



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.545.2

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11144

Экспресс метод определения анионов в алкогольных напитках на основе сочетания КЭ-КД

Наталья Викторовна Шелехова¹

¹ВНИИПБТ – филиал ФГБУН «Федеральный исследовательский центр питания, биотехнологии и безопасности пищи», Москва, Россия, 4953610101@mail.ru[✉]

Аннотация. Контроль химического состава алкогольных напитков является важной задачей, однако, известные инструментальные методики анализа не всегда позволяют проводить идентификацию и количественное определение целевых компонентов, обеспечивая при этом достаточное разрешение и чувствительность. В этой связи актуальной аналитической задачей становится разработка высокоэффективной методики, обеспечивающей экспрессную, высокоточную и достоверную идентификацию и количественное определение анионного состава спиртных напитков, что и определило цель настоящего исследования. В качестве объектов исследования использовали модельные растворы, содержащие: хлориды, нитраты, сульфаты, оксалаты, формиаты, фториды, фумараты, тартраты, малаты, цитраты, сукцинаты, гликоляты, ацетаты, лактаты, фосфаты, бензоаты и реальные образцы дистиллированных спиртных напитков. Исследование проводили на системах капиллярного электрофореза Agilent 7100, PrinCE 560 и 750. Регистрацию аналитического сигнала осуществляли при помощи детектора TraceDec кондуктометрическим способом. Для разработки методики выбран метод капиллярного электрофореза, подобрана композиция буферного раствора, содержащая 0.2M HIS, 0.2 MES, 1% Triton X-100, особо чистая вода, pH 5.5, по своему составу обеспечивающая одновременное селективное определение 16 анионов органических и неорганических кислот в дистиллированных спиртных напитках. Отработаны лучшие условия и режимы использования системы капиллярного электрофореза, обеспечивающие максимальное разделение и чувствительность: напряжение +20 кВ, ввод пробы гидродинамический, детектирование кондуктометрическое, температура капилляра, 24°C, давление ввода пробы 30мБар, время ввода пробы 25с, время анализа 10 мин. Найдена линейная зависимость аналитического сигнала от концентрации целевых ионов в интервале 0.10-20.0 мг/дм³. Границы относительной погрешности методики измерений не превышает 25%. Экспериментально подтверждено, что в подобранных условиях целевые ионы дают воспроизводимые площади пиков и времена миграции, что позволяет проводить идентификацию по времени удерживания и количественное определение методом абсолютной градуировки. Проведенные исследования являются основой для разработки аттестованной методики одновременного определения 16 анионов органических и неорганических кислот за 10 мин в спиртных дистиллированных напитках.

Ключевые слова: капиллярный электрофорез, кондуктометрическое детектирование, идентификация, анионы, кислоты, спиртные напитки

Благодарности: исследования проводились в рамках выполнения Государственного задания по теме №041020220006

Для цитирования: Шелехова Н.В. Экспресс метод определения анионов в алкогольных напитках на основе сочетания КЭ-КД // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 2. С. 199-215. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11144>

Original article

Express method for the determination of anions in alcoholic beverages based on the CE-CD combination

Natalya Viktorovna Shelekhova¹

¹Federal Research Centre of Nutrition, Biotechnology and Food Safety, Moscow, Russian Federation, 4953610101@mail.ru[✉]

Abstract. The control of the chemical composition of alcoholic beverages is an important task, however, the known instrumental methods of analysis do not always allow the identification and quantification of target components, while providing sufficient resolution and sensitivity. In this regard, the development of a highly efficient technique that provides express, highly accurate and reliable identification and quantitative determination of the anionic composition of alcoholic beverages becomes an urgent analytical task, which determined the purpose of this study. The objects of study were model solutions containing: chlorides, nitrates, sulphates, oxalates, formates, fluorides, fumarates, tartrates, malates, citrates, succinates, glycolates, acetates, lactates, phosphates, benzoates and real samples of distilled alcoholic beverages. The study was carried out on Agilent 7100, PrinCE 560 and 750 capillary electrophoresis systems. The analytical signal was recorded using a TraceDec detector by the conductometric method. For the development of the technique, the method of capillary electrophoresis was chosen, the following composition of the buffer solution was selected: 0.2 M HIS, 0.2 MES, 1% Triton X-100, extra pure water, pH 5.5, which provides simultaneous selective determination of 16 anions of organic and inorganic acids in distilled alcoholic drinks. The best conditions and modes of using the capillary electrophoresis system have been worked out, providing maximum separation and sensitivity: voltage +20 kV, hydrodynamic sample injection, conductometric detection, capillary temperature, 24°C, sample injection pressure 30 mbar, sample injection time 25 s, analysis time 10 min. A linear dependence of the analytical signal on the target ion concentration was found in the range of 0.10-20.0 mg/dm³. The limits of the relative error of the measurement technique does not exceed 25%. It has been experimentally confirmed that, under selected conditions, the target ions provide reproducible peak areas and migration times, which allowed carrying out identification based on retention time and quantification using the absolute calibration method. The conducted studies are the basis for the development of a certified method for the simultaneous determination of 16 anions of organic and inorganic acids in 10 minutes in distilled alcoholic beverages.

Keywords: capillary electrophoresis, conductometric detection, identification, anions, acids, alcoholic beverages.
Acknowledgments: this work was performed in accordance with the state task, state registration No. 041020220006.

For citation: Shelekhova N.V. Express method for the determination of anions in alcoholic beverages based on the CE-CD combination. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(2): 199-215. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11144>

Введение

Органические и неорганические кислоты присутствуют в составе многих алкогольных продуктов и оказывают существенное влияние не только на органолептические характеристики, но и на стойкость при хранении. Важно подчеркнуть, что в настоящее время нормативной документацией на спиртные дистиллированные напитки их анионный состав не регламентирован, что обусловлено малой разработанностью аналитической базы. Данный аспект представляет существенный пробел в научных знаниях об анионном составе многокомпонентных жидких сред, что побуждает исследователей сосредоточиться на этой проблеме [1-6].

В последние десятилетия капиллярный электрофорез (КЭ) становится все более востребованным аналитическим методом для разделения, идентификации и количественного определения широкого круга химических соединений, представляющих значительный интерес в раз-

личных областях применения [7-14]. Метод КЭ получил широкое признание и в области изучения ионного состава пищевой продукции [15-19]. Однако, недостаточная разработанность аналитических методик не позволяет получать более полную информацию об ионном составе спиртных напитков, что затрудняет изучение химического состава продуктов, полупродуктов и отходов спиртового и ликероводочного производства, проведение мониторинга биотехнологических процессов, протекающих при биотрансформации полимеров крахмалистого сырья в этанол, вследствие биокаталитической и биосинтетической конверсии.

Проблемам разработки методик и исследованию состава сложных многокомпонентных объектов, изучению химических процессов бродильных производств посвящены научные труды многочисленных исследователей [20-30]. Острая потребность в разработке методики определения анионного состава спиртных дистиллированных напитков возникла в



связи с необходимостью усовершенствования научно-практических основ комплексной системы контроля и регулирования технологических процессов производства алкогольной продукции, разработанной нами ранее [31]. Кроме того, обосновывая актуальность обсуждаемой тематики, нельзя не отметить огромную значимость разработки надежных и достоверных методик для установления химического состава спиртных напитков, что в полной мере согласуется с государственными программами развития РФ.

