

Применение метода инфракрасной спектроскопии для определения объемной доли этилового спирта в спиртосодержащих жидкостях

В.М. Буланов, И.Л. Казанцева

Федеральное бюджетное учреждение Саратовская лаборатория судебной экспертизы Министерства юстиции Российской Федерации, Саратов 410003, Россия

Аннотация. Показана возможность применения инфракрасной спектроскопии для определения крепости спиртосодержащих жидкостей. Предложена методика, основанная на расчете отношения оптических плотностей характеристических полос спирта и воды (D_{1045}/D_{1650}) и определении объемной доли этилового спирта в жидкости по предварительно построенному градуировочному графику. Методика не требует пробоподготовки и позволяет работать с малым количеством исследуемой жидкости, когда применение стандартных методов определения объемной доли этилового спирта (пикнометрического, ареометрического) невозможно. Инфракрасные спектры регистрируются на типичном для судебно-экспертных учреждений Минюста России оборудовании – ИК-Фурье-спектрометре с использованием приставки для жидких проб или ИК-спектрометре с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения. Рассматриваемая методика определения крепости спиртосодержащих жидкостей пригодна и для жидкостей, содержащих вкусоароматические добавки и красители, и не требует проведения предварительной пробоподготовки в виде перегонки. Погрешность определения объемной доли этилового спирта в жидкости предлагаемым методом составляет $\pm 5\%$ отн.

Ключевые слова: спиртосодержащие жидкости, объемная доля этилового спирта, метод инфракрасной спектроскопии

Для цитирования: Буланов В.М., Казанцева И.Л. Применение метода инфракрасной спектроскопии для определения объемной доли этилового спирта в спиртосодержащих жидкостях // Теория и практика судебной экспертизы. 2020. Т. 15. № 3. С. 44–49.
<https://doi.org/10.30764/1819-2785-2020-3-44-49>

The Infrared Spectroscopy Applied to Determine the Volume Fraction of Ethyl Alcohol in Alcohol-Containing Liquids

Vladimir M. Bulanov, Irina L. Kazantseva

Saratov Laboratory of Forensic Science of the Ministry of Justice of the Russian Federation, Saratov 410003, Russia

Abstract. The article addresses the capacity of infrared spectroscopy to determine the strength of alcohol-containing liquids. The method is based on calculating the ratio of optical densities of the characteristic bands of alcohol and water (D_{1045}/D_{1650}) and determining the volume fraction of ethyl alcohol in the liquid according to the calibration graph plotted in advance. The proposed method does not require sample preparation. It allows us to work with a small volume of the investigated liquid when it is impossible to use standard methods for determining the volume fraction of ethyl alcohol (pycnometric, areometric). Infrared spectra are registered on the equipment typical for forensic institutions of the Ministry of Justice of Russia – an IR-Fourier spectrometer using an attachment for liquid samples or an IR-spectrometer with impaired total internal reflection attachment. The proposed method for determining the strength of alcohol-containing liquids is also suitable for liquids containing flavoring agents and coloring substances and does not require preliminary sample preparation such as distillation. The inaccuracy of determination of ethyl alcohol's volume fraction in a liquid by the proposed method is $\pm 5\%$ rel.

Keywords: alcohol-containing liquids, volume fraction of ethyl alcohol, infrared spectroscopy

For citation: Bulanov V.M., Kazantseva I.L. The Infrared Spectroscopy Applied to Determine the Volume Fraction of Ethyl Alcohol in Alcohol-Containing Liquids. *Theory and Practice of Forensic Science*. 2020. Vol. 15. No. 3. P. 44–49. (In Russ.). <https://doi.org/10.30764/1819-2785-2020-3-44-49>

Введение

В экспертизах спиртосодержащих жидкостей (далее – ССЖ) показатель «объемная доля этилового спирта» является определяющим для отнесения жидкости к спиртосодержащей. Согласно Федеральному закону № 171-ФЗ¹, спиртосодержащей продукцией является пищевая или непищевая продукция, спиртосодержащие лекарственные препараты, медицинские изделия с содержанием этилового спирта более 0,5 процента объема готовой продукции.

