



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ


Научная статья

УДК 543.544+543.51

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/9021

### **Экспресс-метод определения летучих органических примесей в спиртных дистиллированных напитках на основе сочетания ГХ/ПИД и ГХ/МСД**

**Наталья Викторовна Шелехова** 

Федеральный исследовательский центр питания, биотехнологии и безопасности пищи», Москва, Россия, 4953610101@mail.ru 

**Аннотация.** Недостаточная разработанность инструментальных методик высокоточной и надежной идентификации химического состава алкогольной продукции является предпосылкой для проведения исследований в данном векторе. В работе реализована возможность одновременной селективной идентификации 20 химических соединений наиболее характерных для дистиллированных напитков с использованием метода газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием и метода газовой хроматографии-масс-спектрометрии. Подобраны условия хроматографического разделения и масс-спектрометрического детектирования летучих органических примесей в спиртных напитках: объем вводимой пробы 0.7 мкл, газ-носитель гелий, температура инжектора 150°C, температура термостата 75°C, программирование температуры до 220°C, температура источника ионов 230°C. Регистрацию масс-спектров осуществляли в режиме SCAN в диапазоне масс  $m/z$  19-600 а.е.м., идентификацию проводили путем сравнения полученных экспериментальных спектров с данными библиотек. Для оценки матричного эффекта проведена серия экспериментов с использованием реальных проб спиртных напитков. Дрейф времен удерживания, вызванный повторными вводами анализируемых проб не обнаружен, значения коэффициента вариации не превышает 3%, что свидетельствует об отсутствии влияния матрицы. Сформирована тематическая пользовательская библиотека Whiskey 22, преимуществом которой являются стандартные условия регистрации масс-спектров, благодаря чему достигается большая схожесть спектров одних и тех же соединений, полученных на разных приборах, что обеспечивает повышенную надёжность идентификации. В ходе исследований выявлена и экспериментально подтверждена возможность селективной идентификации летучих органических веществ в спиртных напитках при использовании газового хроматографа с масс-спектрометрическим детектированием. Разработанный методический подход универсален и применим для исследования химического состава зерновых дистиллятов, виски, рома, ромовых дистиллятов, текилы, самогона. К достоинствам нового подхода можно отнести: одновременное селективное определение 20 компонентов за 19 мин, отсутствие пробоподготовки, экспрессность, приемлемую воспроизводимость, высокую точность идентификации, отсутствие необходимости кондиционирования колонки между вводами пробы и возможность использования для рутинного анализа. Перспективой разработанного подхода является возможность применения в качестве референтной методики при анализе качества и безопасности алкогольной продукции методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием.

**Ключевые слова:** газовая хроматография, хромато-масс-спектрометрия, методика анализа, идентификация, зерновые дистилляты, виски, ром, текила, самогон, летучие органические примеси, дистиллированные напитки

**Для цитирования:** Шелехова Н.В. Экспресс-метод определения летучих органических примесей в спиртных дистиллированных напитках на основе сочетания ГХ/ПИД и ГХ/МСД // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 1. С. 58-68. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9021>



Original article

## Express method to determine volatile organic impurities in alcoholic distilled beverages based on a combination of GC/FID and GC/MSD

Natalya V. Shelekhova<sup>✉</sup>

All-Russian Research Institute of Food Biotechnology - a branch of the Federal Research Centre of Nutrition, Biotechnology and Food Safety, Moscow, Russia, 4953610101@mail.ru<sup>✉</sup>

**Abstract.** This study was motivated by the inadequate development of instrumental methods for the high precision and reliable identification of the chemical composition of alcoholic beverages. In this work, we carried out the simultaneous selective identification of 20 chemical compounds most characteristic of distilled beverages. The methods of gas chromatography with flame ionization detection and gas chromatography-mass spectrometry were used. We selected the following conditions for the chromatographic separation and mass spectrometric detection of volatile organic impurities in alcoholic beverages: injected sample volume of 0.7  $\mu$ l, helium as a carrier gas, injector temperature of 150°C, thermostat temperature of 75°C, temperature programming to 220°C, ion source temperature of 230°C. Mass spectra were registered in SCAN mode in the mass ( $m/z$ ) range of 19-600 a.m.u. The components were identified by comparing the obtained experimental spectra with library data. To assess the matrix effect, we conducted a series of experiments using real samples of alcoholic beverages. We did not observe any retention time drift caused by repeated sample injections, and the coefficient of variation did not exceed 3%, suggesting no matrix effect. We created a user library called Whiskey 22, which provided standard conditions for re-cording mass spectra. This allowed us to record highly similar spectra for the same compounds using different instruments. This advantage increases the reliability of identification. The study revealed and experimentally confirmed the possibility of using a gas chromatograph with mass spectrometric detection for the selective identification of volatile organic compounds in alcoholic beverages. The developed methodical approach is universal and applicable for research into the chemical composition of grain distillates, whisky, rum, rum distillates, tequila, and moonshine. The advantages of new approach include: simultaneous selective determination of 20 components in 19 min., no sample preparation, rapidity, sufficient reproducibility, high identification accuracy, no column conditioning between sample waters, and it can be used for routine analysis. The prospect of the developed approach is the possibility to use it as a reference technique in the analysis of the quality and safety of alcohol beverages by gas chromatography with flame ionization detection.

