

Научная статья

УДК 663.253.1+2: 543.452

DOI: 10.17586/2310-1164-2021-14-3-3-12

Неразрушающий экспресс-метод определения этилового спирта и общего экстракта вин

Руслан Генрихович Тимофеев

*ВНИИ виноградарства и виноделия «Магарач» РАН
Республика Крым, Ялта, Russ1970@mail.ru*

Аннотация. Разрабатывали проект руководящего документа регламентирующего использование рефрактоденсиметрического метода для определения объемной доли этилового спирта и массовой концентрации общего экстракта в винодельческой отрасли. Рассмотрены существующие подходы и технические решения к определению объемной доли этилового спирта и массовой концентрации общего экстракта вин и напитков, приведена их область применения, особенности и недостатки. На основании предложенной математической модели напитка, связывающей его физические свойства и состав – показатель преломления и плотность с содержанием этилового спирта и общего экстракта – были составлены специальные таблицы и разработан алгоритм для расчета объемной доли этилового спирта и массовой концентрации общего экстракта по данным рефрактометрии и денсиметрии. Проведена предварительная метрологическая аттестация метода определения объемной доли этилового спирта и массовой концентрации общего экстракта в сравнении с принятыми в виноделии методами анализа согласно ГОСТ 32095-2013 и ГОСТ 32000-2012. Показано, что метрологические характеристики метода определения составляют не хуже 0,2% по объемной доле этилового спирта и 1,6 г/дм³ по массовой концентрации общего экстракта в диапазоне определения для спирта от 0 до 30% об. и массовой концентрации общего экстракта до 400 г/дм³, что дает основание для рекомендации данного метода для отрасли. Результаты работы могут быть использованы для создания руководящего документа по определению объемной доли этилового спирта и массовой концентрации общего экстракта, реализуемого в рамках стандартного оснащения лабораторий винодельческой отрасли, а также для разработки технического задания на создание портативного аналитического оборудования для оперативного контроля технологического процесса.

Ключевые слова: виноделие; методы анализа; показатель преломления; плотность; объемная доля этилового спирта; экстракт вина

Финансирование: работа выполнена в рамках № ГЗ 0833-2019-0022

Original article

The non-destructive express method for determination of ethyl alcohol and total extract of wines

Ruslan G. Timofeev

*All-Russian National Research Institute of Viticulture and Winemaking Magarach of RAS
Yalta, Republic of Crimea, Russ1970@mail.ru*

Annotation. The article is devoted to the develop a draft guiding document regulating the use of the refractodensimetric method for determining the volume fraction of ethyl alcohol and the mass concentration of the total extract in the wine branch of industry. The existing approaches and technical solutions to the determination of the volume fraction of ethyl alcohol and the mass concentration of the total extract of wines and beverages are considered, their field of application, features and disadvantages are given. Based on the proposed mathematical model of the drink, linking its physical properties and composition – refractive index and density with the content of ethyl alcohol and total extract, special tables were calculated and an algorithm was developed to calculate the volume fraction of ethyl alcohol and the mass concentration of total extract according to refractometry and densimetry data. Preliminary metrological certification of the method for determining the volume fraction of ethyl alcohol and the mass concentration of the total extract in comparison with the methods of analysis adopted in winemaking in accordance with GOST 32095-2013 and GOST 32000-2012 has been carried out. It is shown that the metrological characteristics of the determination method are no worse than 0.2% by vol. of ethyl alcohol and 1.6 g/dm³ by mass concentration of the total extract in the range of de-termination for alcohol from 0% to 30% by vol. and mass concentration of total extract up to 400 g/dm³, which gives grounds for recommending this method for the wine branch of industry. The result s of the work can be used to create a guideline document for determining the volume fraction of ethyl alcohol and the mass concentration of the total extract sold as part of the standard equipment of laboratories in the wine branch of industry, as well as for the development of technical specifications for the

creation of portable analytical equipment for operational control of the technological process.

Keywords: winemaking; methods of analysis; refractive index; density; volume fraction of ethyl alcohol; wine extract

Financial Support. The work was funded within the framework of No. ГЗ 0833-2019-0022