Наиболее просты и доступны такие общепринятые стандартные методы определения крепости ССЖ, как ареометрический метод, основанный на определении объемной доли этилового спирта в продукте ареометром для спирта в дистилляте после предварительной перегонки (ГОСТ 32035-2013², ГОСТ 32095-2013³), и пикнометрический метод (ГОСТ 3639-79⁴). Данные методы являются референтными [1].

В ряде случаев применяют альтернативные методы в связи с необходимостью решения таких задач, как проведение оперативного экспресс-контроля неразрушающими методами, выполнение анализа при ограниченном количестве представленной на исследование жидкости, сокращение длительности анализа и др. Для количественного определения этанола используются газовая хроматография с использованием детектора по теплопроводности [2], рефрактометрия [3–6], спектроскопия комбинационного рассеяния [7], инфракрасная спектроскопия [8–11].

Цель работы

Цель работы – апробация методики определения крепости ССЖ с применением ИК-спектроскопии, позволяющей определять крепость жидкости в ограниченном объеме. Потребность в разработке методики обусловлена тем, что эксперты Саратовской лаборатории судебной экспертизы

(ФБУ Саратовская ЛСЭ Минюста России) часто сталкиваются с необходимостью проведения исследования ССЖ, предоставляемых в малом объеме, иногда всего 1-2 мл.

Материалы и методы

Регистрацию инфракрасных спектров жидкостей проводили с применением ИК-Фурье спектрометра Nicolet iS5 с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с алмазной призмой и ИК-Фурье спектрометра Infracum 801-FT.

Результаты и обсуждение

Возможность определения крепости (концентрации этанола в водно-спиртовом растворе) методом ИК-спектроскопии подтверждается литературными данными [11]. Для этого измеряют оптическую плотность полосы поглощения валентных колебаний связи углерод-кислород этилового спирта – 1045 см⁻¹.

Согласно закону Бугера-Ламберта-Бера, оптическая плотность полосы поглощения (D) пропорциональна показателю поглощения (χ), толщине слоя жидкости (l) и концентрации (C) [12, 13]:

$$D = \chi \times l \times C.$$

Поэтому, зная показатель поглощения и толщину слоя, по оптической плотности полосы поглощения возможно рассчитать концентрацию спирта.

На практике для измерения концентрации необходимо предварительно построить градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации спирта. Градуировку проводят для определенной толщины слоя на характеристической полосе для серии растворов с известной концентрацией. Затем по градуировочному графику рассчитывают концентрацию спирта по оптической плотности полосы раствора с неизвестной концентрацией. Так как оптическая плотность зависит от толщины слоя, то при изменении толщины кюветы необходимо строить новый график.

В спектре водно-спиртовой смеси кроме полосы поглощения валентных колебаний связи С-О (углерод-кислород) этилового спирта (1045 см⁻¹) присутствует и полоса поглощения деформационных колебаний связи ОН жидкой воды (1650 см⁻¹) [14, 15]. В ФБУ Саратовская ЛСЭ Минюста России апробирована и внедрена методика определения крепости ССЖ, которая исключает влияние толщины слоя жидко-

¹ Федеральный закон от 22.11.1995 № 171-ФЗ «О государственном регулировании производства и оборота этилового спирта, алкогольной и спиртосодержащей продукции и об ограничении потребления (распития) алкогольной продукции» / КонсультантПлюс.
http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_8368/

² ГОСТ 32035-2013 «Водки и водки особые. Правила приемки и методы анализа». М: Стандартинформ, 2013.

³ ГОСТ 32095-2013 «Продукция алкогольная и сырье для ее производства. Метод определения объемной доли этилового спирта». М: Стандартинформ, 2013.