**Keywords:** gas chromatography, chromatography-mass spectrometry, analysis procedure, identification, grain distillates, whisky, rum, tequila, moonshine, volatile organic impurities, distilled beverages

**For citation:** Shelekhova N.V. Express method to determine volatile organic impurities in alcoholic distilled beverages based on a combination of GC/FID and GC/MSD. *Sorbtionnyye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(1): 58-68. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9021>

### Введение

В связи с частыми фактами фальсификации дистиллированных спиртных напитков селективное и высокоточное определение их химического состава является одним из актуальных и востребованных направлений исследований [1-3]. Учитывая многокомпонентность состава напитков, особую актуальность приобретает аналитический контроль, ориентированный на экспрессную и достоверную идентификацию наиболее широкого спектра веществ.

Для решения обозначенной задачи в области контроля качества и безопасности алкогольной продукции эффективно используют метод газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием. Интерпретацию хроматографических данных проводят в соответствии с применяемыми в отрасли стандартами, массовые концентрации целевых компонентов определяют методом абсолютной градуировки, идентификацию осуществляют по временам удерживания [4,5].



Газовая хроматография (ГХ) относится к универсальным методам разделения сложных, многокомпонентных смесей веществ [6,7]. Из существующих типов детекторов наиболее распространен пламенно-ионизационный детектор (ПИД), который используется для анализа органических соединений [8]. Метод ГХ/ПИД применяют в различных областях, в том числе и для анализа водок, спиртов, вин, коньяков, пива и других напитков. Исследователями разработан значительный арсенал аналитических методик, обеспечивающих контроль регламентируемых показателей алкогольной продукции и выявления фальсификаций [9-11].

Первые попытки к совмещению газового хроматографа и масс-спектрометрического детектора были предприняты в 1957 г. Газовая хромато-масс-спектрометрия (ГХ/МС) – метод аналитической химии, широко применяемый для качественной идентификации обширного круга соединений, допускающий также их количественное определение. Масс-селективный детектор (МСД) обладает высокой чувствительностью, позволяет получать значительный объем масс-спектрометрических данных в ходе одного анализа, обеспечивает высокую достоверность результатов [12,13].

При реализации метода идентификация веществ осуществляется путем сопоставления полученного масс-спектра со спектрами библиотек, наличие которых существенно облегчает процедуру идентификации [14-16]. Широко известны стандартные коммерческие библиотеки NIST и Wiley, содержащие более 306000 и 775000 масс-спектров, а также специализированные библиотеки: Metabolomics library, Pfleger/Maurer/Weber (MPW) Library и др., хранящие тематическую информацию по масс-спектрам лекарственных средств, прекурсоров, пестицидов, биологически важных пептидов, фрагментов пиролиза различных полимерных

добавок, пищевых и парфюмерных натуральных и синтетических соединений [17].

С применением ГХ/МС исследователи решают широкий круг аналитических задач в области экологии, токсикологии, медицины, криминалистики для идентификации загрязняющих, токсичных и вредных соединений, наркотических и взрывчатых веществ [18-24]. Проблемам изучения химического состава сложных многокомпонентных сред на основе метода газовой хромато-масс-спектрометрии посвящены научные труды Буряка А.К., Григорьева А.М., Заикина В.Г., Лебедева А.Т., Муратшина А.М., Ревельского А.И., Савчука С.А., Темердашева А.З. и других ученых.

Однако несмотря на многочисленные исследования, посвященные изучению химического состава алкогольной продукции, проблема остается по-прежнему острой [3,4, 17-20]. Поэтому, развитие научно-практических основ высокочувствительного и селективного определения летучих органических примесей в спиртных дистиллированных напитках с применением метода газовой хромато-масс-спектрометрии является важной и своевременной аналитической задачей [25-29].

Цель исследования: разработать новый методический подход, основанный на сочетании преимуществ пламенно-ионизационного и масс-селективного детекторов и обеспечивающий высокую достоверность идентификации химического состава спиртных дистиллированных напитков.

### **Экспериментальная часть**

Образцы и их подготовка к анализу. Объектами исследования служили образцы виски, рома, текилы, самогона, зерновых дистиллятов. Для отработки условий хроматографического разделения, масс-спектрометрического детектирования и создания тематической биб-



лиотеки масс-спектров, готовили модельные растворы, содержащие: уксусный альдегид, ацетон, этилформиат, этилацетат, метанол, 2-пропанол, 2-бутанол, 1-пропанол, изобутанол, изоамилацетат, 1-бутанол, изоамилол, 1-пентанол, этиллактат, этилкаприлат, фурфурол, уксусную кислоту, этилкапринат, этиллаурат, 2-фенилэтанол, объемной долей веществ 0.01, 0.005 и 0.001%. Приготовление растворов проводили в лабораторных условиях при температуре окружающего воздуха  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . Относительная погрешность приготовления составляла не более  $\pm 5\%$  при доверительной вероятности  $P=0.95$ .