Введение

Важнейшими показателями состава и качества винодельческой продукции являются: объемная доля этилового спирта и массовая концентрация общего экстракта, что обуславливает необходимость их определения в процессе ее производства и в готовой продукции. Принятые в винодельческой отрасли методы определения объемной доли этилового спирта по ГОСТ 32095-2013 базируются на измерении плотности дистиллята, а массовой концентрации экстракта по ГОСТ 32000-2012 разности плотностей продукта и дистиллята, соответственно. Данные методы являются арбитражными, приняты OIV (Международная организация винограда и вина), как основные при проведении этого вида анализа, но довольно трудоемки ввиду наличия стадии дистилляции. К еще одному недостатку данных методов, помимо трудоемкости и затрат времени следует отнести необходимость разрушения объекта исследования, что делает их неприемлемым при анализе уникальных и ограниченных по объему образцов. Основными подходами в решении этой проблемы выступают методы, основанные на применении газовой и жидкостной хроматографии [1, 2], а так же различные оптические методы. Наиболее интенсивно развивающиеся направления – это использование ИК спектроскопии [3–5] и ее модификации ИК Фурье спектроскопии [6–8] для определения содержания этилового спирта и отдельных компонентов экстракта вина. Они так же не лишены недостатков, в основном по причине проблемы несоответствия результатов определения арбитражным методам, принятым в виноделии. Кроме того, применение многих методов недоступно и нецелесообразно для использования на предприятиях винодельческой отрасли ввиду высокой стоимости оборудования и эксплуатационных расходов. Наиболее удобным техническим решением определения объемной доли этилового спирта и массовой концентрации общего экстракта, представленным на рынке аналитического оборудования, является анализатор типа Alex 500 от Anton Paar GmbH (Австрия). Данный портативный прибор совмещает в себе высокоточный плотномер и ИК спектрометр и настроен на определение содержания этилового спирта по интенсивности поглощения специфических длин волн в ближнем ИК диапазоне с последующим вычислением общего экстракта по данным денсиметрии. Однако и он не решает вопрос обеспечения соответствия результатов анализа методам принятым OIV. Ввиду вышесказанного, разработка и совершенствование методов анализа состава винопродукции на основе использования физических неразрушающих методов исследования представляется актуальным в плане разработки методик определения и аналитического оборудования для мониторинга технологического процесса.

Рефрактометрия (измерение показателя преломления вещества) наряду с денсиметрией (измерением плотности) как методы определения концентрации бинарных растворов нашли широкое применение в таких областях, как химическая, фармацевтическая, пищевая и винодельческая промышленности [9–11]. В первую очередь для определения массовой концентрации растворимых сухих веществ, проводимых по ГОСТ 28562-90, ГОСТ ISO 2173-2013, а также определения массовой концентрации сахаров по ГОСТ 27198-87 при приемке винограда. Их, наряду с весовым анализом, следует считать одними из старейших методов химического анализа, применяемых в аналитической химии для анализа смесей с детерминированным составом. Сочетание рефрактометрических методов с измерением плотности и других физических свойств материи, а также физико-химической обработкой пробы вещества позволяет анализировать тройные или более сложные смеси и определять состав важных продуктов промышленности и биологических объектов [11]. Довольно подробное изложение основ анализа состава растворов путем совместного применения рефрактометрии и денсиметрии на примере трехкомпонентных систем (вода–этанол–метанол) и (вода–этанол–сахароза) приведены в монографии Б.В. Иоффе [11], однако данный вопрос был плохо проработан в плане методологического и метрологического обеспечения метода.

В отечественной энохимии попытки использования данных рефрактометрии и денсиметрии с целью определения объемной доли этилового спирта и массовой концентрации общего экстракта

в различных продуктах виноделия было предложено и осуществлено А.С. Вечером еще в 50-х годах XX века [12]. Однако полученные им расчетные формулы были видоспецифичны для каждой группы продуктов виноделия и давали систематическую ошибку, вызванную их несовершенством. Ввиду того, что предложенные методы не могли конкурировать по точности с аттестованными в виноделии методами определения объемной доли этилового спирта и массовой концентрации экстракта, то они не вышли за пределы использования экспериментальных методик и не нашли отражения в нормативной документации, регламентирующей их использование для определения этих показателей в продуктах виноделия. Лишь в пивоваренной промышленности, ввиду относительной простоты состава пива, данный подход и поныне используется для определения спирта, действительного экстракта и расчета сухих веществ в начальном сусле, согласно действующему ГОСТ 12787-81.

Следует отметить, что в отличие от сухих веществ, которые определяют в исходном сырье, экстракт вина представляет собой более сложную систему, где помимо растворимых сухих веществ присутствует трехатомный спирт глицерин [13, 14], так же повышающий плотность и показатель преломления продукта и практически не удаляется при дистилляции, что заслуживает отдельной темы для исследования.

Анализ публикаций последних лет показал, что интерес к данной проблеме остается. Так например, А.М. Литовченко, В.И. Побережец (2011–2015 гг) [15, 16] предлагали различные модификации рефрактоденсиметрического метода для определения объемной доли этилового спирта и массовой концентрации общего экстракта, однако, работа не была доведена до логического завершения.

Ранее был предложен [17], а затем усовершенствован [18] методологический подход к определению объемной доли этилового спирта и массовой концентрации экстракта в виноградных винах путем измерения показателя преломления и плотности продукта с дальнейшим вычислением показателей состава на основе математической модели продукта, связывающей его состав и физические свойства, в том числе показатель преломления и плотность с содержанием этилового спирта и общего экстракта. Сложность математической модели продукта, связывающей плотность и показатель преломления с физико-химическим составом, не позволила использовать ее напрямую для создания проекта руководящего документа по определению массовой концентрации экстракта в продуктах виноделия. Данная работа должна заполнить этот пробел.

Цель настоящей работы – разработка методического и математического обеспечения метода определения массовой концентрации общего экстракта содержащей этиловый спирт продукции виноградного виноделия неразрушающими методом, основанным на измерении показателя преломления и плотности.

