



ПП “Лабораторія Замовних Досліджень”,
п/а: 69006, Україна, Запоріжжя, Б. Хмельницького 10/18
офіс/адреса ВЛ: 69006, Україна, Запоріжжя, Північне Шосе 30
ЄДРПОУ: 31584851
www: <http://lzi.com.ua>
email: lzi@lzi.com.ua
тел/факс: +38061 216-0066
+38067 715 38 26

NeoCHROM®

Атестат акредитації ВЛ № SIC.07.017

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ

№ -----

Таблица 1

пп	Наименование исследования: 1. Проведение исследований на соответствие спецификации (приложение 1к договору ДОГОВОР ПОДРЯДА № -----). 2. Определение компонентного состава спирта коньячного с помощью хроматомасспектрометрии(GS-MS). 3. Определение индивидуальных веществ (соотношений этих веществ), позволяющее индивидуализировать поставляемую партию. 4. Определение примеси нехарактерных спиртов. 5. Определение маркеров возраста	
1	Заказчик	Название: ----- ИНН: ----- Адрес -----
2	Производитель(зг акту відбору зразків)	Название ----- Свідоцтво ----- Код: -----
3	Сопроводительный документ	-
4	Наименование образцов	Согласно договора -----: Спирт коньячный
5	Дата получения образца на испытания	8.02.10 образец 1 16.02.10 образец 2
6	Дата начала испытаний	18.02.10
7	Дата окончания испытаний	9.03.10
8	Протокол выдан	На предоставленные образы
9	Образец хранится до	9.04.10

Таблица 2 ОПИСАНИЕ ОБРАЗЦОВ

Образец 1 в запечатаном черной пластиковой упаковке доставлен перевозчиком. На территорию лаборатории доставлен нарочным. На момент поступления пластиковая упаковка не нарушена

Образец 1 представляет собой жидкость коричневого цвета находящуюся в полимерной таре. Количество 2 штуки по 0,5 л. Образцы не объединялись, исследовалась жидкость находящаяся в одной из емкостей (рис 1)

Образец 1 опечатан ненадлежащим образом (имеется доступ к содержимому без нарушения печатей).

Образец 2 в картонной упаковке доставлен нарочным на территорию лаборатории. Упаковка опечатана мастичной печатью (*-----*) На момент поступления картонная упаковка не нарушена

Образец 2 представляет собой жидкость коричневого цвета находящуюся в стеклянной мерной посуде SIMAX NZ19/26 500±0.5 ml. Горловина опечатана надлежащим образом мастичной печатью (*-----*) На момент поступления печать на горловине не нарушена(рис 2)

Таблица 3 МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ

№ пп	Наименование показателя	Нормативная документация*
1	Определение качественного состава	ИК спектроскопия(ИК спектрометр АВВ ВОМЕМ-Prota, спектральный диапазон 450см ⁻¹ -4000см ⁻¹ , разрешение 4 см ⁻¹ , усреднение 16),газовая хроматография с масселективным детектированием(ГХ-МСД agilent 6890(свід. про державну метрологічну атестацію № 12-7485, виданий ДПУкрметтестстандарт) оснащенном масспектрометрическим детектором 5975 inertmsd и автосемплером autoinjector7683b: колонкой HP-5 length 30 m, ID 0.32 mm, film 0.25 μm. Ввод пробы – ручной, деление потока 1:5 (v=1μkl)).
2	Определение количественного состава	Газовая хроматография с ПИД хроматографе NeoCHROM ClassB (свід. про державну метрологічну атестацію № 669, виданий ДПЗРДЦСМС) оснащенном: колонкой RTX-5 Amine length 15 m, ID 0.53 mm, film 1.0μm. Ввод пробы – ручной деление потока 1:5 (v=1μkl). Определение высших спиртов Колонка DB-FFAP 30m, 0.53, 1.8 mkm

* Условия анализа по пп 1,2: 40° (5min) — (5°/min)—>280° (15 min).