Реактивы и оборудование. Для приготовления модельных растворов использовали реактивы квалификации «х.ч.» (Merck, Sigma, Aldrich, Fluka) с содержанием основного вещества  $\geq 98-99\%$ . Спирт этиловый ректифицированный сорта «Люкс» по ГОСТ 5962-2013. Колбы мерные исполнение 2- 500-2 и 2-1000-2 по ГОСТ 1770-74. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709. Микродозаторы одноканальные Biohit (Финляндия) с переменным объемом 0.025-0.2  $\text{cm}^3$  и 0.005-0.01  $\text{cm}^3$ , с относительной погрешностью в диапазоне дозируемого объема не более  $\pm 0.8\%$  и  $\pm 2.5\%$  соответственно. Весы неавтоматического действия AND GR200 (Япония), свидетельство о поверке № RA.RU.312533.

Хроматографическое определение летучих органических примесей проводили на газовом хроматографе Agilent 6850 с пламенно-ионизационным детектором, оснащенный капиллярной колонкой HP-FFAP (США) с нанесенной жидкой фазой – полиэтиленгликоль, модифицированный нитротерефталевой кислотой, длиной 50 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщиной химической иммобилизации жидкой фазы 0.52 мкм и автосамплером Agilent 7683 Series Injector (США). Для регистрации и обработки аналитических сигналов применяли программное обеспечение

ChemStation rev. A.10.02 (США). Использовали вспомогательное оборудование для газовой хроматографии: совмещенный генератор чистого азота и нулевого воздуха ГЧА 21Д-60В, генератор чистого водорода ГВЧ 12А (Россия). Условия анализа: газ-носитель – азот, температура испарителя  $130-150^\circ\text{C}$ , температура детектора  $230^\circ\text{C}$ , коэффициент деления потока 40:1, объем пробы 0.5-1.0  $\text{mm}^3$ . Начальная температура термостата колонок  $80^\circ\text{C}$  выдержка 0.10 мин, программирование со скоростью 15 до  $60^\circ\text{C}$  (8 мин), программирование со скоростью 10 до  $230^\circ\text{C}$  (5 мин). Скорость потока газа-носителя азота 1.2-1.4  $\text{cm}^3/\text{min}$ , скорость потока воздуха 350  $\text{cm}^3/\text{min}$ , скорость потока водорода 35  $\text{cm}^3/\text{min}$ . Время анализа 29 мин. Предел относительной погрешности методики 15-20%.

Масс-спектрометрический анализ выполняли на хромато-масс-спектрометрической системе производства Agilent Technologies - Интерлаб (США-Россия), состоящей из масс-селективного детектора Agilent серии 5975 и газового хроматографа Маэстро 7820 с устройством для автоматического ввода проб Agilent G4513A. Дозирование пробы осуществляли микрошприцем Agilent 10 мкл, объем пробы 0.1-1.0 мкл. В качестве газ-носителя использовали гелий газообразный (сжатый) высокой чистоты марки 60, объемная доля гелия не менее 99.9999%. Для дополнительной очистки газ-носителя применяли химическую ловушку Big Universal Trap, Helium, RMSH-2 (США). Хроматографическое разделение проводили на капиллярной колонке INNOWax (США) с нанесенной жидкой фазой – полиэтиленгликоль, длиной 50 м, внутренним диаметром 0.32 мм, рабочим диапазоном температур от 40 до  $260/270^\circ\text{C}$ . Ионизацию веществ осуществляли в режиме электронного удара. Настройку детектора проводили по перфторбутиламину, согласно инструкции autotune. Для регистрации и обработки

аналитических сигналов применяли специализированное программное обеспечение MSD Chem-Station rev. E.02.02.1431 (США). Идентификацию проводили сопоставлением полученных масс-спектров с соответствующими данными стандартной библиотеки NIST 20 и созданной в ходе настоящего исследования тематической библиотеки Whiskey 22.

### Обсуждение результатов

Одним из основных положений предложенного подхода к идентификации виски является концепция комплексного исследования, основанного на сочетании газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием и газовой хроматографии с масс-селективным детектированием, при этом, ГХ/ПИД использовали в целях предварительного анализа, ГХ/МСД для контроля правильности идентификации. Эффективность предложенного подхода обеспечивается за счет синергии преимуществ обоих детекторов.

