  $30,0 \text{ мг/дм}^3$  (табл. 1). Все растворы анализировали по 6 раз, находили  $s_r$  и проверяли на однородность по тесту Кохрена [10]. Критерий однородности  $g$  определяли по формуле:

$$g = \frac{s_{r \max}^2}{s_{r0,5C}^2 + s_{r0,75C}^2 + s_{r1C}^2 + s_{r1,5C}^2 + s_{r2C}^2},$$

где  $s_{r0,5C}$  – относительное стандартное отклонение результатов анализа стандартного раствора с концентрацией  $0,5 C$  и т. д.;

$s_{r \max}$  – максимальное относительное стандартное отклонение результатов анализа стандартных растворов в интервале концентраций  $0,5 C - 2 C$ .

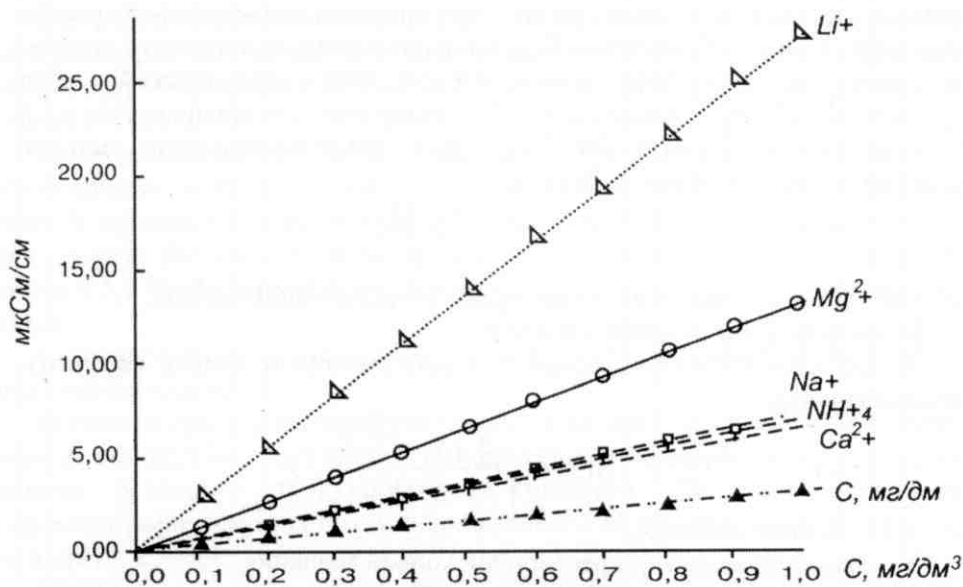


Рис. 2. Регрессионные кривые для расчета пределов обнаружения

В табл. 1 показано, что критерий  $g$  для катионов не превышает критического значения 0,5065 ( $n = 6, P = 0,95$ ), поэтому найденные  $s_r$  считали однородными и использовали для расчета объединенных относительных стандартных отклонений  $s_{rp}$  (pooled RSD) в интервале концентраций 0,5 С – 2 С:

$$s_{rp} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^5 f_i (s_{ri})^2}{\sum_{i=1}^5 f_i}}$$

где  $i$  – индекс для 5 уровней концентраций,

$s_{ri}$  – относительное стандартное отклонение результатов на  $i$ -том уровне концентраций,

$f_i$  – число степеней свободы, равное количеству результатов минус 1, на  $i$ -том уровне концентраций.

Таблица 1

**Метрологические характеристики  
ионохроматографического определения катионов**

Катион	$S,$ $\frac{\text{мкСм/см}}{\text{мг/дм}^3}$	$R^2$	SEE, мкСм/см	$C_{\text{min}},$ мг/дм <sup>3</sup>	$C'_{\text{min}},$ мг/дм <sup>3</sup>	$C_s,$ мг/дм <sup>3</sup>	$g$	$S_{rp},$ %
Литий	27,508	0,9998	0,1258	0,01	0,05	1,5	0,2672	0,36
Аммоний	6,962	0,9982	0,1102	0,05	0,05	3,0	0,4801	1,22
Натрий	7,319	0,9987	0,0996	0,04	0,05	30,0	0,4177	0,15
Калий	3,217	0,9992	0,0321	0,03	0,05	30,0	0,3484	0,35
Кальций	6,609	0,9993	0,0633	0,03	0,05	15,0	0,4979	0,38
Магний	13,233	0,9995	0,1044	0,02	0,05	15,0	0,3855	0,25

Найденные метрологические характеристики были признаны удовлетворительными, что позволяет использовать метод для анализа осадков в спиртных напитках.