Объекты и методы исследований

В качестве объекта исследований была использована математическая модель напитка, связывающая фундаментальные свойства материи – плотность ρ и показатель преломления n – с содержанием этилового спирта и экстракта, предложенная нами в следующей редакции [18].

$$\begin{cases} \frac{m_B}{100} + \frac{m_{\text{сп}}}{100} + \frac{m_3}{100} = 1 \\ r_B \cdot \frac{m_B}{100} + r_{\text{сп}} \cdot \frac{m_{\text{сп}}}{100} + r_3 \cdot \frac{m_3}{100} = r \\ \frac{1}{\rho_B} \cdot \frac{m_B}{100} + \frac{(1 - \gamma(m_{\text{сп}}))}{\rho_{\text{сп}}} \cdot \frac{m_{\text{сп}}}{100} + V_3 \cdot \frac{m_3}{100} = \frac{1}{\rho} \end{cases}, \quad (1)$$

где m_B , $m_{\text{сп}}$ и m_3 – массовая доля воды, этилового спирта и экстракта соответственно, % масс;

$r_B = 2,0605 \cdot 10^{-4}$ – удельная рефракция воды, $r_{\text{сп}} = 2,7732 \cdot 10^{-4}$ – удельная рефракция этилового спирта, $r_3 = 2,069 - m_3 \cdot 2,852 \cdot 10^{-4}$ – удельная рефракции веществ экстракта;

$\rho_B = 998,203$ кг/м³ и $\rho_{\text{сп}} = 789,27$ кг/м³ – плотность воды и спирта соответственно;

$r_3 = 2,069 - m_3 \cdot 2,852 \cdot 10^{-4}$ – зависимость удельной рефракции веществ экстракта вина от их концентрации,

установленная на основании данных эксперимента [18];

$\gamma(m_{\text{сп}}) = 0,0614 + 2,01 \cdot 10^{-3} \cdot m_{\text{сп}} - 2,51 \cdot 10^{-5} \cdot m_{\text{сп}}^2 - 2,54 \cdot 10^{-7} \cdot m_{\text{сп}}^3$ – аппроксимирующая функция, учитывающая изменение удельного объема, занимаемого этиловым спиртом в системе, в зависимости от его содержания

$V_3 = 0,6144 - 1,9196 \cdot 10^{-8} \cdot m_3^3 - 8,3271 \cdot 10^{-7} \cdot m_3^2 + 2,0171 \cdot 10^{-4} \cdot m_3$ – объем, см³, который занимает 1 г веществ экстракта в растворе [18].

Удельную рефракцию вина вычисляли по формуле Лоренц–Лоренца [11]

$$r = \frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2) \cdot \rho},$$

где n и ρ – показатель преломления и плотность, кг/м³ вина при +20°C;

Измерение показателя преломления проводили согласно ГОСТ ISO 2173-2013 на рефрактометре УРЛ-1, плотности – по ГОСТ 18995.1-73 (СТ СЭВ 1504-79) ареометрами общего назначения типа АОН-2 по ГОСТ 18481-81, отградуированным в кг/дм³. Для прецизионных измерений плотности был использован пикнометрический метод, а для жидкостей с плотностью ниже, чем плотность воды были использованы образцовые спиртомеры типа АСП-1 по ГОСТ 18481-81 с ценой деления шкалы 0,1% об., с дальнейшим определением искомой плотности по спиртометрическим таблицам [19].

Предварительная метрологическая аттестация метода проводилась согласно РМГ 61-2010 [20] путем статистической обработки результатов сравнительного определения объемной доли этилового спирта по ГОСТ 32095-2013, массовой концентрации общего экстракта по ГОСТ 32000-2012 и по разрабатываемому методу на виноматериалах различного происхождения и состава.

Методика проведения исследований была следующей: на первом этапе путем численного решения системы линейных уравнений (1) были составлены таблично заданные функциональные зависимости объемной доли этилового спирта и массовой концентрации экстракта от показаний сахарной шкалы рефрактометра и плотности продукта; на втором этапе разработан алгоритм действий по вычислению массовой концентрации экстракта в спиртосодержащих продуктах виноделия по данным рефрактометрии и денсиметрии; на третьем этапе проведена предварительная метрологическая аттестация данного метода.

Результаты и их обсуждение

В результате проведенной работы были разработаны таблично заданные функции значений объемной доли этилового спирта (таблица 1) и массовой концентрации общего экстракта (таблица 2) от плотности (в диапазоне значений от 970 до 1130 кг/м³) и показаний сахарной шкалы рефрактометра (в диапазоне значений от 4,0 до 31,0% масс.).

Шаг таблиц по плотности был выбран из соображений наглядности, удобства пользования и их компактности при обеспечении достаточной точности. Использование показаний сахарной шкалы, а не абсолютного значения показателя преломления, так же обусловлено удобством при проведении измерений, обработки результатов и минимизации случайных ошибок при считывании показаний шкалы рефрактометра. Прочерки в таблице показывают ячейки с отрицательным значением объемной доли этилового спирта, либо массовой концентрации экстракта, которые лишены физического смысла. Отрицательные значения концентраций, представленные в таблицах, также лишены физического смысла, но необходимы для нахождения значений недостающих данных путем интерполяции данных таблиц до значений плотности и показаний сахарной шкалы рефрактометра для реального продукта.

