УДК 663.253.1

НЕРАЗРУШАЮЩИЙ ЭКСПРЕСС-МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЪЕМНОЙ ДОЛИ ЭТИЛОВОГО СПИРТА В ПРОДУКТАХ ВИНОДЕЛИЯ

NON-DESTRUCTIVE EXPRESS METHOD FOR DETERMINING THE VOLUME FRACTION OF ETHYL ALCOHOL IN WINEMAKING PRODUCTS

Р.Г. Тимофеев

R.G. Timofeev

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Всероссийский национальный научно-исследовательский институт виноградарства и виноделия «Магарах» РАН», г. Ялта, Республика Крым, Россия, e-mail: Russ1970@mail.ru

Federal State Budget Scientific Institution All-Russian National Research Institute of Viticulture and Winemaking Magarach of the RAS, Yalta, Republic of Crimea, Russia, e-mail: Russ1970@mail.ru

Аннотация. Приведена оригинальная методика определения объемной доли этилового спирта в продукции виноделия на основе совместного применения рефрактометрического и денсиметрического методов анализа, которая может быть реализована в рамках стандартного оснащения лаборатории винзавода. Проведена метрологическая аттестация разработанного метода в сравнении с аттестованным в отрасли методом определения этилового спирта.

Summary. The original method of determining the volume fraction of ethyl alcohol in wine production based on the use of refractometric and densimetric analysis methods, which can be implemented as part of the standard equipment of the winery laboratory, is presented. Metrological certification of the developed method was carried out in comparison with the method of determination of ethyl alcohol, which was certified in the industry.

Ключевые слова: виноделие, методы анализа, спиртометрия, денсиметрия, рефрактометрия

Keywords: winemaking, analysis methods, alcoholometry, densimetry, refractometry

DOI: 10.32904/2412-9836-2020-11-74-80

Введение. Основным методом определения объемной доли этилового спирта в водно-спиртовых растворах и продуктах дистилляции спиртосодержащих продуктов виноградного и плодового виноделия является метод основанный на зависимости плотности водно-спиртовых растворов от его концентрации. Для определения объемной доли этилового спирта, как правило, используют спиртомеры-ареометры типа АСП-1, работающие на принципе измерения плотности, шкала которых непосредственно отградуирована в величинах объемной доли этилового спирта. Присутствие в продуктах виноделия веществ экстракта увеличивает их плотность, что затрудняет непосредственное измерение объемной доли этилового спирта по плотности, поэтому перед определением проводят дистилляцию продукта с последующим определением плот-

ности дистиллята того же объема [1]. Стадия дистилляции при проведении определения объемной доли этилового спирта согласно ГОСТ 32095–2013 значительно усложняет и удорожает анализ, что неприемлемо для оперативного контроля технологического процесса. Использование альтернативных способов определения этилового спирта, например основанных на ИК-спектрометрии, как правило дает большое расхождение с арбитражным методом по ГОСТ 32095–2013, и в большинстве случаев недоступно для многих предприятий различной формы собственности ввиду высокой стоимости аналитического оборудования. Поэтому, разработка и совершенствование классических методов анализа на основе использования стандартного оборудования аналитических лабораторий отрасли представляется актуальной проблемой отечественного виноделия.

Рефрактометрия, т.е. измерение показателя преломления вещества, является одним из старейших методов анализа. Сочетание рефрактометрических методов с измерением других физических свойств или физико-химической обработкой пробы вещества позволяет анализировать тройные или более сложные смеси и определять состав важных продуктов промышленности и биологических объектов [2–5].

Впервые в отечественном виноделии попытку совместного использования рефрактометрии и денсиметрии для определения объемной доли этилового спирта в продуктах виноградного виноделия была предпринята А.С. Вечером еще в 50-х годах XX века [6]. Однако ряд допущенных автором методических ошибок не позволил данному методу конкурировать с методами, основанными на измерении плотности дистиллятов.

Ранее нами был предложен метод определения объемной доли этилового спирта и массовой концентрации экстракта в виноградных винах путем измерения показателя преломления и плотности продукта, с последующим вычислением показателей состава на основе созданной математической модели зависимости физических свойств напитка от содержания этилового спирта и общего экстракта [7]. Сложность математической модели также не позволила ее напрямую использовать для создания основы проекта руководящего документа по определению объемной доли этилового спирта для виноделия. Представленная работа должна заполнить этот пробел.

