

АНАЛИЗ СОСТАВА ВОДНО-СПИРТОВЫХ СМЕСЕЙ ПО ИНФРАКРАСНЫМ СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ ИХ ПАРОВ

В. Л. Веснин

УДК 543.422

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2021-88-6-933-941>

Ульяновский филиал Института радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова
Российской АН, Ульяновск, Россия; e-mail: ufire-spectrum@yandex.ru

(Поступила 19 июля 2021)

Исследованы ИК-спектры поглощения насыщенных паров спиртов и спиртосодержащих смесей в диапазоне 1.3—1.5 мкм. Разработан метод количественного определения состава водно-спиртовых смесей, основанный на применении множественной линейной регрессии, и установлен диапазон концентраций метанола, в котором нелинейность зависимости концентрации спиртов в насыщенных парах над жидкой смесью от концентрации спиртов в этой жидкой смеси не оказывает заметного влияния на результаты анализа состава смеси. Предложен и реализован метод оптимизации набора длин волн для множественной линейной регрессии, основанный на минимизации среднеквадратической ошибки определения концентрации. Разработанные методы позволяют с помощью относительно недорогой и доступной спектроскопической аппаратуры реализовать определение малых (<1 %) количеств метанола на фоне больших количеств этанола и воды.

Ключевые слова: инфракрасный спектр поглощения, метанол, этанол, изопропанол, анализ смесей.

The article presents the results of studies of infrared absorption spectra of saturated vapors of alcohols and alcohol-containing mixtures in the range of 1.3—1.5 μm. A method was developed for the quantitative determination of the composition of water-alcohol mixtures based on the use of multiple linear regression, and a range of methanol concentrations was determined, in which the nonlinearity of the dependence of the concentration of alcohols in saturated vapors over a liquid mixture on the concentration of alcohols in this liquid mixture does not significantly affect the results of analysis of the mixture composition. A method for optimizing a set of wavelengths for multiple linear regression, based on minimizing the mean-square error in determining the concentration is proposed and implemented. The developed methods make it possible to determine the presence of small (<1%) amounts of methanol against the background of large amounts of ethanol and water using relatively inexpensive and accessible spectroscopic equipment.

Keywords: infrared absorption spectrum, methanol, ethanol, isopropanol, mixture analysis.

Введение. Для анализа состава жидких и газообразных спиртосодержащих сред оптические методы применяются достаточно широко. В жидких средах высокую точность обеспечивают рефрактометрические приборы, например аппаратура, ориентированная на применение в ликероводочном производстве [1]. Для определения концентрации спирта в газообразной среде используются спектроскопические методы, причем основной сферой их применения являются приборы для контроля опьянения человека [2] и аппаратура для контроля загрязнения окружающей среды [3, 4]. В [2] используется длина волны вблизи 1.4 мкм, а источником ИК-излучения служит относительно недорогой полупроводниковый лазер, в [3] — диапазон 7—16 мкм и применяется существенно более дорогой Фурье-спектрометр. В [4] определение наличия метанола в атмосфере проводится по спектрам комбинационного рассеяния света, а в качестве источников излучения применяются YAG:Nd-лазер с $\lambda = 532$ нм и полупроводниковые лазеры с $\lambda = 405$ и 655 нм.

ANALYSIS OF THE COMPOSITION OF WATER-ALCOHOL MIXTURES USING THE INFRARED ABSORPTION SPECTRA OF THEIR VAPORS

V. L. Vesnin (Ulyanovsk Branch of the V. A. Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics of the Russian Academy of Sciences, Ulyanovsk, Russia; e-mail: ufire-spectrum@yandex.ru)

За исключением контроля загрязнения окружающей среды, в решениях большинства других прикладных задач определения концентрации спирта имеется общая характерная особенность — спирт заранее предполагается этиловым (см., например, [1, 2]). ГОСТ 3639-79 [5] также не предполагает, что в исследуемой смеси содержится что-то кроме этилового спирта и воды. В то же время актуальна задача определения концентрации конкретного типа спирта в водных растворах, в частности, небольших количеств метилового спирта (метанола) на фоне больших количеств этилового спирта и воды. Однако спектроскопическим методам ее решения уделяется недостаточно внимания. Одной из работ, в которой рассматриваются вопросы идентификации типа спирта в водных растворах и различия спектров поглощения паров метилового, этилового и изопропилового спиртов, является работа [6], где исследуются спектры поглощения насыщенных паров над водно-спиртовыми смесями на длинах волн порядка 10 мкм, что вынуждает применять дорогостоящую спектральную аппаратуру и кювету с окнами из селенида цинка.