Анализировали осадки в винных напитках и водках. Пробоподготовку проводили следующим образом: напиток отфильтровывали через мембранный фильтр, фильтрат водки, если необходимо, разбавляли, доводили рН до 2,5–3,5, и вводили в хроматографическую систему. Осадок на фильтре промывали 40 % водно-спиртовым раствором, растворяли в 0,1 М  $\text{HNO}_3$  и анализировали. Для винных напитков аликвоту фильтрата 0,5 мл озолотили

при помощи  $\text{HNO}_3$  конц. и  $\text{H}_2\text{O}_2$  конц., сухой остаток растворяли в 0,1 М азотной кислоте, доводили до метки в мерной колбе деионизированной водой и анализировали. Результаты определения приведены в табл.2.

Таблица 2

**Определение калия и кальция в спиртных напитках**

Образец	Компонент в 500 мл пробы	Образец с осадком, мг		Образец без осадка, мг
		фильтрат	осадок	фильтрат
Винный напиток	Калий	272,04	14,32	178,95
		Всего 286,36		Всего 178,95
Водка	Кальций	0,64	0,60	0,13
		Всего 1,24		Всего 0,13

В образце винного напитка с осадком содержание калия было в 1,6 раза больше, чем в напитке без осадка. В винном напитке с осадком (рис.3) содержится 49,7 % калия и 10,3 % кальция в пересчете на сумму  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ .

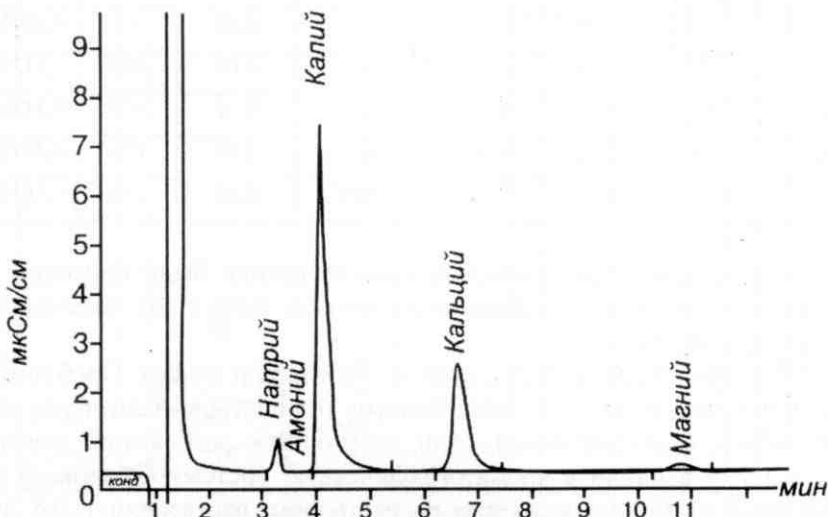


Рис. 3. Хроматограмма раствора осадка в винном напитке

В осадке найдено 77,8 % калия и 19,2 % кальция, т. е. наблюдается концентрирование калия и кальция в осадке из раствора. Калий и кальций составляют 19,9 %, анион винной кислоты (найден спектрофотометрическим методом) – 62,5 % от массы осадка. Таким образом, осадок состоит в основном из калия, кальция и гидротартрат-аниона (винного камня).

Следовательно, контролируя качество сырья (виноматериала) и свежеприготовленного напитка, можно прогнозировать его стойкость при воздействии неблагоприятных факторов: перепаде температур, повышении спиртуозности и т. д.