⁴ ГОСТ 3639-79 «Растворы водно-спиртовые. Методы определения концентрации этилового спирта» / Кодекс.
<http://docs.cntd.ru/document/1200023051>

сти на измерения. Эта методика позволяет проводить измерения и методом НПВО. Для исключения влияния толщины предлагается проводить измерение содержания спирта в водно-спиртовой смеси не по оптической плотности полосы поглощения спирта, а по отношению оптических плотностей полосы поглощения спирта и полосы поглощения воды с использованием отношения $D_{\text{спирт}}/D_{\text{вода}}$. Это отношение не зависит от толщины слоя жидкости, а зависит только от соотношения содержания спирта и воды в исследуемой жидкости:

$$\frac{D_{\text{спирт}}}{D_{\text{вода}}} = \frac{\chi_{\text{спирт}} \times l \times C_{\text{спирт}}}{\chi_{\text{вода}} \times l \times C_{\text{вода}}} = \frac{\chi_{\text{спирт}} \times C_{\text{спирт}}}{\chi_{\text{вода}} \times C_{\text{вода}}}$$

При использовании данной методики можно регистрировать ИК-спектры жидкости просто в капиллярном слое, раздавливая каплю жидкости между пластинами из селенида цинка без учета толщины слоя. Эта методика применима также и при регистрации спектров жидкости на ИК-спектрометрах с приставками НПВО.

Таким образом, для практического применения предлагаемой методики определения крепости ССЖ методом ИК-спектроскопии по отношению оптических плотностей полосы поглощения спирта и полосы поглощения воды (D_{1045}/D_{1650}) необходимо предварительно построить калибровочный график на конкретном ИК-спектрофотометре, имеющемся в лаборатории.

Для построения градуировочного графика нами была приготовлена серия модельных водно-спиртовых растворов в диапазоне 10–60 % об. этилового спирта. Содер-

жание этилового спирта в калибровочных растворах контролировали ареометрами типа АСП-2 при температуре $20,0 \pm 0,1$ °С. Типичный ИК-спектр градуировочного водно-спиртового раствора, зарегистрированный на ИК-Фурье спектрометре Nicolet iS5 с приставкой НПВО, представлен на рисунке 1.

По результатам исследования зависимости отношения плотностей D_{1045}/D_{1650} от объемной доли этилового спирта строили графическую зависимость с применением стандартного пакета Excel. На рисунке 2 представлен полученный график зависимости отношения плотностей D_{1045}/D_{1650} от объемной доли этилового спирта с нанесенными вариантами линии тренда ($y = f(x)$), описываемой линейной и полиномиальной (полином 2-й и 3-й степени) зависимостями, а также величиной достоверности аппроксимации данных (R^2). Исходные данные получены на ИК-Фурье спектрометре Nicolet iS5.

Анализ полученных уравнений позволил установить, что зависимость отношения D_{1045}/D_{1650} от объемной доли этилового спирта в исследованном интервале с достаточной точностью описывается полиномиальным уравнением 2-го порядка. Для практического применения данного метода целесообразно использовать график «обратной задачи», т. е. в координатах зависимости крепости от отношения плотностей (рис. 3).

Аналогичные результаты были получены на ИК-Фурье спектрометре Infracum 801-FT: график зависимости отношения плотностей D_{1045}/D_{1650} для градуировочных растворов от объемной доли этилового спирта с 99,4-процентной достоверностью аппрок-