Цель исследования: обосновать, разработать и опробовать на реальных объектах высокоэффективную электрофоретическую методику, обеспечивающую экспрессную, высокоточную и достоверную идентификацию и количественное определение анионов неорганических и органических кислот в спиртных напитках.

Экспериментальная часть

Оборудование. Исследования проводили на базе систем капиллярного электрофореза PrinCE 560 и 750 (Нидерланды), Agilent 7100 (США), оснащенных бесконтактным кондуктометрическим детектором TraceDec (Австрия) с пределом детектирования 1×10^{-10} г/см³. Для обработки результатов измерений использовали ПО WPrince Rev.7.1.02.10.01 и ChimStation Rev. B.04.02 SP1[212]. Для взятия точных навесок использовали аналитические весы неавтоматического действия GR200 (Япония) с погрешностью взвешивания не более ± 0.0003 г. Определение водородного показателя проводили на рН-метре HI2002-03 (Германия), оснащенный электродом HI 11310 с точностью измерений ± 0.01 рН. Для приготовления растворов и дозирования проб применяли дозаторы с диапазоном дозирования 0.1-2.5 мкл и 1.0-5.0 см³ и относительной погрешностью не более $\pm 0.8\%$ и $\pm 2.5\%$ соответственно (Финляндия).

Реактивы. Государственные стандартные образцы (ГСО) состава водных рас-

творов ионов с аттестованными значениями массовой концентрации 1 г/дм³ и относительной погрешностью не более 1% при $P=0.95$.

Материалы. Кварцевый капилляр для капиллярного электрофореза длиной 150 см с внешним диаметром 360 мкм, внутренним 50 мкм (Нидерланды).

Образцы и их подготовка к анализу. Объектами исследования служили модельные растворы анионов органических и неорганических кислот, образцы виски, рома, самогона, текилы, бренди.

Обсуждение результатов

Анализ информации литературных и патентных источников показал, что в целях изучения влияния на организм человека нутриентов, содержащихся в дистиллированных спиртных напитках значительный научный и практический интерес представляют важнейшие биогенные элементы, находящиеся в производственных растворах в виде анионов: хлор – в виде хлорид-иона Cl^- , фосфор – в виде фосфат-иона PO_4^{3-} , сера – в виде сульфат-иона SO_4^{2-} , азот – в виде аниона NO_3^- . В целях изучения биотехнологических аспектов бродильных производств, процессов выдержки спиртных дистиллированных напитков в контакте с древесиной дуба, химической сущности осадкообразования и помутнений, а также других процессов, протекающих в ходе производства дистиллированных напитков, особый интерес представляют кислоты, являющиеся промежуточными продуктами цикла Кребса, в том числе: щавелевая, муравьиная, фумаровая, винная, яблочная, лимонная, янтарная, гликолевая, уксусная, молочная, присутствующие в производственных растворах в виде анионов органических кислот: оксалатов, формиатов, фумаратов, тартратов, малаатов, цитратов, сукцинатов, гликолятов, ацетатов, лактатов. Таким образом, в ходе теоретических исследований сформулирован перечень из 16 целевых аналитов для идентификации и разработаны



модельные растворы, содержащие индивидуальными растворами ионов и их смеси в диапазоне массовых концентраций от 0.10 до 20.0 мг/дм³. Выбор целевых ионов обусловлен высоким научно-практическим интересом, проявляемым технологами и нутрициологами к анионному составу спиртных напитков.

Среди значительного разнообразия методов, используемых в аналитической практике, для разработки методики определения анионного состава дистиллированных спиртных напитков, как наиболее подходящий, был выделен метод капиллярного электрофореза (КЭ), что обусловлено, в первую очередь, его высокой эффективностью, экспрессностью и эргономичностью, а также применимостью различных вариантов детектирования. Метод СЕ основан на разделении заряженных компонентов сложной смеси в кварцевом капилляре под действием приложенного электрического поля. В основе метода лежат электрокинетические явления – электромиграция ионов и других заряженных частиц и электроосмос [15-17].

Одним из ограничений КЭ с УФ-детектированием по сравнению с ВЭЖХ, является невысокая чувствительность из-за малой длины оптического пути, равного внутреннему диаметру капилляра. Однако, этот недостаток можно преодолеть за счет использования других видов детектирования [15]. С учетом вышеизложенного, для регистрации электрофореграмм, был выбран бесконтактный кондуктометрический детектор проводимости (КД), состоящий из ячейки и интерфейса, соединяющего ячейку с устройством для записи аналитического сигнала. В основе работы КД лежит измерение электропроводности раствора, пропускаемого через капилляр, проходящий внутри ячейки детектора.

Известно, что подвижность ионов определяется их степенью диссоциации в буферном растворе, и, следовательно,

значением рН. При нейтральных и щелочных значениях рН возникает сильный электроосмотический поток, который движет ионы разделяющего буфера в сторону катода [15-17]. Исследование селективности целевых ионов в зависимости от величины рН проводили на модельных растворах с использованием буферных растворов со значениями водородного показателя в интервале от 2.0-7.0 рН. Максимальную интенсивность аналитического сигнала детектора наблюдали при рН 5.5 буферного раствора.

Первоначально для приготовления буферного раствора использовали гистидин (HIS) и 2-(N-Морфолино)этансульфоновую кислоту (MES). В ходе экспериментов обнаружены искажения аналитического сигнала, выявлены хроматографические наложения и группы неполного разделения пиков. Варьирование соотношением концентраций электролитов в буферных растворах оказывало влияние на хроматографическое поведение целевых анионов, однако не позволяло добиться необходимого разрешения, при котором возможно проведение не только идентификации, но и количественного определения. Наиболее трудно разделимой оказались критическая пара пиков формиаты/фториды. Введение в состав буферного раствора неионного поверхностно активного вещества Triton X-100 заметно сказалось на селективности разделения и позволило добиться необходимой полноты разрешения критической пары пиков формиаты/фториды, не менее чем 1/2.

В результате проведенных исследований найдена оптимальная композиция буферного раствора: 0.2М HIS, 0.2 MES, 1% Triton X-100, особо чистая вода, рН 5.5. Основными критериями выбора являлись минимальный дрейф нулевой линии и максимальное разрешение хроматографических пиков. Дрейф нулевой линии, определяли как максимальное смещение среднего положения нулевой линии в течение 100 мин после выхода системы капиллярного электрофореза на рабочий



режим, составлял не более $1 \cdot 10^{-2}$ уровень флуктуационных шумов - не более $1 \cdot 10^{-4}$.