Исследования, проведенные нами ранее и анализ информации научных источников о предполагаемом химическом составе спиртных напитков, находившихся в контакте с древесиной дуба [3-5,11,20,29], позволили сформулировать перечень целевых компонентов – кандидатов на идентификацию: уксусный альдегид, ацетон, этилформиат, этилацетат, метанол, 2-пропанол, 2-бутанол, 1-пропанол, изобутанол, изоамилацетат, 1-бутанол, изоамилол, 1-пентанол, этиллактат, этилкаприлат, фурфурол, уксусную кислоту, этилкапринат, этиллаурат, 2-фенилэтанол.

Специальный блок экспериментов был посвящен поиску условий хроматографического разделения и масс-спектрометрического детектирования летучих органических примесей в модельных растворах. Первоначально выбор режимов работы аналитического оборудования

проводили таким образом, чтобы добиться разделения пиков основных компонентов искусственной смеси веществ. На следующем этапе подбора оптимальной программы режимов работы хроматографа предварительно изучали хроматографическое поведение целевых аналитов, анализировали 40% водно-спиртовые модельные растворы как индивидуальных веществ, так и их смеси.

В ходе исследований обнаружены случаи хроматографического наложения и пары неполного разделения пиков, которые, несмотря на возможность масс-спектрометрии идентифицировать несколько веществ в одном хроматографическом пике, могут исказить результаты идентификации: ацетон и этилформиат, этилацетат и метанол, 2-пропанол и этанол, фурфурол и уксусная кислота. В процессе поиска решения выявленной проблемы хроматографических наложений, изучен ряд параметров, оказывающих влияние на хроматографическое разделение целевых соединений. Температурные режимы испарителя варьировали в диапазоне 70-220°C, термостата в диапазоне 60-240°C с различными вариантами программирования, скорость потока газа-носителя в диапазоне от 0.8 до 1.2 см<sup>3</sup>/мин, температуру источника ионов 180-230°C. Критерием выбора оптимальных условий хроматографирования считали максимальную интенсивность и достаточную полноту разделения пиков.

Лучшие результаты получены при следующих режимах: газ-носитель гелий, скорость потока 1.0 см<sup>3</sup>/мин., температура испарителя 130°C, объем дозирования пробы 0.7 мкл, начальная температура термостата 75°C программа подъема температуры до 220°C, время анализа 19 мин, время начала сканирования 3.5 мин, отключение/включение детектора 6.54-7.18 мин и 8.63-9.00 мин, энергия ионизирующих электронов 70 эВ, температура интерфейса 220°C, температура ионного источника 230°C, режим регистрации – сканирование по полному ионному току

в режиме SCAN в диапазоне массовых чисел  $m/z$  19-600. На рисунке 1 представлена хроматограмма модельного раствора летучих органических примесей, полученная в подобранных условиях.

Показано, что пики на хроматограмме симметричны, по форме близки к кривой Гаусса, не перекрываются другими пиками и легко интегрируемы. Таким образом, подобраны условия, обеспечивающие разделение смеси из 20 компонентов различных групп химических соединений за 19 мин.

В ходе исследований испытано и реализовано несколько вариантов концентраций модельных растворов. Предел обнаружения целевых аналитов находили как минимальное содержание определяемого вещества в образце, которое может быть достоверно зарегистрировано при отношении высоты пика к амплитуде шума не менее 2:1. Экспериментально установлено, что для метилового спирта диапазон концентраций составляет от 0.0001 до 0.05%, для остальных летучих органических примесей от 5.0 до 500 мг/дм<sup>3</sup>.

Дальнейшие исследования были

направлены на изучение влияния матрицы пробы на разделение и идентификацию целевых соединений. Для оценки матричного эффекта проведена серия экспериментов из 5 опытов по 10 анализов образцов реальных проб спиртных напитков различных производителей. Проведенные исследования демонстрируют стабильность времен удерживания и отсутствие искажения формы пиков в течение 10 повторных вводов. Установлено, что значения коэффициента вариации не превышают 1-3%, что свидетельствует об отсутствии негативного влияния матрицы на идентификацию целевых компонентов.

Известно, что в общем случае, идентификация, основанная на использовании коммерческих библиотек общего назначения, носит предположительный характер [12-14]. Вследствие различных условий хроматографического разделения и спектрометрического детектирования при регистрации библиотечных масс-спектров у пользователей могут возникать затруднения в получении спектров высокой степени сходства со спектрами стандартных библиотек. Это в полной