Более дешевую и доступную аппаратуру можно использовать для исследования спектров поглощения насыщенных паров спиртов и спиртосодержащих смесей в области максимума поглощения группы OH в диапазоне 1.3—1.5 мкм. Принципиально важным является то, что спектроскопическому исследованию следует подвергать именно насыщенные пары смеси, а не жидкую смесь. Это связано с тем, что в спектрах поглощения жидких спиртов группе OH соответствуют широкие (>200 нм) полосы поглощения, причем для разных спиртов перекрытие этих полос практически полное (рис. 1). Идентифицировать спирты в смеси путем анализа спектра в этой широкой полосе затруднительно.

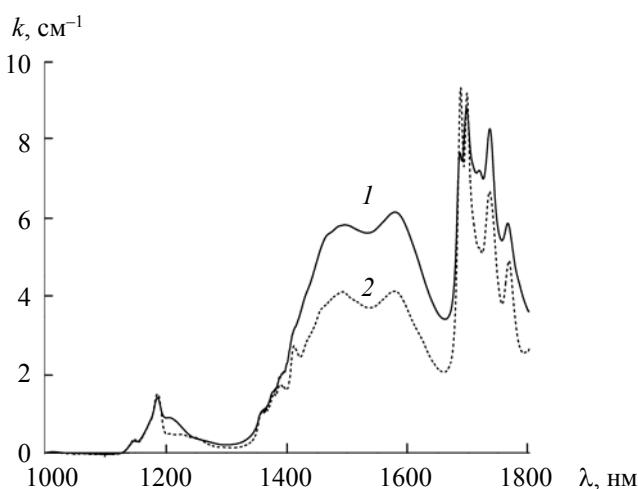


Рис. 1. Спектры поглощения жидкых спиртов: 95 % этиловый спирт (1) и 99.7 % изопропиловый спирт (2)

Известно [7], что полоса поглощения группы OH в спектрах паров спиртов существенно уже, чем в жидких спиртах. Однако применение этой особенности спектров поглощения спиртов для анализа количественного состава водно-спиртовых смесей исследовано недостаточно, в том числе в диапазоне 1.3—1.5 мкм. В качестве альтернативы можно отметить возможность идентификации метанола в жидкости с использованием СВЧ-излучения [8]. Чувствительность такого метода, однако, пока невелика, в [8] исследованы растворы, содержащие метанол в концентрации $\geq 10\%$.

Цель настоящей работы — разработка методики количественного анализа состава водно-спиртовых смесей, которая допускает реализацию с помощью относительно недорогой спектральной аппаратуры и обеспечивает достаточную для практических целей достоверность оценки безопасности этих смесей, в первую очередь возможность определения в них малых ($< 1\%$) концентраций метанола.

Эксперимент. Условия проведения экспериментов в основном аналогичны использованным ранее при анализе состава жидких углеводородных смесей по спектрам поглощения их паров [9]. Исследуемая смесь наливалась тонким (~ 1 мм) слоем на дно оптической кюветы длиной 100 мм. Кювета закрывалась стеклянной крышкой и устанавливалась в терmostатированную ячейку. Эксперименты проводились при температуре 50 °C. Поток зондирующего оптического излучения проходил через

область, заполненную насыщенными парами смеси, не затрагивая слой жидкости. Ячейка входила в состав спектрофотометрического комплекса на основе монохроматора МДР-41 [10]. В отличие от [9] в экспериментах с водно-спиртовыми смесями использована ширина входной и выходной щелей монохроматора 0.1 мм, что соответствует спектральной ширине выделяемого щелью интервала 0.4 нм. Исключение составляют спектры поглощения жидких спиртов со спектральным разрешением 1.2 нм (рис. 1). Поскольку спектрофотометрический комплекс не позволяет обеспечить продувку оптического тракта осушенным воздухом, то при исследованиях в диапазоне 1.3—1.5 мкм существенно мешает атмосферный водяной пар, полосы поглощения которого попадают в указанную область. Поэтому особое внимание уделялось контролю за стабильностью температурно-влажностного режима в лаборатории. Для удаления паров воды из объема терmostатированной ячейки, который не занят кюветой с исследуемой смесью, применялся хлористый кальций. Более подробно эти вопросы рассмотрены в работе [11].