Для разделения целевых ионов был выбран немодифицированный полый капилляр из высокочистого плавленого кварца с внешним полиимидным покрытием с внешним диаметром 360 мкм, внутренним диаметром 50 мкм и общей длиной 150 см. Полиимидный слой на концах кварцевого капилляра перед установкой удаляли выжиганием. Серией опытов установлено, что использование капилляра длиной более 100 см приводит к уширению полос образца и увеличению времен миграции определяемых ионов, что, по-видимому, связано с ослаблением электрического поля. Уменьшение длины капилляра до 80 см положительно влияло на эффективность разделения и снизило время анализа до 10 мин. Дальнейшее уменьшение длины приводило к хроматографическим наложениям и неполному разделению пиков.

На следующем этапе исследований испытывали различные варианты режимных параметров системы капиллярного электрофореза. Высокое напряжение, подаваемое на электроды, программировали в интервале +10 кВ...+30 кВ, при этом, контролировали значение силы тока в капилляре во время анализов, как показателя изменения буферной емкости. Известно, что оптимальная сила тока при реализации метода капиллярного электрофореза, обычно не превышает 50 мкА, максимально допустимая составляет 250 мкА. Значительная сила тока может приводить не только к нагреванию, но и к кипению буферного раствора, появлению пузырьков газа и прерыванию электрической цепи [19].

В ходе исследований при напряжении +10 кВ была зафиксирована сила тока равная 1.4 мкА. При этом, наблюдали асимметричные пики целевых ионов с размытым тылом и уменьшение разрешения, что могло быть вызвано размыванием полос образца в колонке. Время анализа – 25 мин. При увеличении напряжения до

+15 кВ сила тока зарегистрирована на уровне 2.1 мкА, значимых улучшений отмечено не было. При увеличении напряжения до +20 кВ сила тока составила 2.8 мкА, форма пиков значительно улучшилась, время анализа составило 18 мин. Оптимальным оказалось напряжение +30 кВ, подаваемое на электроды, при этом максимальная сила тока составляла 4.2 мкА, время анализа составляло 9 мин.

Вопрос о влиянии температуры термостатирования на эффективность и селективность разделения в КЭ все еще остается предметом оживленных дискуссий. Традиционно, отведение Джоулева тепла в системах капиллярного электрофореза реализуют за счет воздушного или водяного охлаждения. Технические характеристики выбранных для проведения настоящего исследования систем капиллярного электрофореза позволяли устанавливать температурные параметры как выше, так и ниже температуры окружающей среды, что оказалось возможным за счет использования производителями оборудования термоэлектрического преобразователя, принцип действия которого основан на эффекте Пельтье.

Опыты по варьированию температуры термостата капилляра проводили в диапазоне от +15 до +30°C, температуры поддона с буферным раствором и образцами в диапазоне от +10 до +35°C. Установлено, что изменение температуры поддона автосэмплера и термостата колонки сказывалось на временах удерживания и разрешении хроматографических пиков. Найдены лучшие параметры термостатирования, обеспечивающие достаточное разделение и чувствительность составляли: для поддона автосэмплера +25°C, для термостата колонки +25°C. Повышение температуры до +30°C, по-видимому, оказывает влияние на вязкость и электропроводность буферного раствора, что приводит к смещению вре-

мен миграции ионов, нестабильности нулевой линии, появлению шумов и искажению формы пиков.

Изучена зависимость относительных времен миграции анионов органических и неорганических кислот от их массовых концентраций. Эффективность разделения по целевым анализам наблюдали при изменении их содержания в диапазоне 0.10-20.0 мг/дм³. Дальнейшее увеличение концентраций до 50-100 мг/дм³ приводило к уширению оснований пиков, вследствие закономерного размывания электрофоретических зон. Найденная зависимость не противоречит, и в полной мере согласуется с известными литературными данными о хроматографических процессах и явлениях. На основании анализа экспериментальных данных установлен диапазон измеряемых массовых концентраций определяемых ионов от 0.1 до 20.0 мг/дм³.

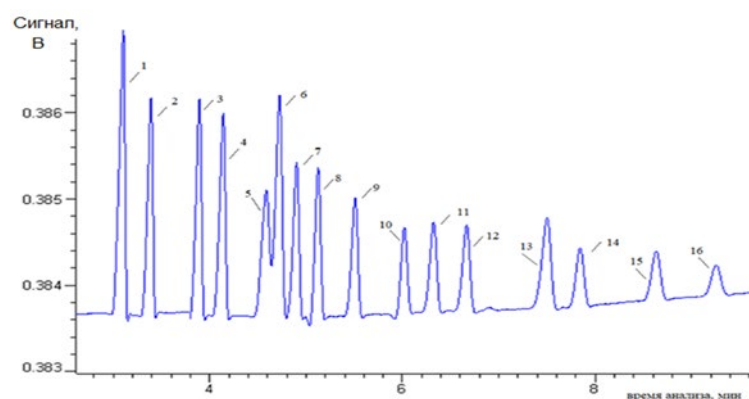
Одной из проблем, возникающих при реализации аналитических методов является воспроизводимый ввод малых объемов пробы. Обычно, при реализации метода капиллярного электрофореза, вводимый объем не превышает нескольких нанолитров. Важно отметить, что большие объемы уменьшают эффективность разделения за счет перегрузки. В ходе исследований испытано два варианта ввода пробы: электрокинетический и гидродинамический. Установлено, что целях повышения точности анализа предпочтительнее гидродинамический ввод пробы, который не только не нарушает состав образца, в отличие от электрокинетического ввода, но и является более воспроизводимым. Подобраны оптимальные параметры гидродинамического ввода: время ввода пробы 20 с, давление от 40 мБар.

Известно, что при использовании кварцевых капилляров возникает ряд проблем вследствие адсорбции различных загрязнений на внутренней поверхности капилляра, нарушающих структуру диффузного слоя, что приводит

к снижению скорости электроосмотического потока, отсутствию стабильности нулевой линии и увеличению времен миграции анализируемых ионов [15-17]. В целях предотвращения адсорбции компонентов анализируемой пробы на стенке капилляра обычно применяют метод промывок.

Состав промывочных растворов и алгоритм промывок подбирали экспериментально, основываясь на результатах ранее проведенных собственных исследований и практического опыта реализации метода КЭ, а также предполагаемой природе загрязняющих компонентов. Варьировали концентрации промывочных растворов, прилагаемое давление, продолжительность промывок. Установлено, что промывку капилляра целесообразно проводить при постоянном давлении 2000 мБар. При подготовке нового капилляра к работе лучшей является следующая схема: первоначально капилляр промывают 1М раствором NaOH в течении 300 мин, затем деионизованной водой в течении 30 мин и рабочим электролитом 300 мин.