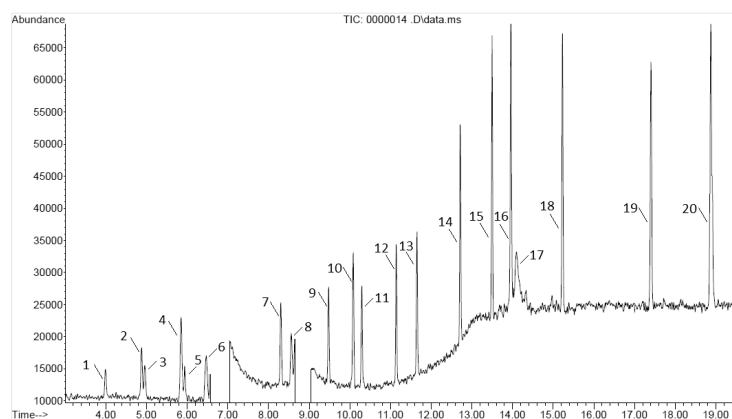


Рис. 1. Хроматограмма модельного раствора

1 – уксусный альдегид; 2 – ацетон; 3 – этилформиат; 4 – этилацетат; 5 – метанол;  
6 – 2-пропанол; 7 – 2-бутанол; 8 – 1-пропанол; 9 – изобутанол; 10 – изоамилацетат; 11 – 1-бутанол;  
12 – изоамилол; 13 – 1-пентанол; 14 – этиллактат; 15 – этилкаприлат; 16 – фурфурол; 17 – уксусная  
кислота; 18 – этилкапринат; 19 – этиллаурат; 20 – 2-фенилэтанол

Fig. 1. Chromatogram the model solution

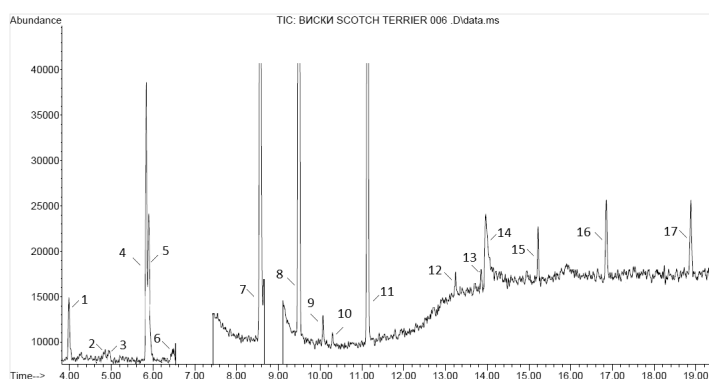
1 – acetic aldehyde; 2 – acetone; 3 – ethyl formate; 4 – ethyl acetate; 5 – methanol;  
6 – 2-propanol; 7 – 2-butanol; 8 – 1-propanol; 9 – isobutanol; 10 – isoamyl acetate; 11 – 1-butanol; 12 – isoamylol;  
13 – 1-pentanol; 14 – ethyl lactate; 15 – ethyl caprylate; 16 – furfural; 17 – acetic acid; 18 – ethyl caprate;  
19 – ethyl laurate; 20 – 2-phenylethanol

мере относится и к идентификации химических соединений в алкогольной продукции.

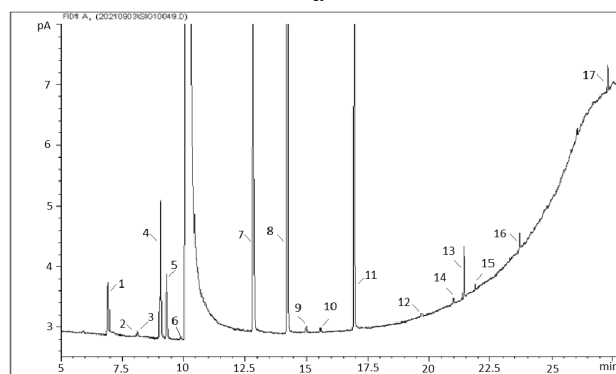
Следующим этапом работы стало создание тематической библиотеки масс-спектров Whiskey 22, обеспечивающей повышенную надёжность идентификации. Важно отметить, что одним из достоинств предложенного подхода являются стандартные условия регистрации масс-спектров, благодаря чему достигается большая схожесть спектров одних и тех же соединений, полученных на разных приборах, следовательно, надёжность и достоверность идентификации соединения значительно повышается.

В рамках исследования в подобранных условиях получено 20 индивидуальных

масс-спектров химически чистых веществ, установлены дифференцированные времена удерживания, которые могут быть воспроизведены с использованием системы ГХ-МС и программного обеспечения для регистрации сигналов. Для повышения качества масс-спектров проводили их предварительную очистку, вычитая фоновый спектр, который выбрали на расстоянии нескольких сканирований справа и слева от пика аналита. Очищенные масс-спектры получали с использованием программного обеспечения MSD ChemStation. Сравнительный анализ масс-спектров библиотеки NIST 20 и библиотеки Whiskey 22, полученных в процессе настоящего исследования, по



а



б

Рис. 2. Хроматограмма виски Scotch Terrier, полученная а) ГХ/МСД, б) ГХ/ПИД

- 1 – уксусный альдегид, 2 – ацетон, 3 – этилформиат, 4 – этилацетат, 5 – метанол,  
 6 – 2-пропанол, 7 – 1 пропанол, 8 – изобутанол, 9 – изоамилацетат, 10 – 1-бутанол,  
 11 – изоамилол, 12 – этилкапиртлат, 13 – фурфурол, 14 – уксусная кислота,  
 15 – этилкапиринат, 16 – этиллаурат, 17 – 2-фенилэтанол