Целью настоящей работы является разработка экспресс-метода

определения объемной доли этилового спирта основанного на совместном использовании стеклянного спиртомера и рефрактометра снабженного сахарной шкалой.

Объекты и методы исследований. Объектами исследований являлись: виноматериалы различного состава и типа, винные дистилляты, а также модельные растворы, полученные на их основе; данные официальных таблиц по физическим свойствам растворов этилового спирта приведенные в [8].

Измерение показателя преломления проводили согласно по ГОСТ ISO 2173–2013 на рефрактометре УРЛ-1, для измерения плотности были применены образцовые спиртомеры типа АСП-1 по ГОСТ 18481–81 с ценой деления шкалы 0,1 % об.

Контрольные определения объемной доли этилового спирта и массовой концентрации общего экстракта проводили аттестованными в винодельческой отрасли методами, согласно ГОСТ 32095–2013 и ГОСТ 32000–2012, соответственно.

Моделирование состава и физических свойств напитка, а также математическую обработку данных эксперимента и метрологическую аттестацию метода проводили с использованием программы MS Excel 2007 с пакетом анализа – VBA и модулем поиска решения.

Методика исследований. Были приготовлены модельные растворы на основе воды, виноматериалов и винных дистиллятов с объемной долей этилового спирта от 0 до 30 % и концентрацией общего экстракта от 0 до 100 г/дм³ с шагом 3 % об. по объемной доле этилового спирта и 10 г/дм³ по массовой концентрации общего экстракта;

Модельные растворы были проанализированы на предмет уточнения значений объемной доли этилового спирта и массовой концентрации общего экстракта согласно ГОСТ 32095–2013 и ГОСТ 32000–2012, а также были измерены кажущаяся объемная доля этилового спирта измеренная спиртомером АСП-1 и показания сахарной шкалы рефрактометра для каждого модельного раствора;

Полученные данные эксперимента были обработаны методами двумерной интерполяции на нерегулярной сетке методом аппроксимации полиномами Ньютона [9, 10] с целью построения регулярной, заданной таблично функции объемной доли этилового спирта в зависимости от показаний стеклянного спиртомера и сахарной шкалы рефрактометра;

Метрологическая аттестация метода проводилась согласно

ГОСТ Р ИСО 5725-1–2002 и ГОСТ Р ИСО 5725-6–2002 путем статистической обработки результатов сравнительного определения объемной доли этилового спирта по ГОСТ 32095–2013 и по разрабатываемому методу на виноматериалах различного происхождения и состава.

Результаты исследований и их обсуждение. В результате обработки данных измерений показателя преломления и плотности виноматериалов, винных дистиллятов и модельных растворов на их основе с известными концентрациями этилового спирта и общего экстракта была получена заданная таблично зависимость объемной доли этилового спирта от показаний сахарной шкалы рефрактометра и стеклянного спиртомера при 20 °С. Результаты этих исследований приведены в таблице 1.

Таблица 1. Объемная доля этилового спирта в зависимости от показаний стеклянного спиртометра (α) и сахарной шкалы рефрактометра (В) при 20 °С

α	Показания сахарной шкалы рефрактометра, В									
	0,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0	14,0	16,0	18,0
0,0	0,00	2,90	5,77	8,73	11,69	14,65	17,69	20,84	23,97	27,10
2,0	1,10	4,00	6,87	9,83	12,79	15,75	18,80	21,94	25,07	28,20
4,0	2,13	5,04	7,90	10,87	13,82	16,78	19,83	22,97	26,10	29,23
6,0	3,13	6,03	8,89	11,86	14,82	17,77	20,82	23,96	27,09	30,22
8,0	-	6,99	9,85	12,82	15,77	18,73	21,77	24,91	28,05	31,18
10,0	-	7,89	10,75	13,72	16,67	19,63	22,67	25,81	28,95	32,07
12,0	-	8,76	11,62	14,59	17,54	20,50	23,54	26,68	29,81	-
14,0	-	-	12,46	15,42	18,38	21,33	24,38	27,52	30,65	-
16,0	-	-	13,28	16,24	19,19	22,15	25,19	28,33	31,46	-
18,0	-	-	-	17,03	19,99	22,94	25,99	29,13	32,26	-
20,0	-	-	-	17,83	20,78	23,74	26,78	29,92	33,05	-
22,0	-	-	-	18,63	21,58	24,53	27,58	30,71	-	-
24,0	-	-	-	-	22,40	25,35	28,39	31,53	-	-
26,0	-	-	-	-	23,21	26,16	29,20	32,34	-	-
28,0	-	-	-	-	-	27,03	30,08	-	-	-
30,0	-	-	-	-	-	27,9	30,95	-	-	-