Согласно данным научных источников, времена миграции могут являться маркером кондиционного состояния капилляра. Экспериментально подтверждено, что увеличение воспроизводимости параметров миграции и селективности разделения анионов может быть достигнуто за счет использования специальной схемы промывки капилляра. В ходе исследований предложена и отработана схема промывки для регенерации загрязненного капилляра. Сначала промывку проводили деионизованной водой в течении 10 мин, затем 1М раствором NaOH 60 мин. Последующую промывку деионизованной водой 20 мин. выполняли с целью удаления остатков щелочи. Затем промывали 1 М раствором HCl в течении 30 мин и деионизованной водой 20 мин. Финишную промывку для кондиционирования поверхности капилляра



1 – хлориды, 2 – нитраты, 3 – сульфаты, 4 – оксалаты, 5 – формиаты, 6 – фториды, 7 – фумараты, 8 – тарtratoы, 9 – малаты, 10 – цитраты, 11 – сукцинаты, 12 – гликоляты, 13 – ацетаты, 14 – лактаты, 15 – фосфаты, 16 – бензоаты

Рис. 1. Электрофореграмма модельного раствора анионов неорганических и органических кислот

Fig. 1. Electropherogram of a model solution of anions of inorganic and organic acids

проводили буферным раствором в течение 180 мин. Экспериментальная проверка предложенного алгоритма процедур подготовки капилляра к работе, как в случае с новым, так и при регенерации загрязненного капилляра, продемонстрировала высокую эффективность.

Таким образом, в результате проведенных исследований, разработана схема промывки капилляра, изучено влияние ряда параметров на правильность и воспроизводимость разделения, найдены оптимальные режимы работы системы капиллярного электрофореза, обеспечивающие одновременное селективное разделение 16 анионов за 10 мин (табл.1).

С применением подобранных условий получены электрофореграммы модельной смеси анионов неорганических и органических кислот с концентрацией 0.1, 1.0, 5.0, 10 и 20 мг/дм³. В качестве иллюстрации представлена электрофореграмма модельного раствора МР2 (рис.1).

Показано, что пики, зарегистрированные при выбранных параметрах, симметричны, имеют форму гауссовой кривой, соотношение высоты пика к уровню шума не менее 2:1, полноту разрешения – не менее, чем 1/2 от высоты пика. Следует подчеркнуть, что в случае с гауссовыми кривыми высота пика также может

отражать относительное содержание вещества в пробе. На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что данное направление исследований перспективно для развития в векторе количественного определения целевых ионов. Количественный анализ основан на измерении площадей или высот пиков. Некоторые исследователи полагают, что при стабильности условий обнаружения, высота пика может рассматриваться как определяющий параметр для пика, другие считают площади пиков достаточным параметром для количественного определения.

В ходе настоящего эксперимента проведена серия опытов на модельном растворе МР2, в результате которых рассчитаны воспроизводимость времен удерживания, площадей и высоты пиков. Анализ полученных экспериментальных данных подтвердил стабильность времен удерживания целевых анионов. Установлено, что максимальное отклонение показателя «время удерживания» составляет не более 0.6% (рис.2).

В ходе исследований получены экспериментальные данные (рис. 3), подтвер-

Таблица 1. Параметры работы системы капиллярного электрофореза для определения анионов органических и неорганических кислот в спиртных дистиллированных напитках
 Table 1. Operating parameters of the capillary electrophoresis system for the determination of anions of organic and inorganic acids in distilled alcoholic beverages

Параметр	Интервал варьирования	Выбранные параметры
Длина капилляра	60...150 см	80 см
Давление промывки капилляра	250-2500 мБар	2000 мБар
Напряжение на электроды	+10 ...+30 кВ	+20 кВ
Температура термостата капилляра	+15 °С ... +35°С	24°С
Температура поддона с буферным раствором и образцами	+10 °С... +30 °С	24°С
Ввод пробы	электрокинетический / гидродинамический	гидродинамический
Давление ввода пробы	10 ... 40 мБар	30 мБар
Время ввода пробы	10 ...100 с	25с
Детектирование	кондуктометрическое	кондуктометрическое
Время анализа	5...20 мин	10 мин
Ведущий электролит	0.1-1.0 М HIS, 0.1-1.0 MES, 0.5-2% Triton X-100	0.2М HIS, 0.2 MES, 1% Triton X-100

ждающие стабильность показателя «высота пиков». Установлено, что максимальное отклонение по показателю «высота пика» составляет не более 3.3 %.

Обработка и анализ экспериментальных данных по показателю «площадь пика» позволяет сделать вывод о стабильности на протяжении 10 опытов. Максимальное отклонение показателя «площадь пика» составляет не более 4.1% (рис. 4).

Таким образом, на основании вышеизложенного можно заключить, что показатели «площадь пика» и «высота пика» приемлемы для расчета массовых концентраций целевых анионов в диапазоне массовых концентраций от 0.1 до 20.0 мг/дм³.

Исследование зависимости аналитического сигнала от концентрации определяемого иона в модельном растворе проводили пределах предполагаемой аналитической области методики в диапазоне от 0.1-20.0 мг/дм³. Для построения градуировочной кривой готовили 5 уровней модельных растворов, массовой концентрацией 0.1 мг/дм³, 1.0, 5.0, 10.0, 20 мг/дм³, которые соответствовали началу, середине и концу диапазона определений.

Экспериментально доказано, что градуировочные графики для целевых анионов в координатах концентрация-площадь пика обладают линейной зависимостью в диапазоне 0.1-20.0 мг/дм³. Коэффициент корреляции R² составляет не менее 0.99.

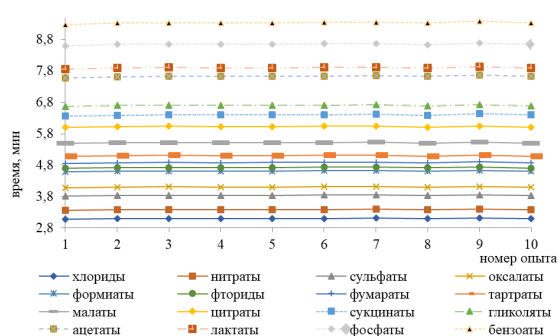


Рис. 2. Времена удерживания целевых анионов
 Fig. 2. Retention times of target anions

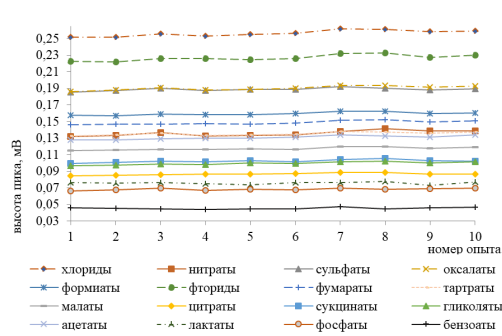


Рис. 3. Высота пиков
 Fig. 3. Peak height

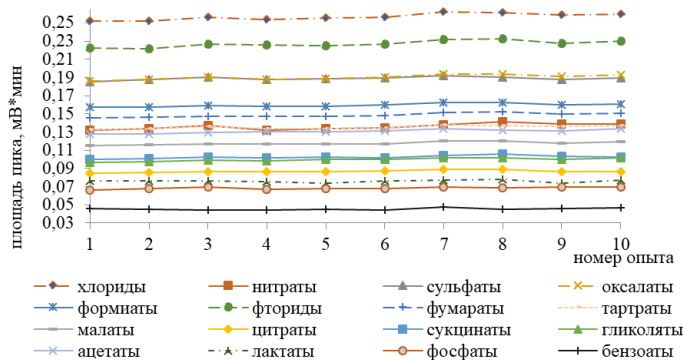


Рис. 4. Площади пиков
 Fig. 4. Peak areas

Одной из важнейших валидационных характеристик методики является ее специфичность, то есть возможность определения целевых аналитов при наличии в пробе типичных мешающих минорных компонентов. При этом, точность результатов анализа в целом и ее отдельные составляющие, правильность и воспроизводимость, могут сильно изменяться в зависимости от состава образца.