Fig. 2. Chromatogram of Scotch Terrier whisky obtained by a) GC/MSD, b) GC/FID

- 1 – acetic aldehyde, 2 – acetone, 3 – ethyl formate, 4 – ethyl acetate, 5 – methanol,  
 6 – 2-propanol, 7 – 1-propanol, 8 – isobutanol, 9 – isoamyl acetate, 10 – 1-butanol, 11 – isoamylol, 12 – ethyl caprylate,  
 13 – furfural; 14 – acetic acid, 15 – ethyl caprylate, 16 – ethyl laurate, 17 – 2-phenylethanol

Таблица. Результаты исследований виски Scotch Terrier с применением ГХ/ПИД и ГХ/МСД  
 Table. Results of Scotch Terrier whisky tests using GC/FID and GC/MSD

Аналит	Регистрационный номер CAS	Идентификация методом ГХ/ПИД по времени удерживания	Результаты сопоставления масс-спектров, полученных методом ГХ/МСД с соответствующими данными библиотеки	
			NIST 20 (match), %	Whiskey 22 (match), %
уксусный альдегид	75-07-0	+	86.7	99.3
ацетон	000067-64-1	+	47.3	98.9
этилформиат	109-94-4	+	93.7	99.5
этилацетат	141-78-6	+	81.8	98.8
метанол	54841-71-3	+	92.2	97.1
2-пропанол	8013-70-5	+	51.3	97.4
2-бутанол	14898-79-4	не обнаружен	не оценивали	не оценивали
1-пропанол	71-23-8	+	94.1	99.9
изобутанол	78-83-1	+	93.3	98.2
изоамилацетат	29732-50-1	+	75.4	94.9
1-бутанол	71-36-3	не обнаружен	не оценивали	не оценивали
изоамилол	123-51-3	+	67.3	99.7
1-пентанол	71-41-0	не обнаружен	не оценивали	не оценивали
этиллактат	97-64-3	не обнаружен	не оценивали	не оценивали
этилкаприлат	106-32-1	+	89.7	99.5
фурфурол	64-19-7	+	63.4	98.1
уксусная кислота	98-01-1	+	66.7	97.3
этилкапринат	110-38-3	+	95.4	98.9
этиллаурат	106-33-2	+	53.9	96.3
2-фенилэтанол	60-12-8	+	67.1	98.4

казал, что основные различия наблюдались в интенсивности спектральных пиков, а наборы фрагментарных ионов оставались практически неизменными. Таким образом, сформирована библиотека спектров Whiskey 22, предназначенная для использования в качестве тематической библиотеки для идентификации на основании времени удерживания и сравнения спектров

20 наиболее характерных летучих органических примесей виски, зерновых дистиллятов, текилы, самогона, рома.

В большинстве случаев референтные методы исследований, базируются на сочетании методов газовой хроматографии

и газовой хромато-масс-спектрометрии, что дополнительно увеличивает достоверность результатов анализа. В подобранных условиях с использованием ГХ/МС и ГХ/ПИД исследован состав летучих органических примесей 50 образцов виски, зерновых дистиллятов, рома, текилы, самогона. В качестве иллюстрации (рис. 2) представлены хроматограммы виски Scotch Terrier.

В таблице приведены результаты исследований образца виски Scotch Terrier, полученные с использованием метода газовой хроматографии с пламенно ионизационным детектированием и идентифи-





кацией по временам удерживания, и результаты идентификации с применением спектральных библиотек NIST 20 и Whiskey 22 методом газовой хроматографии с масс-селективным детектированием.

Оценка величины совпадения спектров показала, что диапазон значений match, при сравнении полученных в ходе исследования экспериментальных масс-спектров со спектрами библиотеки NIST 11 варьировал в диапазоне 47-95%, библиотеки Whiskey 22 – 94-99% (табл.). Таким образом, использование в проведенном исследовании масс-спектров тематической библиотеки Whiskey 22 и масс-спектров экспериментальных образцов, зарегистрированных в идентичных условиях, позволило повысить точность идентификации.

### Заключение

Предложен и обоснован экспрессный способ повышения надежности идентификации летучих органических примесей в спиртных напитках при интерпретации результатов хроматографического анализа, основанный на применении ПИД и МСД. Найдены и реализованы новые методические решения для определения летучих органических примесей в виски. Подобраны режимы работы системы ГХ/МС, обеспечивающие разделение приоритетных компонентов различных групп химических соединений и их идентификацию на основе сравнения полученных масс-спектров со спектрами стандартных и специализированных библиотек. Создана тематическая спектральная библиотека Whiskey 22, способствующая повышению точности идентификации целевых аналитов на основании времен удерживания и сравнения спектров. Экспериментально подтверждена перспективность применения комбинации ПИД и МСД в целях повышения надежности идентификации. Разработанная методика может быть использована при скрининге

виски в целях подтверждения идентификации летучих органических примесей, проведенной методом ГХ/ПИД как производителями напитка, так и контролирующими организациями.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список источников