ПРОБОПОДГОТОВКА:

Образец в количестве 10 мл разбавляли осч водой (20мл) и экстрагировали хлороформом(1мл) (очищенный серной кислотой, перегнанный, хранится над молекулярным ситом Na4x). Полученную эмульсию разбивали центрифугированием(5000 об, 20 мин, 22 °С). Полученный экстракт сушили сульфатом натрия, 1мкл вводили в ГХ-МС оставшиеся количество упаривали до 40-80 мкл, и также 1 мкл вводили в ГХ-МС. Параллельно для количественного определения компонентов на ГХ(пп 2 табл 3) готовили экстракт с добавлением внутреннего стандарта (бутанол-1(1-й образец) или пентанол-1 и метилгептадеканоат(2-й образец)) . Аналогичное(с некоторыми качественными различиями,

что естественно) извлечение было получено при экстракции смесью гексан:ДЭЭ 1:2, при этом, эмульсия не образовывалась.

Идентификацию компонентов проводили по характеристическим ионам и сверяя полученные масспектры с библиотечными. Для контроля использовали данные об индексах удерживания (доверительный интервал выбран 40 ед). Для ИК спектроскопии использовали ту же методологию пробоподготовки, внутренний стандарт не добавлялся

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ.

Хроматограмма образца 1 показана на рис 3 (рис. 3), идентификация компонентов Таблица 4 (табл. 4). Была обнаружена нехарактерная для коньячного спирта примесь дибутилфталата и диоктилфталата (или диизооктилфталата) в количестве 0,002% и 0,1% соответственно адипиновой кислоты диэтилгексильный эфир 0,006%.

Данные примеси могли попасть в образец: либо в результате хранения в полимерной емкости, либо в результате использования спирта с денатурирующими добавками в (не менее 0,08% согласно перечня денатурирующих добавок (ингредиентов) для этилового спирта и спиртосодержащей продукции из всех видов сырья в ред. Постановления Правительства РФ от 16.03.99 N 303), либо нарушения технологии, либо в результате совместного действия этих всех факторов.

Кроме прочего, в образце 1 не был обнаружен сиреневый альдегид, но был обнаружен ванилин. Согласно теории при экстракции древесины дуба виноградным спиртом (что собственно и есть приготовление коньяка) происходит расщепление дубовой клепки и переход образующихся веществ в коньячный спирт. При этом, концентрация сиреневого альдегида с возрастом монотонно повышается, а соотношение сиреневый альдегид/ванилин сохраняется на уровне 2-5 к 1. Отсутствие характерного компонента коньячного спирта (сиреневого альдегида) делает дальнейшее исследование на показатели 1-5 таблицы 1 ненужным.

Впоследствии был предоставлен образец 2 (хроматограмма рис 5, идентификация компонентов в табл 5). Данный анализ можно рассматривать как анализ состава нелетучих компонентов. Дополнительно был задан вопрос о сходстве объектов 1 и 2. Наложение хроматограмм по полному ионному току показано на рис 4. Очевидно, объекты имеют различный качественный и количественный состав.

Далее рассматривается объект 2

Определение энантиомерных эфиров проводили хроматографически, количественный анализ – методом внутреннего стандарта (хроматограмма рис 6, идентификация компонентов табл 6).

Определение высших спиртов и метанола проводили хроматографически, количественный анализ – методом добавки. Хроматограмма показана на рис 7, результаты в таблице 7.

Выводы:

На основании полученных данных (см сводную таблицу 8) можно сделать вывод о том, что предоставленный образец 2 является спиртом коньячным, полученным в результате контакта спирта виноградного с дубовой клепкой. Содержание сиреневого альдегида указывает на индекс возраста от 4 до 6, возможно и более лет. Высокое содержание энантиомерных эфиров 353 мг/л говорит о ценном букете данного образца. Обращает на себя внимание довольно высокое содержание высших спиртов, однако, высокое содержание энантиомерных эфиров должно выровнять букет и сделать его полным.