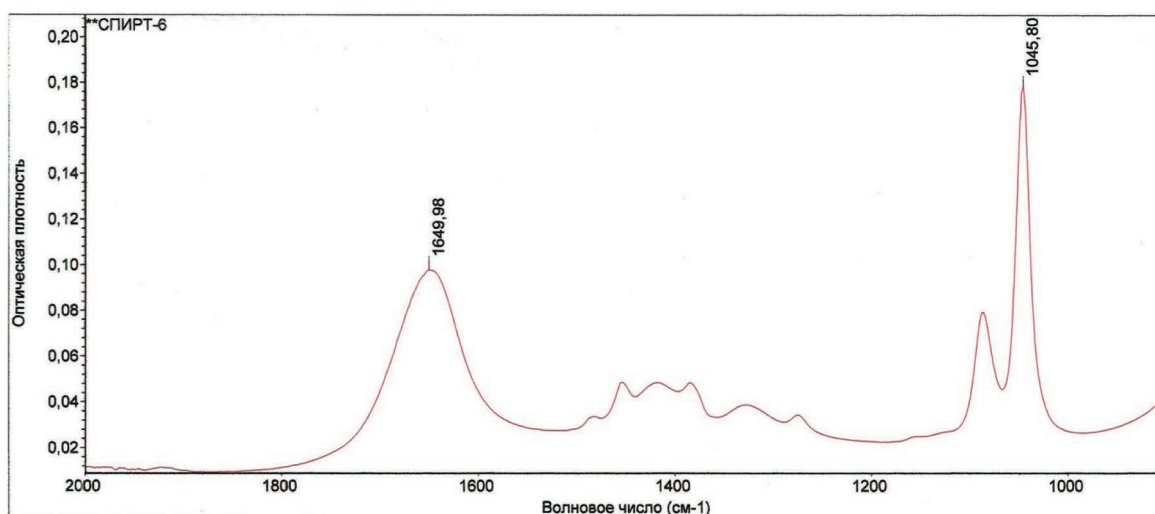


Рис. 1. Инфракрасный спектр водно-спиртового раствора
 Fig. 1. Infrared spectrum of a water-alcohol solution

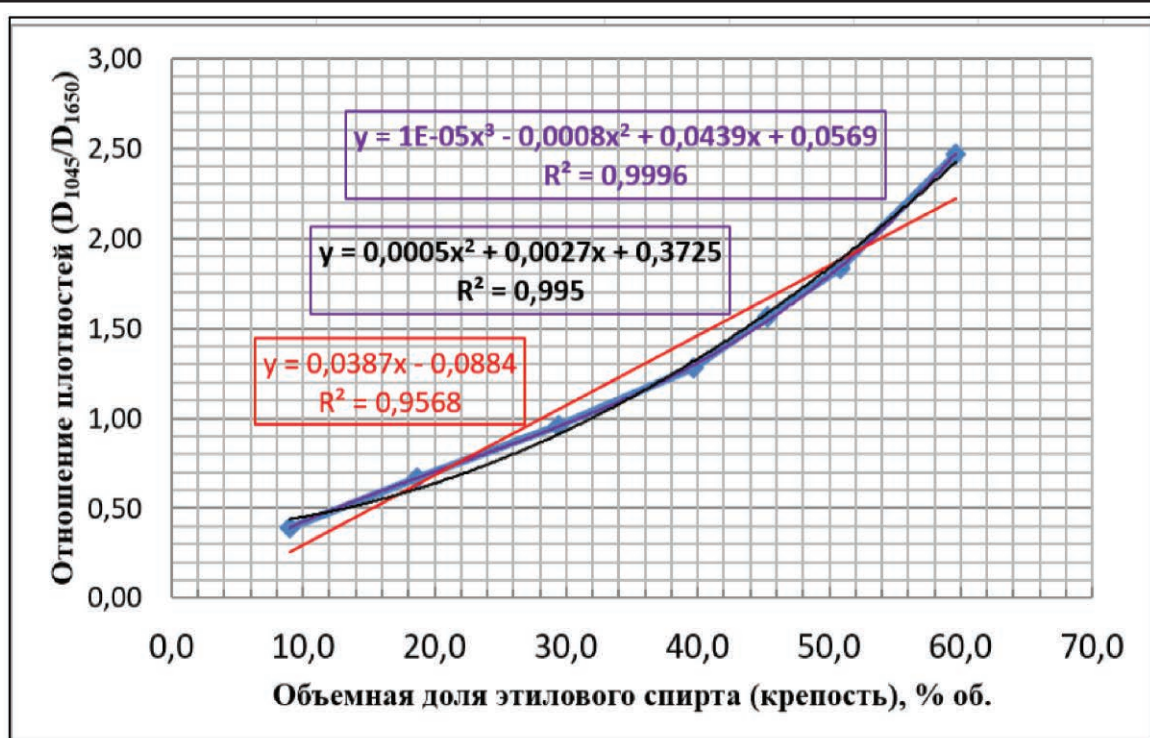


Рис. 2. Зависимость отношения плотностей D_{1045}/D_{1650} от объемной доли этилового спирта с линиями тренда, описываемыми линейной функцией (красный цвет), полиномиальной функцией второй степени (черный цвет), полиномиальной функцией третьей степени (фиолетовый цвет)
Fig. 2. Graph of the relationship between the density ratio D_{1045}/D_{1650} and the volume fraction of ethanol with trend lines described by a linear function (indicated in red), a polynomial function of the second degree (indicated in black), and a polynomial function of the third degree (indicated in purple)