Использование сахарной шкалы рефрактометра вместо абсолютного значения показателя преломления продиктовано удобством снятия показаний прибора, что минимизирует случайную ошибку вызванную усталостью или невнимательностью химика-аналитика. Применение спиртомера типа АСП-1 для измерения плотности позволяет, с одной стороны, обеспечить достаточную точность определе-

ния плотности жидких сред, сравнимую с пикнометрическим методом, а с другой стороны, непосредственное использование показаний стеклянного спиртомера позволяет отказаться от обращения к вспомогательным таблицам плотности водно-спиртовых растворов, что также облегчает анализ и уменьшает вероятность случайной ошибки.

Шаг таблицы был выбран из соображений её компактности и точности вычисления объемной доли этилового спирта. Прочерки в таблице показывают ячейки с отрицательным значением объемной доли этилового спирта либо массовой концентрации экстракта, которые лишены физического смысла. Промежуточные данные таблицы, соответствующие объемной доле этилового спирта реального объекта можно найти по формулам билинейной интерполяции для функции заданной таблично в узлах, которая в общем случае будет иметь вид:

$$S(\rho, B) = b_1 + b_2 \times (\rho - \rho_0) + b_3 \times (B - B_0) + b_4 \times (\rho - \rho_0) \times (B - B_0) \quad (1)$$

где $b_1 = a_{00}$,

$$b_2 = \frac{a_{10} - a_{00}}{\rho_1 - \rho_0},$$

$$b_3 = \frac{a_{01} - a_{00}}{B_1 - B_0},$$

$$b_4 = \frac{a_{00} - a_{10} - a_{01} + a_{11}}{(\rho_1 - \rho_0) \times (B_1 - B_0)},$$

соответственно, в обозначениях данных таблицы 1, представлено на рисунке 1.

		B_0	B_1	
	...	...	...	...
α_0	...	α_{00}	α_{10}	...
α_1	...	α_{01}	α_{11}	...
...	...	...	...	...

Рисунок 1. Нахождение данных таблицы для расчета спирта по формуле (1)

Проиллюстрируем это на практическом примере:

Пример. Показания сахарной шкалы рефрактометра – 7,3, а кажущаяся объемная доля этилового спирта – 4,5 % об. Определить объемную долю этилового спирта.

Последовательность действий для получения результата следующая:

Выбираем из таблицы вспомогательные данные для расчета (рисунок 2)

		$B_0 = 6,0$	$B_1 = 8,0$	
	...	...	...	...
$\alpha_0 = 4,0$	...	$\alpha_{00} = 10,87$	$\alpha_{10} = 13,82$	...
$\alpha_1 = 6,0$	...	$\alpha_{01} = \alpha_{10} = 11,86$	$\alpha_{11} = 14,82$	...
...	...	...	...	...