Таблица 1 – Объемная доля этилового спирта, % об. от плотности продукта ρ и показаний сахарной шкалы рефрактометра B при 20°C

Table 1. Volume fraction of ethyl alcohol, % vol. depending on the density of the product ρ and the readings of the sugar scale of the refractometer B at 20 °C

B , % масс.	Плотность ρ , кг/м ³										
	970	980	990	1000	1010	1020	1030	1040	1050	1060	1070
4,0	–	12,48	8,79	5,11	1,43	–2,25	–	–	–	–	–
5,0	–	13,96	10,27	6,59	2,91	–0,77	–	–	–	–	–
6,0	–	15,44	11,75	8,07	4,39	0,71	–2,96	–	–	–	–
7,0	20,61	16,92	13,23	9,55	5,87	2,19	–1,48	–	–	–	–
8,0	22,09	18,40	14,71	11,03	7,35	3,67	0,00	–	–	–	–
9,0	23,56	19,88	16,19	12,51	8,83	5,15	1,48	–2,19	–	–	–
10,0	25,04	21,35	17,67	13,98	10,31	6,63	2,96	–0,71	–	–	–
11,0	26,61	22,92	19,24	15,56	11,88	8,20	4,53	0,86	–2,81	–	–
12,0	28,08	24,40	20,71	17,03	13,36	9,68	6,01	2,34	–1,33	–	–
13,0	29,65	25,97	22,28	18,60	14,93	11,25	7,58	3,91	0,24	–	–
14,0	31,22	27,54	23,85	20,17	16,50	12,82	9,15	5,48	1,82	–1,85	–
15,0	32,78	29,10	25,42	21,74	18,07	14,39	10,72	7,05	3,39	–0,28	–
16,0	–	30,67	26,99	23,31	19,64	15,96	12,29	8,62	4,96	1,29	–2,37
17,0	–	32,23	28,55	24,88	21,20	17,53	13,86	10,19	6,53	2,86	–0,80

Продолжение таблицы 1

	990	1000	1010	1020	1030	1040	1050	1060	1070	1080	1090
17,0	28,55	24,88	21,20	17,53	13,86	10,19	6,53	2,86	–0,80	–4,5	–
18,0	30,12	26,44	22,77	19,10	15,43	11,76	8,09	4,43	0,77	–2,89	–
19,0	31,78	28,10	24,43	20,76	17,09	13,42	9,76	6,10	2,44	–1,22	–
20,0	–	29,66	25,99	22,32	18,65	14,99	11,32	7,66	4,00	0,34	–3,31
21,0	–	31,32	27,65	23,98	20,31	16,65	12,98	9,32	5,66	2,01	–1,65
22,0	–	32,98	29,31	25,64	21,97	18,31	14,64	10,98	7,32	3,67	0,01

Продолжение таблицы 1

	1010	1020	1030	1040	1050	1060	1070	1080	1090	1100	1110
22,0	29,31	25,64	21,97	18,31	14,64	10,98	7,32	3,67	0,01	–3,64	–
23,0	30,96	27,29	23,63	19,96	16,30	12,64	8,98	5,33	1,67	–1,98	–
24,0	32,61	28,95	25,28	21,62	17,96	14,30	10,64	6,99	3,33	–0,32	–
25,0	–	30,60	26,94	23,27	19,61	15,95	12,30	8,64	4,99	1,34	–2,31
26,0	–	32,25	28,59	24,93	21,27	17,61	13,95	10,30	6,65	2,99	–0,65

Окончание таблицы 1

	1030	1040	1050	1060	1070	1080	1090	1100	1110	1120	1130
26,0	28,59	24,93	21,27	17,61	13,95	10,30	6,65	2,99	–0,65	–4,3	–
27,0	30,29	26,62	22,97	19,31	15,65	12,00	8,35	4,70	1,05	–2,60	–
28,0	31,98	28,32	24,66	21,01	17,35	13,70	10,05	6,40	2,75	–0,90	–
29,0	–	30,07	26,41	22,75	19,10	15,45	11,80	8,15	4,50	0,85	–2,79
30,0	–	31,81	28,15	24,50	20,84	17,19	13,54	9,89	6,25	2,60	–1,04
31,0	–	–	29,89	26,24	22,59	18,94	15,29	11,64	7,99	4,35	0,70

Таблица 2. Массовая концентрация общего экстракта, г/дм³ от плотности продукта ρ и показаний сахарной шкалы рефрактометра В при 20°С

Table 2. Mass concentration of the total extract, g/dm³, depending on the density of the product ρ and the readings of the sugar scale of the refractometer В at 20°С

В	Плотность ρ, кг/м ³										
	970	980	990	1000	1010	1020	1030	1040	1050	1060	1070
4,0	–	–4,70	9,51	23,15	35,93	47,67	–	–	–	–	–
5,0	–	–0,34	14,22	28,18	41,36	53,66	–	–	–	–	–
6,0	–11,06	4,05	18,83	33,08	46,62	59,26	70,81	–	–	–	–
7,0	–6,85	8,37	23,34	37,85	51,72	64,77	76,80	–	–	–	–
8,0	–2,66	12,65	27,77	42,51	56,69	70,11	82,59	–	–	–	–
9,0	1,52	16,89	32,13	47,07	61,52	75,29	88,19	100,04	–	–	–
10,0	5,71	21,10	36,44	51,55	66,24	80,32	93,61	105,93	–	–	–
11,0	10,19	25,58	40,99	56,25	71,16	85,55	99,22	111,99	123,68	–	–
12,0	14,43	29,78	45,22	60,58	75,68	90,32	104,31	117,49	129,65	–	–
13,0	19,00	34,27	49,71	65,16	80,41	95,28	109,60	123,16	135,80	–	–
14,0	23,62	38,78	54,20	69,69	85,06	100,14	114,73	128,66	141,74	153,78	–
15,0	28,32	43,34	58,69	74,19	89,66	104,90	119,74	134,00	147,47	160,00	–
16,0	–	47,95	63,21	78,69	94,21	109,59	124,64	139,18	153,03	166,00	177,91
17,0	–	52,64	67,76	83,18	98,72	114,20	129,43	144,23	158,42	171,80	184,21