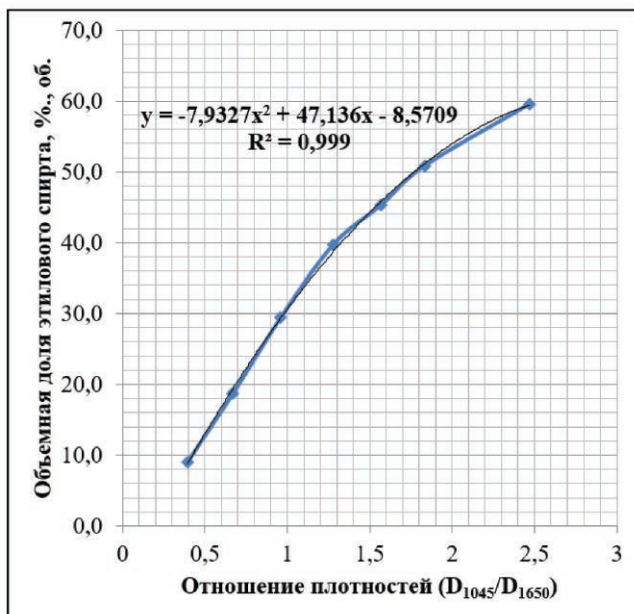


Рис. 3. Зависимость объемной доли этилового спирта от отношения плотностей D_{1045}/D_{1650}
Fig. 3. Graph of the volume fraction of ethyl alcohol as a function of the density ratio D_{1045}/D_{1650}

Проверку полученных на двух приборах градуировочных характеристик проводили с использованием образцов крепких спиртных напитков (водки, самогона, коньяка) и винодельческих продуктов (винных напитков, вин), в которых крепость предварительно определялась ареометрическим методом в дистилляте.

Установлено, что расхождение значения объемной доли этилового спирта в жидкости, определенное методом ИК-спектроскопии и ареометрическим методом, составило до $\pm 5\%$ отн. При этом разработанная методика пригодна даже для окрашенных жидкостей, например коньяков, камуфлированных под коньяк жидкостей, самогонов, окрашенных жидкостей, содержащих чай, кофе, сахарный колер и другие добавки, без проведения предварительной пробоподготовки в виде перегонки.

симации описывается полиномиальным уравнением второго порядка:

$$(y = 0,0004 x^2 + 0,0117 x + 0,1187).$$

Заключение

При проведении исследования образцов ССЖ ограниченного объема актуальны методики, не требующие проведения пробо-

подготовки, реализуемые на типовом оборудовании и отличающиеся достаточной экспрессностью. Предложенная методика количественного определения крепости ССЖ с применением метода инфракрасной спектроскопии, основанная на расчете отношения оптических плотностей характери-