Компонентов нехарактерных для данного вида объектов в диапазоне концентраций более 3 мг/л не обнаружено. Разбавление данного образца спиртом техническим/денатурированным невозможно, спиртом пищевым, не виноградным маловероятно

Протокол подготовил
Директор

ЧП «Лаборатория Заказных Исследований» _____/Сериков А. В./



Рисунок 1 Фото объекта 1
Убрано «анонимайзер»



Рисунок 2 Фото объекта 2
Убрано «анонимайзер»

Убрано «анонимайзер»

Рисунок 3 Хроматограмма образца 1

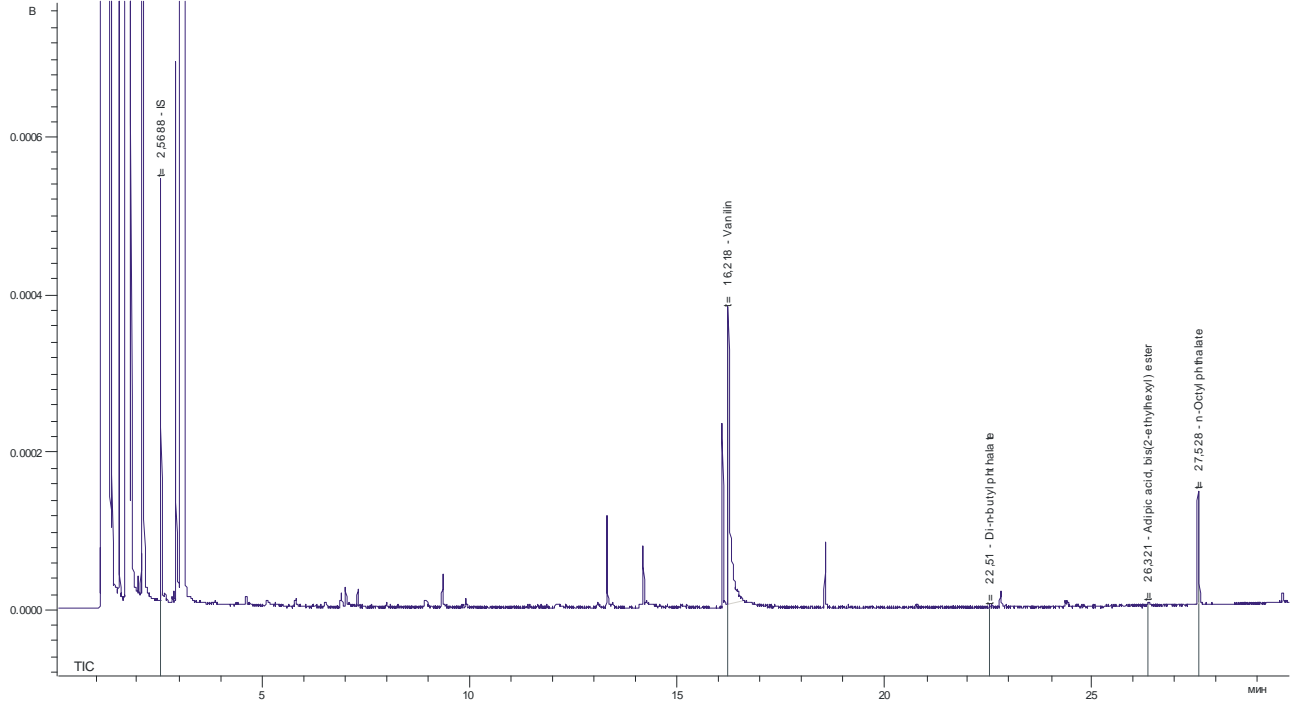


Таблица 4 Состав образца 1(избранное)

	Время	Высота	Площадь	Концентрация, %
IS(внутренний стандарт)	2,57	0,01091	0,53251	0,400
Vanilin	16,22	0,02157	0,37610	0,791
Di-n-butyl phthalate	22,51	0,00006	0,00230	0,002
Adipic acid, bis(2-ethylhexyl) ester	26,32	0,00016	0,00466	0,006
n-Octyl phthalate	27,53	0,00413	0,14316	0,152

Рисунок 4 Хроматограммы образца 1(крас) и 2(син)