В целях выявления взаимосвязи между матрицей образца и идентификацией целевых ионов исследовали специфичность методики, анализируя пробы различных спиртных напитков в нескольких повторностях. Анализ полученных хроматограмм показал, что матрица пробы не препятствует хроматографическому разделению и идентификации целевых аналитов, случаи наложения пиков и артефакты не обнаружены. Результаты экспериментов подтвердили пригодность методики для количественного определения анионного состава спиртных дистиллированных напитков. Установлено, что

границы относительной погрешности методики при $P=0.95$ в диапазоне измеряемых массовых концентраций от 0.1 до 10.0 мг/дм³ составляют не более 25%, в диапазоне свыше 10.0 до 20.0 мг/дм³ не более 18%, показатель воспроизводимости 14 и 11%, показатель повторяемости ОСКО 6 и 9% соответственно.

Разработанная методика апробирована на реальных образцах спиртных напитков, приготовленных на основе дистиллятов: в том числе на виски, роме, текиле, чаче, бренди и самогоне. В ходе исследований сформулированы практические рекомендации по количественному определению анионов. Идентификацию определяемых ионов проводили по времени удерживания, количественное определение методом абсолютной градуировки. Образцы анализировали в двух повторностях в условиях повторяемости. Если обнаруживали, что массовая концентрация иона находится выше границы диапазона измерений, образец разбавляли деионизованной водой, но не более, чем в 10 раз.

Таблица 2. Результаты исследования анионного состава рома, текилы, чачи, бренди, самогона методом КЭ-КД

Table 2. The results of the study of the anionic composition of rum, tequila, chacha, brandy, moonshine by the CE-CD method

Аналит, мг/дм ³	Ром Havana Club (Куба)	Olmeca Tequila Blanco (Мексика)	Chacha Premium Saperavi Muscat (Грузия)	Бренди Vecchia Romagna (Италия)	Самогон Самогонь с медом и перцем (Беларусь)
хлориды	1.03±0.21	0.50±0.10	52.74±9.50	1.11±0.22	2.94±0.59
нитраты	менее 0.1	менее 0.1	0.40±0.08	2.94±0.56	1.19±0.23
сульфаты	не обнаружено	0.86±0.17	17.59±3.17	4.36±0.87	2.38±0.47
оксалаты	1.34±0.27	менее 0.1	не обнаружено	2.13±0.43	менее 0.1
формиаты	40.77±7.34	13.47±2.43	0.32±0.06	12.80±2.30	0.10±0.02
фториды	не обнаружено	не обнаружено	не обнаружено	не обнаружено	менее 0.1
фумараты	не обнаружено	не обнаружено	не обнаружено	0.70±0.14	0.10±0.02
тартраты	0.65±0.13	не обнаружено	не обнаружено	2.14±0.43	не обнаружено
малаты	не обнаружено	не обнаружено	не обнаружено	3.83±0.77	0.10±0.02
цитраты	не обнаружено	не обнаружено	13.80±2.48	0.96±0.19	не обнаружено
сукцинаты	не обнаружено	не обнаружено	не обнаружено	0.82±0.16	0.10±0.02
гликоляты	35.45±6.38	35.45±6.38	не обнаружено	1.26±0.25	менее 0.1
ацетаты	не обнаружено	117.33±21.12	115.56±20.8	46.77±8.42	15.36±2.76
лактаты	не обнаружено	9.96±1.99	не обнаружено	17.31±3.12	6.72±1.34
фосфаты	12.70±2.29	не обнаружено	7.79±1.56	3.01±0.60	не обнаружено
бензоаты	5.70±1.14	13.10±2.36	не обнаружено	не обнаружено	0.48±0.10

Результаты исследований анионного состава спиртных напитков, приготовленных на основе дистиллятов, представлены в таблицах 2-3.

Данные таблицы 2 свидетельствуют, что исследованные образцы спиртных дистиллированных напитков значительно отличаются друг от друга по содержанию анионов органических и неорганических кислот. Наиболее значительные различия выявлены в образцах Olmeca Tequila Blanco и Chacha Premium Sa-

peravi Muscat, что можно объяснить особенностями технологии производства, так и видом используемого сырья: для приготовления текилы используют сок голубой агавы, для приготовления чачи - гроздь винограда с гребнями. В образце чачи обнаружена наибольшая массовая концентрация хлоридов, что, по-видимому, связано с химическим составом винограда, который, как известно, зависит не только от сорта, но и от климата, состава почвы произрастания и метеороло-

Таблица 3. Результаты исследования анионного состава виски различного географического происхождения методом КЭ-КД

Table 3. The results of the study of the anionic composition of whiskey of different geographical origin by the CE-CD method

Аналит, мг/дм ³	Виски Lambron Castle (Армения)	Виски IBEX (Россия)	Виски Scottish Land (Шотландия)	Виски Tullamore Dew (Ирландия)	Виски Iwai Tradition (Япония)
хлориды	5.58±1.11	3.65±0.73	0.76±0.15	0.58±0.15	0.54±0.14
нитраты	1.95±0.39	1.11±0.22	менее 0.1	0.51±0.13	0.19±0.05
сульфаты	4.05±0.81	4.36±0.87	0.83±0.16	0.29±0.07	0.71±0.18
оксалаты	0.55±0.11	0.28±0.06	1.07±0.21	0.94±0.23	1.35±0.34
формиаты	3.60±0.72	6.92±1.38	9.58 ±1.9	12.40±3.10	13.53±3.38
фториды	0.39±0.08	не обнаружено	не обнаружено	не обнаружено	не обнаружено
фумараты	менее 0.1	не обнаружено	0.10 ±0.02	не обнаружено	0.77±0.19
тарtratoы	не обнаружено	1.87±0.37	4.24±0.84	1.05±0.26	1.56±0.39
малаты	0.25±0.05	1.07±0.21	1.26±0.25	0.84±0.21	не обнаружено
цитраты	0.65±0.13	0.29±0.06	0.36±0.07	не обнаружено	не обнаружено
сукцинаты	0.11±0.02	2.81±0.56	1.08±0.21	0.78±0.20	не обнаружено
гликоляты	2.41±0.48	2.27±0.45	6.01±1.20	8.86±2.22	8.91±2.23
ацетаты	9.70±1.94	менее 0.1	75.29±18.82	не обнаружено	70.60±17.65
лактаты	2.92±0.58	не обнаружено	4.81±0.96	не обнаружено	6.51±1.63
фосфаты	2.84±0.57	0.50±0.10	1.83±0.37	3.40±0.85	5.51±1.38
бензоаты	не обнаружено	2.36±0.47	не обнаружено	не обнаружено	не обнаружено

гических условий года. Кроме того, в образцах текилы и чачи, по сравнению с остальными исследованными образцами, найдено повышенное содержание ацетатов 117.33 и 115.56 мг/дм³ соответственно, которые оказывают негативное влияние на органолептические свойства напитков, придавая им неприятный аромат и жгучий вкус.