Продолжение таблицы 2

	990	1000	1010	1020	1030	1040	1050	1060	1070	1080	1090
17,0	67,76	83,18	98,72	114,20	129,43	144,23	158,42	171,80	184,21	195,44	–
18,0	72,36	87,69	103,22	118,77	134,14	149,17	163,65	177,42	190,28	202,05	–
19,0	77,32	92,52	108,00	123,58	139,07	154,29	169,06	183,20	196,51	208,82	–
20,0	–	97,11	112,51	128,08	143,65	159,03	174,03	188,47	202,17	214,95	226,62
21,0	–	102,05	117,33	132,86	148,47	163,98	179,19	193,92	208,00	221,24	233,45
22,0	–	107,07	122,19	137,65	153,27	168,86	184,24	199,23	213,65	227,31	240,02

Продолжение таблицы 2

	1010	1020	1030	1040	1050	1060	1070	1080	1090	1100	1110
22,0	122,19	137,65	153,27	168,86	184,24	199,23	213,65	227,31	240,02	251,61	–
23,0	127,12	142,47	158,05	173,69	189,21	204,42	219,13	233,18	246,36	258,50	–
24,0	132,13	147,32	162,84	178,49	194,11	209,49	224,47	238,86	252,48	265,13	–
25,0	–	152,24	167,65	183,28	198,95	214,48	229,69	244,38	258,39	271,52	283,58
26,0	–	157,24	172,50	188,07	203,76	219,39	234,79	249,75	264,11	277,68	290,27

Окончание таблицы 2

	1030	1040	1050	1060	1070	1080	1090	1100	1110	1120	1130
26,0	172,50	188,07	203,76	219,39	234,79	249,75	264,11	277,68	290,27	301,69	–
27,0	177,55	193,02	208,69	224,39	239,94	255,15	269,83	283,81	296,89	308,90	–
28,0	182,68	198,00	213,62	229,35	245,01	260,42	275,39	289,73	303,28	315,83	–
29,0	–	203,19	218,71	234,43	250,17	265,74	280,96	295,64	309,61	322,68	334,66
30,0	–	208,46	223,84	239,51	255,28	270,97	286,40	301,38	315,74	329,28	341,82
31,0	–	–	229,03	244,60	260,36	276,13	291,73	306,97	321,67	335,64	348,70

Вычисление объемной доли этилового спирта и массовой концентрации экстракта по данным измерений показателя преломления и плотности находят по формуле билинейной интерполяции для функции заданной таблично [21, 22], которая для нашего случая имеет вид

$$P(\rho, B) = b_1 + b_2 \cdot (\rho - \rho_0) + b_3 \cdot (B - B_0) + b_4 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot (B - B_0), \quad (2)$$

где $b_1 = a_{00}$, $b_2 = \frac{a_{10} - a_{00}}{\rho_1 - \rho_0}$, $b_3 = \frac{a_{01} - a_{00}}{B_1 - B_0}$, $b_4 = \frac{a_{00} - a_{10} - a_{01} + a_{11}}{(\rho_1 - \rho_0) \cdot (B_1 - B_0)}$ соответственно, в обозначениях данных

таблицы, представленных на рисунке 1.

Формула (2) позволяет вычислить промежуточные данные таблицы, соответствующие плотности и показаниям сахарной шкалы рефрактометра для конкретного образца.

		ρ_0	ρ_1	

B_0	...	a_{00}	a_{10}	...
B_1	...	a_{01}	a_{11}	...
...

Рисунок 1 – Расположение данных таблицы для расчета спирта и экстракта по формуле (2)

Figure 1. Position the table data for calculating alcohol and extract according to the formula (2)

Таким образом, для нахождения объемной доли этилового спирта и массовой концентрации экстракта по плотности продукта и показаниям сахарной шкалы рефрактометра необходимо провести измерение плотности и снятие показаний по сахарной шкале рефрактометра продукта при 20°C, а затем по формуле (2), используя данные таблиц 1 и 2, провести интерполяцию данных таблиц 1 и 2 в соответствии с полученными значениями плотности и показаний сахарной шкалы рефрактометра. Проиллюстрируем это на практическом примере.

Пример. Пусть плотность продукта составляет 993,5 кг/м³, а показания сахарной шкалы рефрактометра 7,6% масс. Определить объемную долю этилового спирта и массовую концентрацию общего экстракта.

Решение.