В образце водки без осадка содержание кальция не превышает допустимой концентрации в пересчете на воду. В технологической воде для производства водки содержание кальция должно быть не более 1 мг/дм<sup>3</sup>, соответственно, в водке оптимальным для удовлетворительной стойкости можно считать содержание кальция не более 0,6 мг/дм<sup>3</sup>. В водке с осадком в растворе концентрация кальция превышает указанный уровень в 3,6 раза. Другие признаки нестойкости – высокий уровень рН, химическая коррозия бутылки – свидетельствуют о разрушении тарного стекла и переходе его компонентов, в том числе и кальция, в раствор, как показано ранее [11].

Таким образом, показано, что метод ионной хроматографии может использоваться для изучения стойкости спиртных напитков, состава осадков, что позволяет прогнозировать стойкость продукции или определиться с причинами ее снижения. Пределы обнаружения катионов составляют не более 0,05 мг/дм<sup>3</sup>. Общее время определения – 60 мин.

### Резюме

Исучена возможность исследования стойкости спиртных напитков методом ионной хроматографии. Приведены основные метрологические характеристики для определения катионов лития, аммония, натрия, калия, кальция и магния: стандартная ошибка оценки регрессионной кривой, критерий однородности Кохрена, объединенное относительное стандартное отклонение (pooled RSD) и др. Пределы обнаружения катионов составляют не более 0,05 мг/дм<sup>3</sup>. Показано, что метод ионной хроматографии может использоваться для изучения состава осадков, что позволяет прогнозировать стойкость продукции или определиться с причинами ее снижения. Исследованы осадки в винном напитке и водке, установлен их качественный и количественный состав. Общее время определения не превышает 60 мин.

### Литература

1. *Морозова С. С., Серебрякова Г. В., Бурачевский И. И., Барамидзе Г. А.* Влияние микроэлементов на устойчивость водок // Ферментная и спиртовая промышленность. – 1982. – № 1. – С. 17–20.

2. *Themelis D. G, Tzanavaras P. D., Anthemidis A. N., Stratis J. A.* Direct, selective flow injection spectrophotometric determination of calcium in wines using methylthymol blue and an on-line cascade dilution system // *Analytica Chimica Acta.* – 1999. – V. 402. – P. 259–266.
3. Методы теххимического контроля в виноделии // Под ред. *Гержиковой В. Г.* – Симферополь: – Таврида, – 2002. – 260 с.
4. *Бурачевская В. Ю.* Влияние материала потребительской тары на качественные показатели водок // *Производство спирта и ликероводочных изделий.* – 2003. – № 2. – С. 39–40.
5. *ГОСТ Р 51821-2001* Водки и водки особые. Метод определения массовой концентрации катионов калия, натрия, аммония, кальция, магния, стронция и анионов фторидов, хлоридов, нитратов, нитритов, фосфатов и сульфатов с применением ионной хроматографии. – Москва: – Изд-во стандартов, – 2001. – 20 с.
6. *Арбузов В. Н., Савчук С. А.* Идентификация водок методами ионной и газовой хроматографии // *Журнал аналитической химии.* – 2002. – Т. 57. – № 5. – С. 515–521.
7. *Lachenmeier D. W., Attig R., Frank W., Athanasakis C.* The use of ion chromatography to detect adulteration of vodka and rum // *Eur. Food Res. Technol.* – 2003. – V. 218. – P. 105–110.
8. *Method evaluation guidelines.* – OSHA Salt Lake Technical Center. – Salt Lake City, 1993.
9. *Царев Н. И., Царев В. И., Катраков И. Б.* Практическая газовая хроматография. – Барнаул: – Изд-во Алтайского ун-та. – 2000. – 156 с.
10. *Дерффель К.* Статистика в аналитической химии. – Москва: – Изд-во Мир, – 1994. – 268 с.
11. *Ловягин О. М., Шевченко Л. О., Ковальчук В. П.* Оцінка якості пляшок // *Харчова і переробна промисловість.* – 2004. – С. 19–21.

ООО «Олимп-Содействие»  
lab-olimp@yandex.ru  
83047, г. Донецк, ул. Элеваторная, 1а

Поступила в редакцию 20.06.05