В производстве рома в качестве исходного сырья используют либо тростниковый сок, либо мелассу – отход сахарно-тростникового производства. Меласса является трудно сбраживаемым сырьем, поэтому, в технологии используют расы осмофильных дрожжей, способные выдерживать значительные концентрации

сухих веществ в среде. Некоторые производители используют собственные производственные культуры, адаптированные к конкретным условиям сбраживания, характерным для данного предприятия. Содержание формиатов 40.77 мг/дм³ и гликолятов 35.45 мг/дм³ в образце рома Navana Club может быть обусловлено не только отличиями в сырье, но и особенностями метаболизма дрожжей сахармицетов, используемых в процессе спиртового брожения. Повышенная концентрация фосфатов 12.70 мг/дм³, косвенно объясняется известными научными данными о введении фосфорного питания для дрожжей в ходе технологического процесса сбраживания мелассы.

Фториды массовой концентрацией менее 0.1 и 0.39 мг/дм³ обнаружены в образце самогона СамОгонь с медом и перцем и виски Lambton Castle, что, по всей вероятности, связано с особенностями состава технологической воды, используемой для приготовления напитков. Виски Lambton Castle, IBEX и Scottish Land в целом, показали сопоставимые результаты.

Повышенное содержание ацетатов 70.60 и 75.29 мг/дм³ в виски Iwai Tradition (Япония) и Scottish Land (Шотландия) соответственно, может быть объяснено особенностями технологии производства – длительной выдержкой в дубовых бочках. Следует отметить, что классические технологии приготовления виски подразумевают выдержку висковых дистиллятов в бочках из американского и французского дуба, однако, виски Iwai Tradition выдерживают в бочках из японского дуба. Известно, что химический состав древесины дубовых бочек может быть обусловлен влиянием условий произрастания дуба, сезона заготовки, анатомической структуры древесины и множеством других факторов, которые, к сожалению, еще недостаточно изучены. Исследованиями, проведенными нами ранее, установлено влияние степени обжига и вида древесины дуба на образование летучих органических примесей и катионов в этанольных растворах [20].

В образцах виски Tullamore Dew и Iwai Tradition обнаружены наиболее высокие массовые концентрации формиатов 12.40 и 13.53 мг/дм³ соответственно. Известно, что муравьиная кислота синтезируется дрожжами *Saccharomyces cerevisiae* при биосинтетической конверсии полимеров зернового сырья, где пируват окисляется до формиата и других побочных метаболитов [32-34]. Кроме того, согласно литературным данным, муравьиная кислота может образоваться и непосредственно при термическом распаде веществ древесины.

Полученные в ходе настоящего исследования экспериментальные данные согласуются с общепринятыми теоретическими представлениями и сведениями о составе спиртных дистиллированных напитков, полученных с применением методов мокрой химии. Внедрение разработанной аналитической процедуры одновременного определения анионов органических и неорганических кислот методом капиллярного электрофореза с кондуктометрическим детектированием в практику технологического контроля бродильных производств позволит генерировать новые знания о химических превращениях, происходящих в ходе биотехнологических и технологических процессов производства спиртных дистиллированных напитков и получить продукт с заданными свойствами.

Заключение

Изучены аналитические возможности метода капиллярного электрофореза с гидродинамическим вводом пробы и кондуктометрическим детектированием для идентификации анионов в спиртных напитках. Подобраны режимы работы системы капиллярного электрофореза и композиция электролитов буферного раствора, обеспечивающие одновременное селективное определение 16 анионов органических и неорганических кислот в спиртных напитках за 10 мин.

Разработана методика определения хлоридов, нитратов, сульфатов, оксалатов, формиатов, фторидов, фумаратов, тартратов, малатов, сукцинатов, гликолятов, ацетатов, лактатов, фосфатов, бензоатов на уровне статистически значимых концентраций в диапазоне от 0.10 до 20.0 мг/дм³. Установлено, что границы относительной погрешности методики измерений не превышает 25%. Разработанная методика опробована на реальных объектах. Полученные данные хорошо согласуются с известными данными, полученными методами мокрой химией. Сделан вывод о пригодности методики



для анализа анионного состава спиртных дистиллированных напитков.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет из-

Список литературы

1. Рудаков О.Б., Никитина С.Ю. Тренды в аналитическом контроле качества питьевого этанола. // *Аналитика и контроль*. 2017. Т. 21, № 3. С. 180-196.
2. Kamentsev M.Y., Yakimova N.M., Moskvina L.N. Expansion of Analytical Possibilities of Capillary Electrophoresis in Chemical Technological Control. // *J Anal Chem*. 2019. Vol. 74. P. 1135-1139.
3. Buglass A.J. Handbook of alcoholic beverages: Technical, analytical and nutritional aspects. John Wiley & Sons; 2011. 1208 p.
4. Wanikawa A., Sugimoto T.A. Narrative Review of Sulfur Compounds in Whisk(e)y // *Molecules*. 2022. Vol. 27(5). P. 1672.
5. Gregorio Castañeda, Juana Rodríguez-Flores, Angel Ríos Analytical approaches to expanding the use of capillary electrophoresis in routine food analysis // *Journal of Separation Science*. 2005. Vol. 28, no 9-10. P. 915-924.
6. Martínková E., Křížek T., Coufal P. Determination of nitrites and nitrates in drinking water using capillary electrophoresis. // *Chem. Pap*. 2014. Vol. 68. P. 1008-1014.
7. Adams F., Adriaens M. The metamorphosis of analytical chemistry. // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2020. Vol. 412. P. 3525-3537.
8. Kitagawa F., Otsuka K. Recent applications of on-line sample preconcentration techniques in capillary electrophoresis // *J. Chrom. A*. 2014. Vol. 1335. P. 43-60.
9. Farsang R, Kovacs Z, Jarvas G, Guttman A. Ultrahigh-Sensitivity Capillary Electrophoresis Analysis of Trace Amounts of Nitrate and Nitrite in Environmental Water Samples // *Separations*. 2022. Vol. 9(11). P. 333.
10. Fukushi K., Tada K., Takeda S., Wakida S., Yamane M., Higashi K., Hiroyuki K. Simultaneous determination of nitrate and nitrite ions in seawater by capillary zone electrophoresis using artificial seawater as the carrier solution // *Journal of Chromatography A*. 1999. Vol. 838. P. 303-311.
11. Padarauskas A., Paliulionyte, V., Pranaityte B. (2001). Single-run capillary electrophoretic determination of inorganic nitrogen species in rainwater // *Analytical Chemistry*. 2001. Vol. 73. P. 267-271.
12. Röder A., Bachmann K. Simultaneous determination of organic and inorganic anions in the sub- $\mu\text{mol/l}$ range in rain water by capillary zone electrophoresis // *Journal of Chromatography A*. 1995. Vol. 689. P. 305-311.
13. Polyakova E.V., Shuvaeva O.V., Borisov A.S. Determination of Citrate Ions in Blood Plasma by Capillary Zone Electrophoresis. // *J Anal Chem*. 2018. Vol. 73. P. 906-909.
14. Evtuyugin G.A., Porfireva, A.V. Determination of Organic Compounds in Aqueous-Organic and Dispersed Media Using Electrochemical Methods of Analysis // *Journal of Analytical Chemistry*. 2021. Vol. 76. P. 1131-1143.
15. Комарова Н.В., Каменцев Я.С. Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза «Капель». СПб. Веда. 2006. 212 с.
16. Rizzi A Fundamental aspects of chiral separations by capillary electrophoresis // *Electrophoresis*. 2001. Vol. 22. P. 3079-3106.
17. Kodama S., Yamamoto A., Aizawa S., Honda Y., Suzuki K., Kemmei T., Taga A., Enantioseparation of α -hydroxy acids by chiral ligand exchange CE with a dual central metal ion system // *Electrophoresis*. 2012. Vol. 33. P. 2920-2924.