1. Выбираем из таблицы 1 вспомогательные данные для расчета объемной доли спирта (рисунок 2)

		$\rho_0 = 990$	$\rho_1 = 1000$	

$B_0 = 7,0$...	$a_{00} = 13,23$	$a_{10} = 9,55$...
$B_1 = 8,0$...	$a_{01} = 14,71$	$a_{11} = 11,03$...
...

Рисунок 2 – Вспомогательные данные для нахождения объемной доли этилового спирта

Figure 2. Supporting data for finding the volume fraction of ethyl alcohol

2. Вычисляем коэффициенты b_1, b_2, b_3, b_4 :

$$b_1 = a_{00} = 13,23$$

$$b_2 = \frac{a_{10} - a_{00}}{\rho_1 - \rho_0} = \frac{9,55 - 13,23}{1000 - 990} = \frac{-3,68}{10} = -0,368$$

$$b_3 = \frac{a_{01} - a_{00}}{B_1 - B_0} = \frac{14,71 - 13,23}{8 - 7} = 1,48$$

$$b_4 = \frac{a_{00} - a_{10} - a_{01} + a_{11}}{(\rho_1 - \rho_0) \cdot (B_1 - B_0)} = \frac{13,23 - 9,55 - 14,71 + 11,03}{(1000 - 990) \cdot (8 - 7)} = \frac{0}{10} = 0.$$

3. Подставляем численные значения коэффициентов b_1, b_2, b_3, b_4 , а также экспериментально полученные значения плотности ρ и показаний сахарной шкалы рефрактометра B в формулу (2) и вычислим искомое значение объемной доли этилового спирта

$$P(\rho, B) = b_1 + b_2 \cdot (\rho - \rho_0) + b_3 \cdot (B - B_0) + b_4 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot (B - B_0) = 13,23 - 0,368 \cdot (993,5 - 990) + 1,48 \cdot (7,6 - 7,0) = 12,83 \cong 12,8 \% \text{ об.}$$

Аналогично вычисляем массовую концентрацию общего экстракта:

1. Выбираем из таблицы 2 вспомогательные данные для расчета

		$\rho_0 = 990$	$\rho_1 = 1000$	

$B_0 = 7,0$...	$a_{00} = 23,34$	$a_{10} = 37,85$...
$B_1 = 8,0$...	$a_{01} = 27,77$	$a_{11} = 42,51$...
...

Рисунок 3 – Вспомогательные данные для нахождения общего экстракта
 Figure 3. Supporting data for finding the total extract

2. Вычисляем коэффициенты b_1, b_2, b_3, b_4 :

$$b_1 = a_{00} = 23,34$$

$$b_2 = \frac{a_{10} - a_{00}}{\rho_1 - \rho_0} = \frac{37,85 - 23,34}{1000 - 990} = \frac{14,51}{10} = 1,451$$

$$b_3 = \frac{a_{01} - a_{00}}{B_1 - B_0} = \frac{27,77 - 23,34}{8 - 7} = 4,43$$

$$b_4 = \frac{a_{00} - a_{10} - a_{01} + a_{11}}{(\rho_1 - \rho_0) \cdot (B_1 - B_0)} = \frac{23,34 - 37,85 - 27,77 + 42,51}{(1000 - 990) \cdot (8 - 7)} = \frac{0,23}{10} = 0,023$$

3. Подставляем численные значения коэффициентов b_1, b_2, b_3, b_4 , а также экспериментально полученные значения плотности ρ и показаний сахарной шкалы рефрактометра B исследуемого образца в формулу (2) и вычислим искомое значение массовой концентрации общего экстракта

$$P(\rho, B) = b_1 + b_2 \cdot (\rho - \rho_0) + b_3 \cdot (B - B_0) + b_4 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot (B - B_0) = 23,34 + 1,451 \cdot (993,5 - 990) + 4,43 \cdot (7,6 - 7,0) + 0,023 \cdot (993,5 - 990) \cdot (7,6 - 7,0) = 31,1248 \approx 31,1 \text{ г/дм}^3$$

Результаты экспериментально проведенной проверки полученных по предлагаемой методике значений объемной доли этилового спирта и массовой концентрации общего экстракта аттестованными в виноделии методам определения согласно ГОСТ 32095-2013 и ГОСТ 32000-2012 представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Метрологическая характеристика метода определения объемной доли этилового спирта и массовой концентрации общего экстракта

Table 3. Metrological characteristics of the method for determining the volume fraction of ethyl alcohol and the mass concentration of the total extract

Диапазон определяемой величины		Расхождение с аттестованными методами при уровне значимости 5%, не более ¹⁾	
по объемной доле этилового спирта, % об.	по массовой концентрации экстракта, г/дм ³	по объемной доле этилового спирта, % об.	по массовой концентрации экстракта, г/дм ³
0,0–30,0	0–200	±0,15 (0,4)	±1,0 (1,5)
	200–300	±0,2 (0,5)	±1,4 (1,8)
	300–400	±0,2 (0,5)	±1,6 (2,0)

¹⁾ – значение величины при использовании для измерения плотности пикнометрического метода или образцового спиртомера типа АСП-1, в скобках () – при использовании ареометров общего назначения типа АОН-2

Выводы

Таким образом, в результате проведенной работы был разработан неразрушающий экспресс-метод определения объемной доли этилового спирта и массовой концентрации общего экстракта вин, основанный на измерении плотности и показателя преломления с метрологическими характеристиками близкими к аттестованным в винодельческой промышленности методам согласно ГОСТ 32095-2013 и ГОСТ 32000-2012. Результаты работы могут быть использованы для разработки руководящего документа по определению объемной доли этилового спирта и массовой концентрации общего экстракта для винодельческой отрасли, а также разработки технического задания на создание портативного прибора, основанного на одновременном измерении показателя преломления и плотности для мониторинга винодельческого производства.