Рисунок 2. Вспомогательные данные для расчета объемной доли этилового спирта по формуле (1)

Вычисляем коэффициенты b_1, b_2, b_3, b_4 :

$$\begin{aligned}
 b_1 &= \alpha_{00} = 10,87 \\
 b_2 &= \frac{\alpha_{10} - \alpha_{00}}{B_1 - B_0} = \frac{13,82 - 10,87}{8,0 - 6,0} = \frac{2,95}{2} = 1,475 \\
 b_3 &= \frac{\alpha_{01} - \alpha_{00}}{\alpha_1 - \alpha_0} = \frac{11,86 - 10,87}{6 - 4} = 0,495 \\
 b_4 &= \frac{\alpha_{00} - \alpha_{10} - \alpha_{01} + \alpha_{11}}{(\alpha_1 - \alpha_0) \times (B_1 - B_0)} = \frac{10,87 - 13,82 - 11,86 + 14,82}{(8,0 - 6,0) \times (6 - 4)} = \frac{0,01}{4} = 0,0025
 \end{aligned}$$

подставив B_0, α_0 и вычисленные значения коэффициентов b_1, b_2, b_3 и b_4 , а также экспериментально полученные кажущуюся объемную долю этилового спирта α и показания сахарной шкалы рефрактометра B в формулу(1), получим искомое значение объемной доли этилового спирта:

$$\begin{aligned}
 S(\rho, B) &= b_1 + b_2 \times (B - B_0) + b_3 \times (\alpha - \alpha_0) + b_4 \times (\alpha - \alpha_0) \times (B - B_0) = \\
 &= 10,87 + 1,475 \times (7,3 - 6) + 0,495 \times (4,5 - 4) + 0,0025 \times (7,3 - 6) \times (4,5 - 4) = \\
 &= 13,03663 \cong 13,0 \\
 &\% \text{ об.}
 \end{aligned}$$

Экспериментально проведенная проверка соответствия полученного по предлагаемой методике значения объемной доли этилового спирта в сравнении с аттестованным в виноделии методом определения согласно ГОСТ 32095–2013 показала, что в 95 % случаев расхождение между методами не превышает 0,12 % об. Использование данного метода особенно актуально для столовых вин с завершенным циклом спиртового брожения, а также винных напитков с плотностью ниже, чем плотность воды, что позволяет значительно сократить время определения объемной доли этилового спирта за счет отказа от операции дистилляции и может быть легко реализуемо в рамках стандартного оснащения производственной лаборатории винзавода.

Выводы. В результате проведенных исследований был разработан неразрушающий экспресс-метод определения объемной доли этилового спирта в продуктах виноделия с плотностью ниже, чем плотность воды, основанный на совместном использовании спиртомера типа АСП-1 и рефрактометра, снабженного сахарной шкалой с метрологическими характеристиками близкими к аттестованному в виноделии методу определения по ГОСТ 32095–2013.

Литература

1. Методы теххимического контроля в виноделии / Под. ред. В.Г. Гержиковой– Симферополь: Таврида, 2002. – 206 с.
2. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. 3-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1983. – 352 с.
3. Сливкин А.И., Селеменев В.Ф., Суховерхова Е.А. Физико-химические и биологические методы оценки качества лекарственных средств. Учеб. пособие / Под ред. В.Г. Артюхова, А.И. Сливкина. – Воронеж: ВГУ, 1999. – 368 с.
4. Березина Е.С., Киселева А.А., Филиппова Ю.В. Рефрактометрическое определение концентрации спирта в лекарственных формах // Вестник Пермской государственной фармацевтической академии. – №2. – 2007. – С. 123–125.
5. Тимофеев Р.Г. К вопросу применения рефрактометрии для мониторинга процесса брожения сусла // «Магарач». Виноградарство и виноделие. – 2019. –21(3). – С. 267–271.
6. Вечер А.С. К применению прецизионной рефрактометрии в виноделии // Труды Краснодарского института пищевой промышленности, вып.18, 1958. – С. 176–196.
7. Тимофеев Р.Г. Совершенствование рефрактоденсиметрического метода определения спирта и общего экстракта вин и напитков / Магарач. Виноградарство и виноделие. – 2016. – № 1. – С. 41–44.
8. Таблицы для определения содержания этилового спирта в водно-спиртовых растворах (Спиртометрические таблицы) М.: Государственный комитет стандартов Совета Министров СССР, 1972. – 364 с.
9. Калиткин Н.Н. Численные методы. М.: Наука, 1978. – 512 с.
10. Дьяконов В.П.Справочник по алгоритмам и программам на языке Бейсик для персональных ЭВМ: Справочник. – М.: Наука. Гл.ред.физ.-мат.лит., 1989. – 240 с.