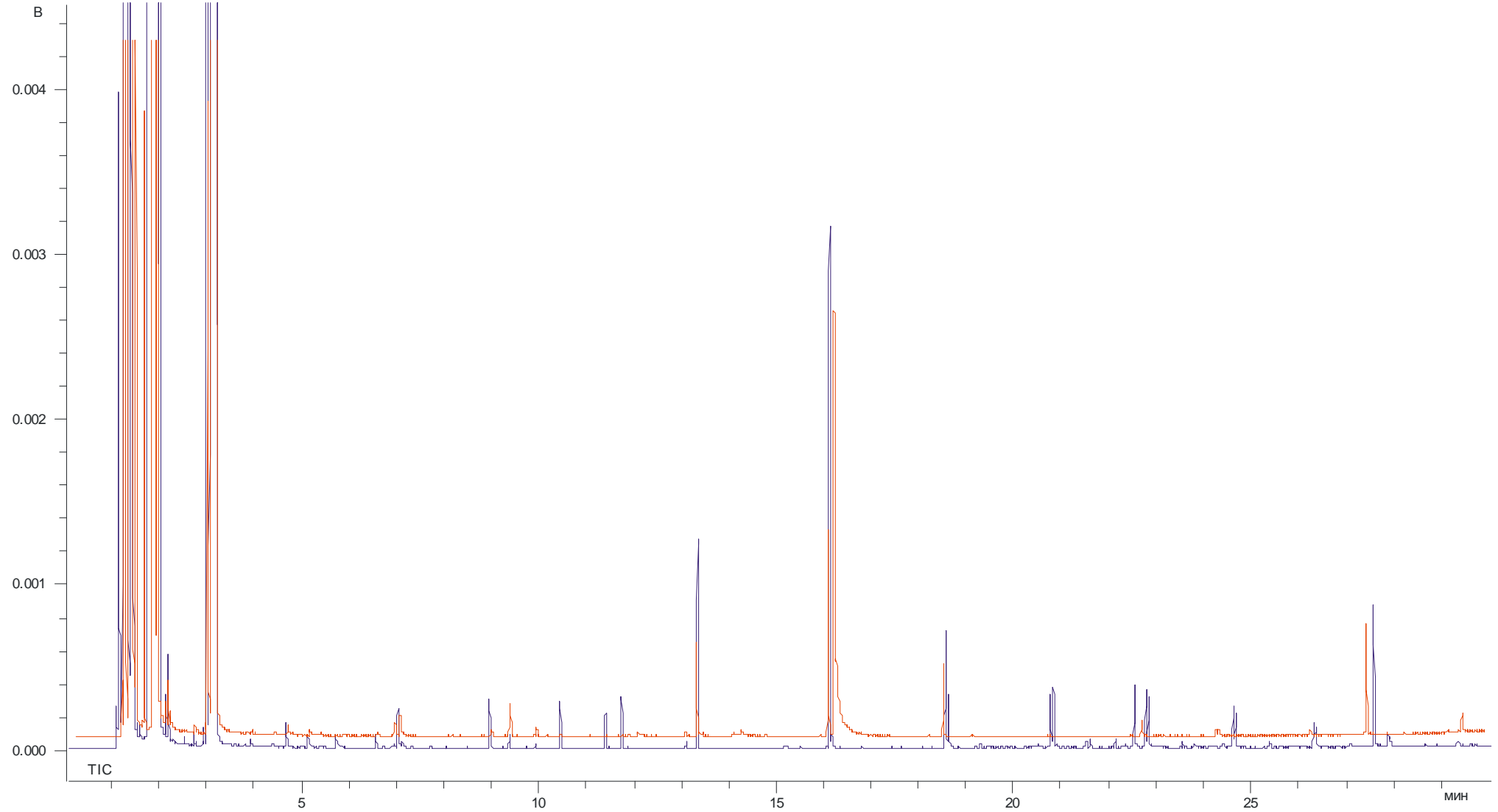


Рисунок 5 хроматограмма по полному ионному току хлороформенного экстракта

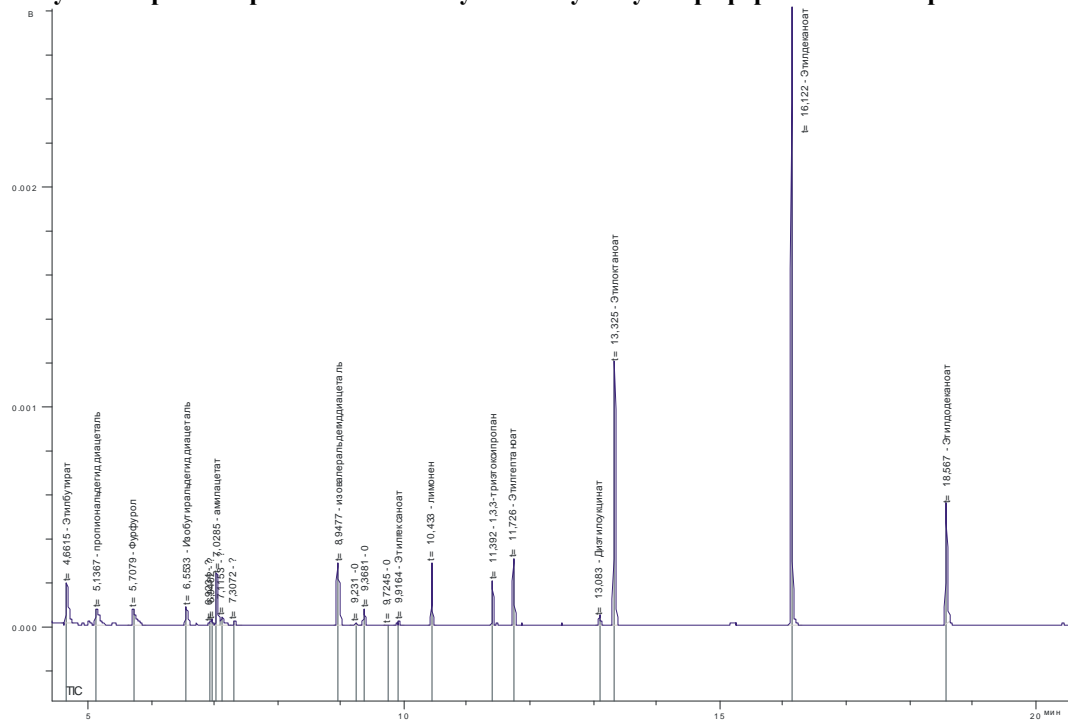


Таблица 5 Состав нелетучей фракции (Рис 3)*

Наименование	время выхода, мин	относительная концентрация, %
Этилбутират	4,66	4,46
пропиональдегид диацеталь	5,14	1,98
Фурфурол	5,71	2,40 (12 мг/л)
Изобутиральдегид диацеталь	6,55	1,49
?	6,92	0,19
?	6,95	0,52
амилацетат	7,03	4,26
?	7,12	1,00
?	7,31	0,43
Изовалеральдегид диацеталь	8,95	5,60
	9,23	0,18
	9,37	1,27
	9,72	0,14
Этилгексаноат	9,92	0,46
лимонен	10,43	3,84
1,3,3-триэтоксипропан	11,39	2,66
Этилгептаноат	11,73	3,92
Диэтилсукцинат	13,08	0,60
Этилоктаноат	13,33	15,46
Этилдеcanoат	16,12	40,81
Этилдодеcanoат	18,57	8,35

*Данные по содержанию компоненто ориентировочны – анализировалась хроматограмма по общему ионному току.

Рисунок 6 Хроматограмма энантиковых эфиров(эфиро гексановый экстракт)