Литература

1. Якуба Ю.Ф., Темердашев З.А. Хроматографические методы в анализе и идентификации виноградных вин // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19. № 4. С. 288–301.
2. Адаменко Г.В., Бурак И.И., Колков М.А. Методика определения спирта этилового методом газожидкостной хроматографии // Вестник Витебского государственного медицинского университета. 2014. Т. 13. № 4. С. 178–183.
3. Коршунова Н.А., Романов В.А., Евелева В.В. Применение спектроскопии для оценки качества виноградных вин // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Процессы и аппараты пищевых производств. 2019. № 3. С. 42–51.
4. Peng B., Ge N., Cui L., Zhao H. Monitoring of alcohol strength and titratable acidity of apple wine during fermentation using near-infrared spectroscopy. *LWT – Food Science and Technology*. 2016, V. 66, pp, 86–92.
5. Fu Q., Wang J., Lin G., Suo H., Zhao C. Short-wave near-infrared spectrometer for alcohol determination and temperature correction. *J. Anal. Methods Chem.* 2012:728128.
6. Нехорошев С.В., Клименко Л.С., Нехорошева Д.С. Определение этанола в водных средах методом ИК-фурье спектроскопии // Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: сб. тр. Барнаул: Изд-во Алтайского гос. техн. ун-та им. Ползунова, 2019. С. 93–97.
7. Debebe A., Redi-Abshiro M., Chandravanshi B.S. Non-destructive determination of ethanol levels in fermented alcoholic beverages using Fourier transform mid-infrared spectroscopy. *Chem. Cent. J.* 2017, V. 11, article 27.
8. Regmi U., Rai K.P., Palma M. Determination of organic acids in wine and spirit drinks by fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy. *J. Food Sci. & Technol. Nepal.* 2012, V. 7, pp. 36–43.
9. Березина Е.С., Киселева А.А., Филиппова Ю.В. Рефрактометрическое определение концентрации спирта в лекарственных формах // Вестник Пермской государственной фармацевтической академии. 2007. № 2. С. 123–125.
10. Гержилова В.Г. (ред.) Методы теххимического и микробиологического контроля в виноделии. Симферополь: Таврида, 2002. 259 с.
11. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. Л.: Химия, 1983. 352 с.
12. Вечер А.С. К применению прецизионной рефрактометрии в виноделии // Труды Краснодарского института пищевой промышленности. 1958. Вып. 18, С. 176–196.
13. Аникина Н.С., Гниломедова Н.В. Содержание глицерина и глюкозо-фруктозный индекс как идентифицирующие показатели подлинности вин // Магарач. Виноградарство и виноделие. 2017. № 2. С. 48–51.
14. Гниломедова Н.В., Аникина Н.С., Погорелов Д.Ю., Рябинина О.В. Влияние содержания глицерина и сахаров на физико-химические показатели, характеризующие подлинность вин // Магарач. Виноградарство и виноделие. 2017. № 3. С. 34–36.
15. Літовченко О.М., Побережець В. І. Експрес-метод визначення етилового спирту і загального екстракту в продукції виноробства // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій. 2011. Вип. 40, Т. 2. С. 319–322.
16. Побережець В.И. Определение спирта и экстракта в винах методом двух параметров // Виноделие и виноградарство. 2015. № 5. С. 24–27.
17. Тимофеев Р.Г. Методика определения объемной доли этилового спирта и общего экстракта вин на основе использования комбинированных систем для измерения плотности и коэффициента преломления жидкостей // Магарач. Виноградарство и виноделие. 2011. № 2. С. 24–25.
18. Тимофеев Р.Г. Разработка рефрактоденсиметрического метода определения содержания этилового спирта и общего экстракта вин на ЭВМ // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Процессы и аппараты пищевых производств. 2020. № 4. С. 3–11.
19. Таблицы для определения содержания этилового спирта в водно-спиртовых растворах М: Издательство стандартов, 1999. Т.1, 144 с.
20. РМГ 61-2010 «Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки». М.: Стандартинформ, 2012. 58 с.
21. Калиткин Н.Н. Численные методы. М.: Наука, 1978. 512 с.
22. Дьяконов В.П. Справочник по алгоритмам и программам на языке Бейсик для персональных ЭВМ. М.: Наука, 1989. 240 с.