стических полос спирта и воды (D_{1045}/D_{1650}) с последующим определением объемной доли этилового спирта в жидкости по предварительно построенному градуировочному графику, обладает указанными преимуществами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беляева Л.Д., Козинер Е.Д. Криминалистическое исследование спиртосодержащих жидкостей. Науч.-метод. пособие для экспертов, следователей и судей. М.: РФЦСЭ, 2008. 241 с.
2. Leary J.J. A Quantitative Gas Chromatographic Ethanol Determination: A Contemporary Analytical Experiment // *Journal of Chemical Education*. 1983. Vol. 60. No. 8. P. 675. <https://doi.org/10.1021/ed060p675>
3. Березина Е.С., Киселева А.А., Филиппова В.В. Рефрактометрическое определение концентрации спирта в лекарственных формах // *Вестник Пермской государственной фармацевтической академии*. 2007. № 2. С. 123–125.
4. Методы теххимического контроля в виноделии / Под ред. В.Г. Гержиковой. Симферополь: Таврида, 2002. 260 с.
5. Тимофеев Р.Г. Совершенствование рефрактоденситометрического метода определения спирта и общего экстракта вин и напитков // «Магарач». Виноградарство и виноделие. 2016. № 1. С. 41–44. http://magarach-institut.ru/wp-content/uploads/2018/12/2016_1.pdf
6. Owuama C.I., Ododo J.C. Refractometric Determination of Ethanol Concentration // *Food Chemistry*. 1993. Vol. 48. Issue 4. P. 415–417. [https://doi.org/10.1016/0308-8146\(93\)90327-C](https://doi.org/10.1016/0308-8146(93)90327-C)
7. Буриков С.А., Доленко Т.А., Пацаева С.В., Южаков В.И. Диагностика водно-этанольных растворов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света // *Оптика атмосферы и океана*. 2009. Т. 11. № 11. С. 1082–1088.
8. Коршунова Н.А., Романов В.А., Евлеева В.В. Применение спектроскопии для оценки качества виноградных вин // *Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Процессы и аппараты пищевых производств»*. 2019. № 3. С. 42–51. <https://doi.org/10.17586/2310-1164-2019-12-3-42-51>
9. Lachenmeier D.W., Godelmann R., Steiner M., Ansay B., Weigel J., Krieg G. Rapid and Mobile Determination of Alcoholic Strength in Wine, Beer and Spirits Using a Flow-Through Infrared Sensor // *Chemistry Central Journal*. 2010. Vol. 4. No. 1. <http://doi.org/10.1186/1752-153x-4-5>
10. Сидоренко М.Ю. Перспективы применения ИК-Фурье-спектрофотометрии в пищевой промышленности // *Пищевая промышленность*. 2010. № 4. С. 46–48.

REFERENCES

1. Belyaeva L.D., Koziner E.D. *Forensic Analysis of Alcohol-Containing Liquids. Scientific and Methodological Manual for Experts, Investigators and Judges*. Moscow: RFCFS, 2008. 241 p. (In Russ.)
2. Leary J.J. A Quantitative Gas Chromatographic Ethanol Determination: A Contemporary Analytical Experiment. *Journal of Chemical Education*. 1983. Vol. 60. No. 8. P. 675. <https://doi.org/10.1021/ed060p675>
3. Berezina E.S., Kiseleva A.A., Filippova V.V. Refractometric Detection of Alcohol Concentration in Medical Forms. *Journal of the Permian State Pharmaceutical Academy*. 2007. No. 2. P. 123–125. (In Russ.)
4. Gerzhikova V.G. (ed). *The Techniques of Technological and Chemical Control in Winemaking*. Simferopol: Tavrida, 2002. 260 p. (In Russ.)
5. Timofeev R.G. The Perfection of Refraktodensitometric Method for Concentration Measurement of the Ethyl Alcohol and Total Extract of Wines and Beverages. *Magarach. Viticulture and winemaking*. 2016. No. 1. P. 41–44. (In Russ.). http://magarach-institut.ru/wp-content/uploads/2018/12/2016_1.pdf
6. Owuama C.I., Ododo J.C. Refractometric Determination of Ethanol Concentration. *Food Chemistry*. 1993. Vol. 48. Issue 4. P. 415–417. [https://doi.org/10.1016/0308-8146\(93\)90327-C](https://doi.org/10.1016/0308-8146(93)90327-C)
7. Burikov S.A., Dolenko T.A., Patsaeva S.V., Yuzhakov V.I. Diagnostics of Aqueous Ethanol Solutions Using Raman Spectroscopy. *Atmospheric and Oceanic Optics*. 2009. Vol. 11. No. 11. P. 1082–1088. (In Russ.)
8. Korshunova N.A., Romanov V.A., Evleeva V.V. The Application of Spectroscopy to Assess the Quality of Grape Wines. *Scientific journal NRU ITMO. Series "Processes and Food Production Equipment"*. 2019. No. 3. P. 42–51. (In Russ.). <https://doi.org/10.17586/2310-1164-2019-12-3-42-51>
9. Lachenmeier D.W., Godelmann R., Steiner M., Ansay B., Weigel J., Krieg G. Rapid and Mobile Determination of Alcoholic Strength in Wine, Beer and Spirits Using a Flow-Through Infrared Sensor. *Chemistry Central Journal*. 2010. Vol. 4. No. 1. <http://doi.org/10.1186/1752-153x-4-5>
10. Sidorenko M.Yu. Prospects of Application IR-Fourier-Spectrometry in the Food-Processing Industry. *Food Industry*. 2010. No. 4. P. 46–48. (In Russ.)