18. Kamentsev M.Y., Mamedova S.N., Moskvina L.N., Yakimova N.M. Determination of chloride and sulfate ions in high-purity water by capillary electrophoresis // *J Anal Chem.* 2015. Vol. 70. P. 193-197.

19. Kartsova, L.A., Makeeva, D.V., Besonova, E.A. Current Status of Capillary Electrophoresis. // *J Anal Chem.* 2020. Vol. 75. P. 1497-1513.

20. Шелехова Н.В. Экспресс-метод определения летучих органических примесей в спиртных дистиллированных напитках на основе сочетания ГХ/ПВД и ГХ/МСД. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2022. Т. 22, № 1. С.58-68.

21. Рудаков О.Б., Шелехова Н.В., Рудаков Я.О., Селеменев В.Ф., Харченко Г.Ю. Экспрессное определение метанола в спиртных напитках методом газовой хромато-масс-спектрометрии. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2022. Т. 22, № 2. С. 116-125.

22. Савчук С.А., Нужный В.П., Рожанец В.В. Химия и токсикология этилового спирта и напитков, изготовленных на его основе. Хроматографический анализ спиртных напитков. М. Ленанд. 2017. 184 с.

23. Рудаков О.Б., Шелехова Н.В., Полянский К.К., Селеменев В.Ф. Определение фурфурола в этиловом спирте и водках методом газовой хромато-масс-спектрометрии // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2021. Т. 21, № 6. С. 812-818.

24. Скурихин И.М. Виноделие и виноградарство СССР. 1960. № 1. С. 8-15.

25. Джанполадян Л.М. Сборник трудов Армянского НИИ виноградарства, виноделия и плодоводства. Ереван. 1957. С. 5-19.

26. Личев В.И. Разработка технологии получения экстракта из древесины дуба. М. ЦНИИТЭИ Пищепром. 1977. 40с.

27. Барановская В.Б., Медведевских М.Ю., Карпов Ю.А. Актуальные проблемы качества химического анализа. //

Аналитика и контроль. 2021. Т. 25, № 4. С. 273-279.

28. Валидация аналитических методов: пер. с англ. яз. 2-го изд. под ред. Г.Р. Нежиховского. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях: пер. с англ. яз. 3-го изд. под ред. Р.Л. Кадиса. Руководства для лабораторий. СПб.: Профессия. 2016. 312 с.

29. Ramsey M.H., Ellison S.L.R., Roston P. Measurement uncertainty arising from sampling: a guide to methods and approaches. Second Edition, Eurachem. 2019. 120 p.

30. Mosulishvili L.M., Barnov V.A., Tsibakhashvili N.Y., Engelhardt H., Beck W. Enhancing Detection Sensitivity in Capillary Electrophoresis. // *J Anal Chem.* 2001. Vol. 56. P. 512-514.

31. Шелехова Н.В., Поляков В.А., Римарева Л.В. Комплексная система контроля производства этилового спирта и спиртных напитков. // *Хранение и переработка сельхозсырья.* 2015. № 12. С. 55-56.

32. Меледина Т.В., Давыденко С.Г. Дрожжи *Saccharomyces cerevisiae*. Морфология, химический состав, метаболизм. СПб. Университет ИТМО. 2015. 88 с.

33. Manshin D., Meledina T.V., Britvina T., Davydenko S.G., Shelekhova N.V., Andreev V., Andreeva A. Comparison of the yeast *Saccharomyces cerevisiae* var. *boulardii* and top-fermenting brewing yeast strains during the fermentation of model nutrient media and beer wort. // *Agronomy Research this link is disabled.* 2022. Vol. 20(3). P. 625-636.

34. Шелехова Н.В., Шелехова Т.М., Скворцова Л.И., Полтавская Н.В. Определение летучих органических примесей в виски методом газовой хромато-масс-спектрометрии // *Техника и технология пищевых производств.* 2022. Т. 52, № 4. С. 787-796.

References

1. Rudakov O.B., Nikitina S.Yu. Trends in the analytical quality control of drinking ethanol. *Analytics and control.* 2017; 21(3):