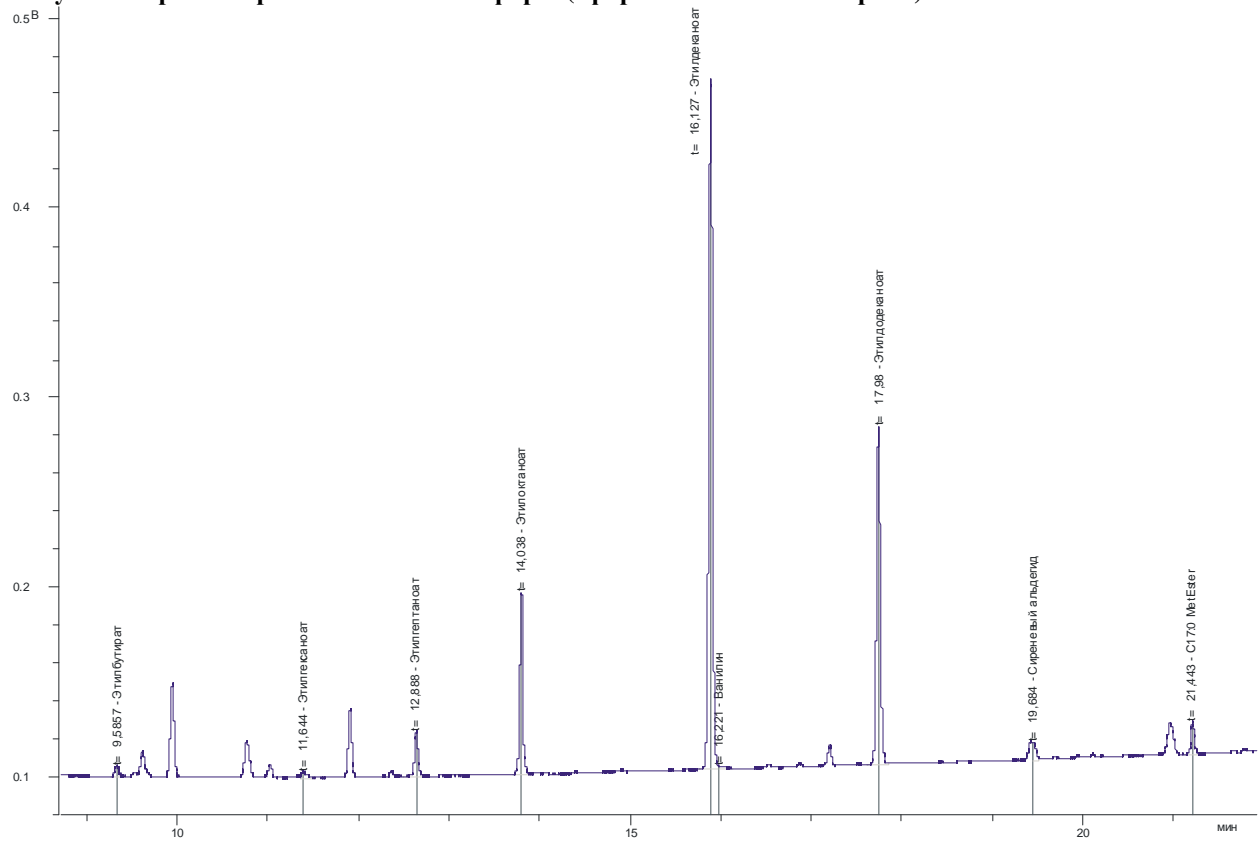


Таблица 6 Состав эфирного экстракта

Компонент	время выхода	Содержание мг/л	Содержание мг/л* в пересчете на б/в спирт	+/- %
Этилбутират	9,59	2,37	3,82	8
Этилгексаноат	11,64	1,85	2,99	10
Этилгептаноат	12,89	9,45	15,24	12
Этилоктаноат	14,04	36,61	59,04	12
Этилдеcanoат	16,13	135,96	219,29	20
Ванилин	16,22	0,61	0,98	50
Этилдодеcanoат	17,98	70,80	114,20	15
сиреневый альдегид	19,68	2,89	4,66	8
Энантовые по французским стандартам(C8,C10, C12)			353	

*Крепость принята равной 62°(внешние данные)