11. Нехорошева Д.С. Определение этанола в водных растворах методом ИК-спектроскопии / Мат-лы Международ. молодежного науч. форума «Ломоносов-2014» / Отв. ред. А.И. Андреев, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. М.: МАКС Пресс, 2014.
https://conf.spbstu.ru/archive/Lomonosov_2014/section_30_2738_doc_name.htm
12. Основы аналитической химии. В двух книгах. Книга 2. Методы химического анализа / Под ред. Ю.А. Золотова. 2-е изд. переб. и доп. М.: Высшая школа. 2002. 461 с.
13. Геккелер К.Е., Экштайн Х. Аналитические и препаративные лабораторные методы / Пер. с немецкого. М.: Химия, 1994. 416 с.
14. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических материалов. Справочные материалы. М.: МГУ, 2012. 55 с.
http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich_IR_tables_29-02-2012.pdf
15. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Практ. руководство / Пер. с англ. Н.Б. Куплетской и Л.М. Эпштейн. М.: Мир, 1965. 216 с.
11. Nekhorosheva D.S. The Detection of Ethanol in Water Solutions by IR-Spectroscopy / Andreev A.I., Andriyanov A.V., Antipov E.A. (eds). *The Materials of the International Youth Science Forum "LOMONOSOV-2014"*. Moscow: MAKS Press, 2014. (In Russ.). https://conf.spbstu.ru/archive/Lomonosov_2014/section_30_2738_doc_name.htm
12. Zolotov Yu.A. (ed). *The Basics of Analytical Chemistry. In Two Books. Book 2. The Methods of Chemical Analysis. 2nd ed.* Moscow: Vysshaya shkola. 2002. 461 p. (In Russ.)
13. Gekkeler K.E., Ekshtain Kh. *Analytical and Preparative Lab Methods* / Translation from German. Moscow: Khimiya, 1994. 416 p. (In Russ.)
14. Tarasevich B.N. *IR Spectra of the Main Classes of Organic Materials. Reference material.* Moscow: MSU, 2012. 55 p. (In Russ.).
http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich_IR_tables_29-02-2012.pdf
15. Nakanisi K. *IR Spectra and Structure of Organic Compounds. Practical Guide* / Translation from English by N.B. Kupletskaya and L.M. Epshtein. Moscow: Mir, 1965. 216 p. (In Russ.)

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Буланов Владимир Михайлович – ведущий государственный судебный эксперт Саратовской лаборатории судебной экспертизы Минюста России, e-mail: info@sudexp64.ru

Казанцева Ирина Леонидовна – д. т. н., заместитель начальника по основной деятельности Саратовской лаборатории судебной экспертизы Минюста России, государственный судебный эксперт; e-mail: kazantsevalL@rambler.ru

ABOUT THE AUTHORS

Bulanov Vladimir Michailovich – Leading State Forensic Expert, Saratov Laboratory of Forensic Science of the Russian Ministry of Justice; e-mail: info@sudexp64.ru

Kazantseva Irina Leonidovna – Doctor of Engineering, Deputy Chief Operating Officer, State Forensic Expert, Saratov Laboratory of Forensic Science of the Russian Ministry of Justice; e-mail: kazantsevalL@rambler.ru

Статья поступила: 28.03.2020

После доработки: 23.04.2020

Принята к печати: 25.06.2020

Received: March 28, 2020

Revised: April 23, 2020

Accepted: June 25, 2020