1. Гарькуша М.В., Положишникова М.А. // *Товаровед продовольственных товаров*. 2013. № 10. С. 23-27.
2. Муратшин А.М. // *Партнеры и конкуренты*. 2001. № 11. С.30-33.
3. Шелехова Н.В., Шелехова Т.М., Скворцова Л.И. и др. // *Пищевая промышленность*. 2019. № 4. С. 117-118.
4. Рудаков О.Б. // *Лаборатория и производство*. 2018. №1(1). С. 120-132.
5. Шелехова Н.В., Поляков В.А. // *Пиво и напитки*. 2017. № 1. С. 34-36.
6. Золотов Ю.А., Ревельский И.А. // *Журнал аналитической химии*. 2018. Т. 73. № 8. С. 646-648.
7. Яшин Я.И., Яшин А.Я. // *Сорбционные хроматографические процессы*. 2014. Т. 14. № 2. С. 203-213.
8. Логутов В.И. Детекторы для газовых хроматографов. Выбор детектора, подготовка к работе и оценка состояния хроматографа по основным характеристикам детектора. Нижний Новгород. Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 2017. 52 с.
9. Handbook of Alcoholic Beverages: Technical, Analytical and Nutritional Aspects. ed. A.J. Buglass. John Wiley & Sons. Ltd. 2011. 1204 p.
10. Никитина С.Ю., Шахов С.В., Пыльный Д.В. и др. // *Пищевая промышленность*. 2018. № 6. С. 56-60.



11. Шелехова Н.В., Шелехова Т.М., Скворцова Л.И. и др. // *Пищевая промышленность*. 2020. № 6. С. 52-56. DOI: 10.24411/0235-2486-2020-10066.
12. Заикин В.Г., Борисов Р.С. // *Масс-спектрометрия*. 2021. Т. 18. № 1. С. 4-31.
13. Самохин А.С., Ревельский А.И., Чепелянский Д.А. и др. // *Масс-спектрометрия*. 2011. Т. 8 № 1 С. 65-67.
14. Самохин А.С., Ревельский И.А. // *Аналитика и контроль*. 2012 Т. 16 № 3 С. 269-274.
15. NIST 20 (2020) Mass Spectral Library (NIST/EPA/NIH EI MS Library, 2020 Release). Software/Data Version; NIST Standard Reference Database. Number 69. May 2020. National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg. MD 20899: <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (дата обращения: 01.12 2021)
16. Никитина С.Ю., Рудаков О.Б., Григорьев А.М. // *Производство спирта и ликёроводочных изделий*. 2013. № 4. С. 38-41.
17. Ng L.K. // *Analytica Chimica*. 2002. Vol. 465. pp. 309-318.
18. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия для анализа объектов окружающей среды. М. Техносфера. 2013. 632 с.
19. Silverstein R.M., Morrill T., Bassler C. Spectrometric identification of organic compounds. John Wiley & Sons. 1991. 475 p.
20. 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.
21. Brazier I.L. // *Forensic applications of mass-spectrometry*. 1995. pp. 259-289.
22. Пыцкий И.С., Кузнецова Е.С., Буряк А.К. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2021. Т. 21. № 1. С. 69-76.
23. McLafferty F.W., Stauffer D.B. // *Mass Spectrometry*. 1984. Vol. 58. pp. 139-149.
24. Watson D.G. // *Mass Spectrometry*. 2018. Vol. 3. No 5. pp. 607-629.
25. Золотов Ю.А. // *Журнал аналитической химии*. 2021. Т. 76. № 1. С. 5-19.
26. Becker J.S. Inorganic mass spectrometry. Principles and Applications. Wiley Interscience. 2008. 518 p.
27. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М. Бином. Лаборатория знаний. 2003. 493 с.
28. Заикин В.Г., Борисов Р.С. // *Масс-спектрометрия*. 2021. Т. 18. № 1. С. 4-31.
29. Муратшин А.М., Галкин Е.Г., Нигматуллин А.Т. и др. Определение происхождения этилового спирта методом хромато-масс-спектрометрии. Режим доступа: [http://fromserge.narod.ru/metod\\_khromato-mass-spektrometrii.pdf](http://fromserge.narod.ru/metod_khromato-mass-spektrometrii.pdf) (дата обращения 03.12.2021).