- 180-196. <https://doi.org/10.15826/analitika.2017.21.3.010>
2. Kamentsev M.Yu., Yakimova N.M., Moskvina L.N. Expanding the Analytical Capabilities of Capillary Electrophoresis in Chemical Process Control. *J Anal Chem.* 2019; 74: 1135-1139. <https://doi.org/10.1134/S106193481910006X>
3. Buglass A.J. Handbook of alcoholic beverages: Technical, analytical and nutritional aspects. John Wiley&Sons; 2011. 1208 p. <https://doi.org/10.1002/9780470976524>
4. Wanikawa A., Sugimoto T.A. Narrative Review of Sulfur Compounds in Whisk(e)y. *Molecules.* 2022; 27(5):1672. <https://doi.org/10.3390/molecules27051672>
5. Gregorio Castañeda, Juana Rodríguez-Flores, Angel Ríos. Analytical approaches to expanding the use of capillary electrophoresis in routine food analysis. *Journal of Separation Science.* 2005; 28(9-20): 915-924. <https://doi.org/10.1002/jssc.200500036>
6. Martinková E.; Křížek T.; Coufal P. Determination of nitrites and nitrates in drinking water using capillary electrophoresis. *Chem. Pap.* 2014; 68: 1008-1014. <https://doi.org/10.2478/s11696-014-0548-4>
7. Adams F., Adriaens M. The metamorphosis of analytical chemistry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry.* 2020; 412: 3525-3537.
8. Kitagawa F., Otsuka K. Recent applications of on-line sample preconcentration techniques in capillary electrophoresis. *J. Chrom. A.* 2014; 1335: 43-60.
9. Farsang R, Kovacs Z, Jarvas G, Guttman A. Ultrahigh-Sensitivity Capillary Electrophoresis Analysis of Trace Amounts of Nitrate and Nitrite in Environmental Water Samples. *Separations.* 2022; 9(11):333. <https://doi.org/10.3390/separations9110333>
10. Fukushi K., Tada K., Takeda S., Wakida S., Yamane M., Higashi K., Hiroyuki K. Simultaneous determination of nitrate and nitrite ions in seawater by capillary zone electrophoresis using artificial seawater as the carrier solution. *Journal of Chromatography A.* 1999; 838: 303-311. [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673\(99\)00214-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(99)00214-9)
11. Padarauskas A., Paliulionyte, V., Pranaityte B. Single-run capillary electrophoretic determination of inorganic nitrogen species in rainwater. *Analytical Chemistry.* 2001; 73: 267-271. <http://dx.doi.org/10.1021/ac000674s10.1021/ac000674s>
12. Roder A., Bachmann K. Simultaneous determination of organic and inorganic anions in the sub- $\mu\text{mol/l}$ range in rain water by capillary zone electrophoresis. *Journal of Chromatography A.* 1995; 689: 305-311. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9673\(94\)00895-G](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9673(94)00895-G)
13. Polyakova E.V., Shuvaeva O.V., Borisov A.S. Determination of Citrate Ions in Blood Plasma by Capillary Zone Electrophoresis. *J Anal Chem.* 2018; 73: 906-909. <https://doi.org/10.1134/S1061934818090113>
14. Evtyugin G.A., Porfireva, A.V. Determination of Organic Compounds in Aqueous–Organic and Dispersed Media Using Electrochemical Methods of Analysis. *Journal of Analytical Chemistry.* 2021; 76: 1131-1143. <https://doi.org/10.1134/S1061934821100051>
15. Komarova N.V., Kamentsev Ya.S. A practical guide to the use of Capillary capillary electrophoresis systems. St. Petersburg. Veda LLC. 2006. 212 p. (In Russ.)
16. Rizzi A. Fundamental aspects of chiral separations by capillary electrophoresis. *Electrophoresis.* 2001; 22: 3079-3106.
17. Kodama S., Yamamoto A., Aizawa S., Honda Y., Suzuki K., Kemmei T., Taga A., Enantioseparation of α -hydroxy acids by chiral ligand exchange CE with a dual central metal ion system. *Electrophoresis.* 2012; 33: 2920-2924.
18. Kamentsev M.Y., Mamedova S.N., Moskvina L.N., Yakimova N.M. Determination of chloride and sulfate ions in high-purity water by capillary electrophoresis. *J Anal Chem.* 2015; 70: 193-197. <https://doi.org/10.7868/S004445021412007X>



19. Kartsova L.A., Makeeva D.V., Besonova E.A. Current Status of Capillary Electrophoresis. *J Anal Chem.* 2020; 75: 1497-1513. <https://doi.org/10.1134/S1061934820120084>
20. Shelekhova N.V. Express method for the determination of volatile organic impurities in distilled alcoholic beverages based on a combination of GC/FID and GC/MSD. *Sorbtsionnye I Khromatograficheskiye protsessy.* 2022; 22(1): 58-68. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2022.22/9021> (In Russ.)
21. Rudakov O.B., Shelekhova N.V., Rudakov Ya.O., Selemenev V. F., Kharchenko G. Yu. Express determination of methanol in alcoholic beverages by gas chromatography-mass spectrometry. *Sorbtsionnye I Khromatograficheskiye protsessy.* 2022; 22(2): 116-125. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2022.22/9214> (In Russ.)
22. Savchuk S.A., Nuzhny V.P., Rozhanets V.V. Chemistry and toxicology of ethyl alcohol and drinks made on its basis. Chromatographic analysis of alcoholic beverages. M., Lenand. 2017. 184 p.
23. Rudakov O.B., Shelekhova N.V., Pol'yansky K.K., Selemenev V.F. Determination of furfural in ethyl alcohol and vodkas by gas chromatography-mass spectrometry. *Sorbtsionnye I Khromatograficheskiye protsessy.* 2021; 21(6): 812-818. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2021.21/3826> (In Russ.)
24. Skurikhin I.M. Winemaking and viticulture of the USSR. 1960; 1: 8-15. (In Russ.)
25. Dzhanpoladyan L.M. Collection of works of the Armenian Research Institute of Viticulture, Winemaking and Fruit Growing. Yerevan. 1957. P. 5-19.
26. Lichev V.I. Development of extract technology and from oak wood. M. Pishcheprom. 1977. 40 p.
27. Baranovskaya V.B., Medvedevskikh M.Yu., Karpov Yu.A. Actual problems of the quality of chemical analysis. *Analytics and control.* 2021; 25(4): 273-279. <https://doi.org/10.15826/analitika.2021.25.4.005> (In Russ.)
28. Validation of analytical methods: Per. from English. lang. 2nd ed. ed. G.R. Nezhihovsky. Quantitative description of uncertainty in analytical measurements: Per. from English. lang. 3rd ed. ed. R.L. Cadiz. Manuals for laboratories. St. Petersburg: TsOP Professiya, 2016. 312 p.
29. Ramsey M.H., Ellison S.L.R., Roston P. Measurement uncertainty arising from sampling: a guide to methods and approaches. Second Edition, Eurachem. 2019. 120 p.
30. Mosulishvili L.M., Barnov V.A., Tsibakhashvili N.Y., Engelhardt H., Beck W. Enhancing Detection Sensitivity in Capillary Electrophoresis. *J Anal Chem.* 2001; 56: 512-514 <https://doi.org/10.1023/A:1016616307737>
31. Shelekhova N.V., Polyakov V.A., Rimareva L.V. Integrated control system for the production of ethyl alcohol and spirits. Storage and processing of agricultural raw materials. 2015; 12: 55-56.
32. Meledina T.V., Davydenko S.G. Yeast *Saccharomyces cerevisiae*. Morphology, chemical composition, metabolism. St. Petersburg: ITMO University. 2015. 88 p.
33. Manshin D., Meledina T.V., Britvina T., Davydenko S.G., Shelekhova N.V., Andreev V., Andreeva A. Comparison of the yeast *Saccharomyces cerevisiae* var. *boulardii* and top-fermenting brewing yeast strains during the fermentation of model nutrient media and beer wort. *Agronomy Research* [this link is disabled.](https://doi.org/10.15159/AR.22.066) 2022; 20(3): 625-636. <https://doi.org/10.15159/AR.22.066>
34. Shelekhova, N.V., Shelekhova, T.M., Skvortsova, L.I., Poltavskaya, N.V. Gas Chromatography-Mass Spectrometry of Volatile Organic Impurities in Whiskey. *Food Processing: Techniques and Technology.* 2022; 52(4): 787-796. <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2022-4-2406> (In Russ.)



Информация об авторах / Information about the authors

Н.В. Шелехова – д.т.н., заведующая лабораторией хроматографии ВНИИПБТ-филиала ФГБУН «ФИЦ питания и биотехнологии», Москва, Россия

N.V. Shelekhova – doctor of technical sciences, Head of the Laboratory of chromatography, Russian Research Institute of Food Biotechnology is a Branch of Federal Research Center of Food, Biotechnology and Food Safety, Moscow, e-mail: 4953610101@mail.ru

Статья поступила в редакцию 13.12.2022; одобрена после рецензирования 14.03.2023; принята к публикации 22.03.2023.

The article was submitted 13.12.2022; approved after reviewing 14.03.2023; accepted for publication 22.03.2023.