Рисунок 7 Хроматограмма метанола и высших спиртов

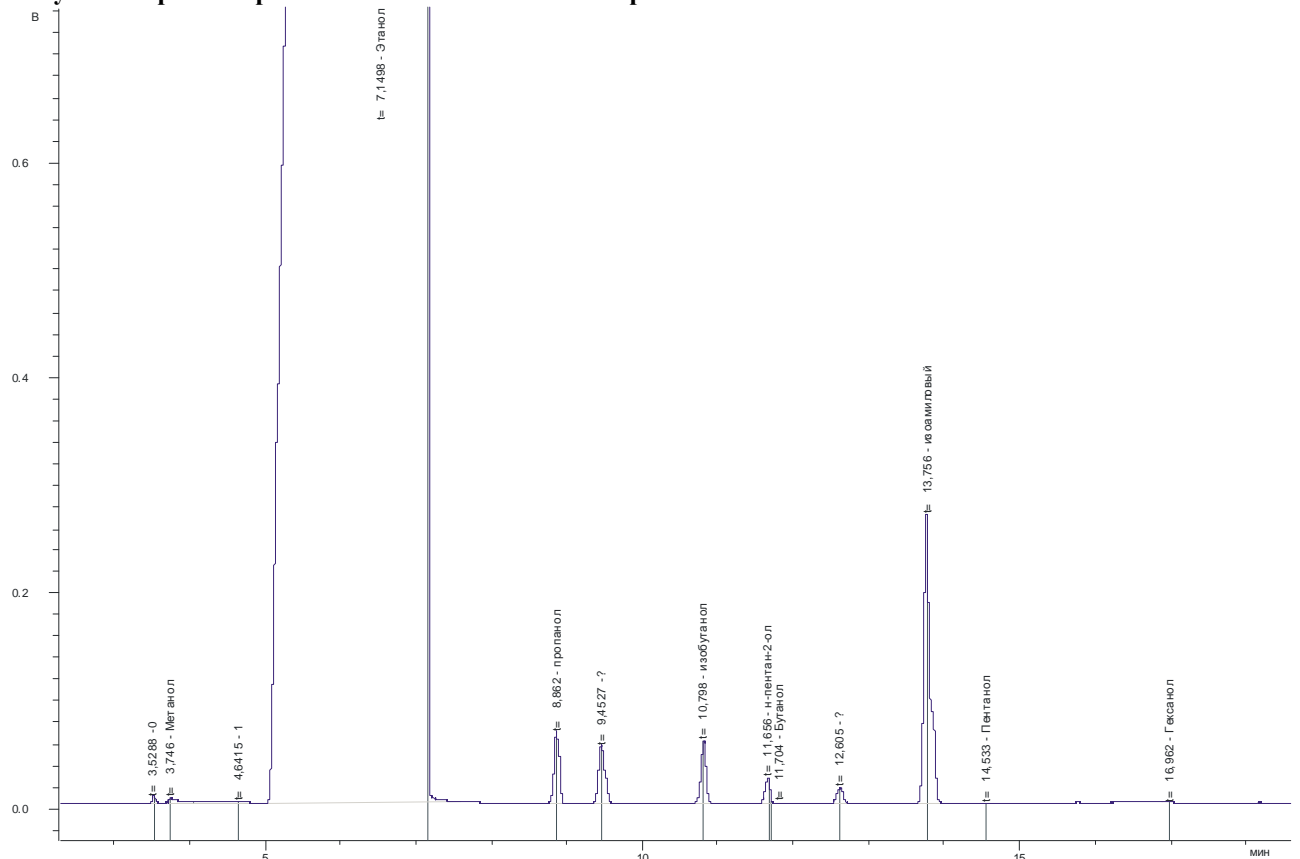


Таблица 7 Содержание высших спиртов и метанола

Наименование	Содержание мг/л	Содержание мг/л* в пересчете на б/в спирт
Метанол**	383,3	618,3
пропанол	310,5	500,8
изобутанол	280,6	452,7
н-пентан-2-ол	108,9	175,7
Бутанол	4,7	7,6
Изо-С5-спирт	111,9	180,5
изоамиловый	1 889,4	3 047,5
Пентанол	1,3	2,0
Гексанол	0,8	1,2

*Крепость принята равной 62°(внешние данные)

** Конкретно для этого компонента указано максимальное количество. Т.к. норма согласно действующего ДСТУ 4700 не более 1 г/л, а роль в букете и вкусе в данных пределах концентраций незначительна(1 г/л в букете 10 г/л во вкусе¹)

¹ И. М. Скурихин. Химия коньяка и бренди. М. ДеЛи Принт 2005

Таблица 8 Сводная таблица результатов исследований

№пп	Наименование испытаний	Результаты
1	Проведение исследований на соответствие спецификации (приложение 1к договору ДОГОВОР ПОДРЯДА № -----).	
1.1	Технологическая обработка – выдержан в дубовых бочках	соответствует
1.2	Альдегиды, мг/100 мл(бв. сп.)	33,7
1.3	Метанол, мг/л (бв. сп.)	0,6
1.4	Фурфурол мг/100мл (бв. сп.)	1,2
1.5	Высшие спирты мг/100мл в пересчете на изоамиловый (бв. сп.)	396
2	Определение компонентного состава спирта коньячного с помощью хромато-массспектрометрии (GS-MS).	См табл 5,6
3	Определение индивидуальных веществ (соотношений этих веществ), позволяющее индивидуализировать поставляемую партию.	См табл 5,6
4	Определение примеси нехарактерных спиртов.	Отсутствуют
5	Определение маркеров возраста	Ванилин 1,0 Сиреневый альдегид 4,7