References

1. Yakuba Yu.F. Temerdashev Z.A. Chromatographic methods in the analysis and identification of grape wines. *Analytics and Control*. 2015, V. 19, no. 4, pp. 288–301 (*In Russian*)
2. Adamenko G.V., Burak I.I., Kolkov M.A. Metodika opredeleniya spirta etilovogo metodom gazozhidkostnoj

- hromatografii. *Vestnik Vitebskogo gosudarstvennogo medicinskogo universiteta*. 2014, V. 13, no. 4, pp. 178–183. (In Russian)
3. Korshunova N.A., Romanov V.A., Eveleva V.V. The application of spectroscopy to assess the quality of grape wines. *Processes and Food Production Equipment*. 2019, no. 3, pp. 42–51. (In Russian)
 4. Peng B., Ge N., Cui L., Zhao H. Monitoring of alcohol strength and titratable acidity of apple wine during fermentation using near-infrared spectroscopy. *LWT – Food Science and Technology*. 2016, V. 66, pp. 86–92.
 5. Fu Q., Wang J., Lin G., Suo H., Zhao C. Short-wave near-infrared spectrometer for alcohol determination and temperature correction. *J. Anal. Methods Chem.* 2012:728128.
 6. Nekhoroshev S.V., Klimenko L.S., Nekhorosheva D.S. Determination of ethanol in aqueous media by FT-IR spectroscopy. *Technologies and equipment of the chemical, biotechnological and food industry. Collection of Works*. Barnaul, Altai State Technical University named after Polzunov Publ. 2019, pp. 93–97. (In Russian)
 7. Debebe A., Redi-Abshiro M., Chandravanshi B.S. Non-destructive determination of ethanol levels in fermented alcoholic beverages using Fourier transform mid-infrared spectroscopy. *Chem. Cent. J.* 2017, V. 11, article 27.
 8. Regmi U., Rai K.P., Palma M. Determination of organic acids in wine and spirit drinks by fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy. *J. Food Sci. & Technol. Nepal*. 2012, V. 7, pp. 36–43.
 9. Berezina E.S., Kiseleva A.A., Filippova Yu.V. Refractometric determination of the concentration of alcohol in dosage forms. *Vestnik Permskoj gosudarstvennoj farmaceuticheskoj akademii*. 2007, no. 2, pp. 123–125. (In Russian)
 10. Gerzhikova V.G. (Ed.) *Methods of techno-chemical and microbiological control in winemaking*. Simferopol, Tavrida Publ. 2002, 259 p. (In Russian)
 11. Ioffe B.V. Refractometric methods of chemistry. Leningrad, Chemistry Publ. 1983, 352 p. (In Russian)
 12. Vecher A.S. To the application of precision refractometry in winemaking. *Trudyi Krasnodarskogo instituta pischevoy promyshlennosti*. 1958, V. 18, pp. 176–196. (In Russian)
 13. Anikina N. S., Gnilomedova N. V. Glycerine content and glucose-fructose index as identifying indicators of wine authenticity. *Magarach. Viticulture and Winemaking*. 2017, no. 2, pp. 48–51. (In Russian)
 14. Gnilomedova N.V., Anikina N.S., Pogorelov D.Yu., Ryabinina O.V. The corellation between glycerin and sugar content and physicochemical indices characterizing wine authenticity. *Magarach. Viticulture and Winemaking*. 2017, no. 3, pp. 34–36. (In Russian)
 15. Litovchenko O.M. Poberezhec' V.I. Express method for determination of ethyl alcohol and total extract in winemaking products. *Scientific works of the Odessa National Academy of Food Technologies*. 2011, V. 2, Is. 40, pp. 319–322. (In Ukrainian)
 16. Poberezhets V.I. Definition of alcohol content and extract in the wines by method of two parameters. *Winemaking and Viticulture*. 2015, no. 5, pp. 24–27. (In Russian)
 17. Timofeev R.G. A methodology to determine the volume fractions of ethyl alcohol and total soluble solids based on the use of combined systems for measuring density and refraction coefficient of liquids. *Magarach. Viticulture and Winemaking*. 2011, no. 2, pp. 24–25. (In Russian)
 18. Timofeev R.G. Development of a refractodensimetric method for determining the content of ethyl alcohol and total wine extract by a computer. *Processes and Food Production Equipment*. 2020, no. 4, pp. 3–11. (In Russian)
 19. Tables for determining the content of ethyl alcohol in water-alcohol solutions. Moscow, Izdatelstvo standartov. 1999, V.1, 144 p. (In Russian)
 20. RMG 61-2010. *State system for ensuring the uniformity of measurements. Accuracy, trueness and precision measures of the procedures for quantitative chemical analysis. Methods of evaluation*. Moscow, Standartinform Publ., 2012. 58 p. (In Russian)
 21. Kalitkin N.N. *Numerical methods*. Moscow. Nauka Publ., 1978. 512 p. (In Russian)
 22. D'yakonov V.P. *Reference book on algorithms and programs in the BASIC language for personal computers*. Moscow, Nauka Publ., 1989. 240 p. (In Russian)

Информация об авторе

Руслан Генрихович Тимофеев – канд. техн. наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории тихих вин

Information about the author

Ruslan G. Timofeev, Ph.D., Associate Professor, Principal researcher of Still Wines Laboratory

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов / The author declare no conflicts of interests

Статья поступила в редакцию 26.05.2021

Одобрена после рецензирования 30.08.2021

Принята к публикации 31.08.2021

The article was submitted 26.05.2021

Approved after reviewing 30.08.2021

Accepted for publication 31.08.2021