#### References

1. Garkusha M.V Polozhishnikova M.A., *Tovaroved prodovolstvennykh tovarov*, 2013, Vol. 10, pp. 23-27.
2. Muratshin A.M., *Partnery i konkurenty*, 2001, Vol. 11, pp. 30-33.
3. Shelekhova N.V. Shelekhova T.M. Skvorcova L.I. et al., *Pishhevaya promyshlennost*, 2019, 4, pp. 117-118.
4. Rudakov O.B., *Laboratoriya i proizvodstvo*, 2018, Vol. 1(1), pp. 120-132.
5. Shelexova N.V. Polyakov V.A., *Pivo i napitki*, 2017, Vol. 1, pp. 34-36.
6. Zolotov Yu.A. Revelskij I.A., *Zhurnal analiticheskoy khimii*. 2018, Vol. 73, No 8, pp. 646-648.
7. Yashin Ya.I., Yashin A.Ya., *Sorbtsionnyye khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol. 14, No 2, pp. 203- 213.
8. Logutov V.I. Detektory dlya gazovykh xromatografov. Vybora detektora podgotovka k rabote i ocenka sostoyaniya xroma-tografa po osnovnym karakteristikam detektora. Nizhnij Novgorod. Natsionalnyj issledovatel'skij Nizhegorodskij gosudarstvennyj universitet im. N.I. Lobachevskogo, 2017, 52 p.
9. Handbook of Alcoholic Beverages Technical Analytical and Nutritional As-



- pepts. ed. A.J. Buglass. John Wiley Sons. Ltd., 2011, 1204 p.
10. Nikitina S.Yu. Shaxov S.V. Pylnyj D.V. et al., *Pishhevaya promyshlennost*, 2018, No 6, pp. 56-60.
  11. Shelekhova N.V. Shelekhova T.M. Skvorcova L.I. et al., *Pishhevaya promyshlennost*, 2020, 6, pp. 52-56. DOI 10.244110235-2486-2020 -10066.
  12. Zaikin V.G. Borisov R.S., *Mass-spektrometriya*, 2021, Vol. 18, No 1, pp. 4-31.
  13. Samoxin A.S. Revelskij A.I. Chepel'yanskij D.A. et al., *Mass-spektrometriya*, 2011, Vol. 8, No 1, pp. 65-67.
  14. Samoxin A.S. Revelskij I.A., *Analitika i control*, 2012, Vol. 16, No 3, pp. 269-274.
  15. NIST 20 (2020) Mass Spectral Library (NISTEPANIH EI MS Library 2020 Release). SoftwareData Version NIST Standard Reference Database. Number 69. May 2020. National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg. MD 20899 <http://webbook.nist.gov/chemistry> (data obrashheniya 01.12.2021)
  16. Nikitina S.Yu., Rudakov O.B., Grigorev A.M. Proizvodstvo spirta i likyovodochnykh izdelij, 2013, No 4, pp. 38-41.
  17. Ng L.K., *Analytica Chimica*, 2002, Vol. 465, pp. 309-318.
  18. Lebedev A.T., *Mass-spektrometriya dlya analiza obektov okruzhayushhej sredy*, M., Texnosfera, 2013, 632 p.
  19. Silverstein R.M., Morrill T., Bassler C. *Spectrometric identification of organic compounds*, John Wiley Sons. 1991. 475 p.
  20. Savchuk S.A. Nuzhnyj V.P. Rozhanec V.V. *Khimiya i toksikologiya etilovogo spirta i napitkov izgotovlennykh na ego osnove. Khromatograficheskij analiz spirtnyx napitkov*. M., Lenand. 2017. 184 p.
  21. Brazier I.L., *Forensic applications of mass-spectrometry*, 1995, pp. 259-289.
  22. Pyckij I.S. Kuznecova E.S. Buryak A.K., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2021, Vol. 21, No 1, pp. 69-76.
  23. McLafferty F.W. Stauffer D.B., *Mass Spectrometry*, 1984, Vol. 58, pp. 139-149.
  24. Watson D.G., *Mass Spectrometry*, 2018, Vol. 3, No 5, pp. 607-629.
  25. Zolotov Yu.A., *Zhurnal analiticheskoy khimii*, 2021, Vol. 76, No 1, pp. 5-19.
  26. Becker J.S., *Inorganic mass spectrometry. Principles and Applications*, Wiley Interscience, 2008, 518 p.
  27. Lebedev A.T. *Mass-spektrometriya v organicheskoy khimii*, M., Binom. Laboratoriya znaniy, 2003, 493 p.
  28. Zaikin V.G. Borisov R.S., *Mass-spektrometriya*, 2021, Vol. 18, No 1, pp. 4-31.
  29. Muratshin A.M. Galkin E.G. Nigmatullin A.T. et al., *Opredelenie proisxozhdeniya etilovogo spirta metodom xromato-mass-spektrometrii. Rezhim dostupa [http://fromserge.narod.ru/metod\\_khromato-mass-spektrometrii.pdf](http://fromserge.narod.ru/metod_khromato-mass-spektrometrii.pdf)*(data obrashheniya 03.12.2021).

### Информации об авторах / Information about the authors

**Н.В. Шелехова** – д.т.н., заведующая лабораторией хроматографии питания и биотехнологии, Москва

**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](mailto:4953610101@mail.ru)

Статья поступила в редакцию 13.12.2021; одобрена после рецензирования 18.01.2022; принята к публикации 19.01.2022.

The article was submitted 13.12.2021; approved after reviewing 18.01.2022; accepted for publication 19.01.2022.