Расчет коэффициента поглощения k выполнялся с использованием закона Бугера по отношению к кювете, заполненной воздухом. При этом проводилась нормировка сигналов спектрофотометра на $\lambda = 1320$ нм, в результате которой коэффициент поглощения паров всех смесей на указанной длине волн принимался равным нулю. Для спектров жидких спиртов (рис. 1) нормировка проводилась на $\lambda = 1000$ нм. Способ выполнения нормировки и ее назначение описаны в [12]. Поскольку даже в парообразной фазе перекрытие спектров поглощения компонентов водно-спиртовых смесей не дает возможности ни для какого компонента смеси выбрать одну характерную длину волны, поглощение на которой характеризует концентрацию данного компонента, для количественного анализа состава смесей использован метод множественной линейной регрессии.

Результаты и их обсуждение. ИК-спектры поглощения насыщенных паров спиртов и воды. Зарегистрированы спектры поглощения насыщенных паров метилового (с гарантированной чистотой $\geq 99.5\%$), этилового (стандартный образец этилового спирта для хроматографических исследований с гарантированной чистотой $\geq 99.9\%$) и изопропилового (технического назначения с декларированной чистотой 99.7 %) спиртов, а также насыщенных паров деионизованной воды (рис. 2 и 3). Реальное содержание примесей в образце изопропилового спирта могло оказаться несколько выше 0.3 %, поскольку отсутствует возможность контролировать, сколько воды спирт поглотил из атмосферы за время его хранения. Аналогичное замечание можно сделать и в отношении образца 95 % этилового спирта медицинского назначения (рис. 1). Спектры поглощения насыщенных паров спиртов существенно отличаются от спектров жидких спиртов: ширина полос поглощения уменьшается до нескольких десятков нанометров, а их перекрытие, хотя и остается значительным, дает возможность провести идентификацию спиртов (рис. 2). При исследовании спектра поглощения паров воды (рис. 3) атмосферный водяной пар не оказывает влияния на точность определения положения полос поглощения насыщенного водяного пара в кювете, но может увеличить ошибки определения его коэффициента поглощения [11]. В проведенных экспериментах эти ошибки достигают 3—5 %. Изменение плотности атмосферного водяного пара в ходе измерений является одним из основных факторов, ограничивающих точность экспериментов.

Влияние нелинейностей. В работе [9] показано, что концентрация легокипящего компонента в насыщенном паре над жидкой смесью может нелинейно зависеть от концентрации этого компонента в жидкой смеси. Однако метод множественной линейной регрессии по своей природе является линейным и адекватных результатов от его применения следует ожидать лишь в случае, если концентрация определяемого компонента в насыщенных парах над смесью хотя бы приблизительно пропорциональна его концентрации в жидкой смеси. В то же время на зависимости концентрации компонента в насыщенных парах от концентрации его в жидкости может существовать приблизительно линейный начальный участок, что делает применение метода множественной линейной регрессии возможным. Поскольку наибольший практический интерес представляет определение малых количеств метанола в смесях, предполагалось получить ответы на два вопроса: применим ли метод множественной линейной регрессии для определения малых концентраций метанола на фоне больших концентраций этанола и воды и в каком диапазоне концентраций метанола этот метод обеспечивает удовлетворительную точность определения его концентрации. Можно сделать замечание к утверждению [6] о том, что линейная зависимость оптической плотности насыщенных паров от массовой концентрации метанола в жидкой смеси наблюдается в интервале 1—30 %. Отклонения от линейной зависимости имеют место в любом диапазоне концентраций метанола в жидкой смеси, но эти отклонения тем меньше, чем меньше диапазон концентраций.

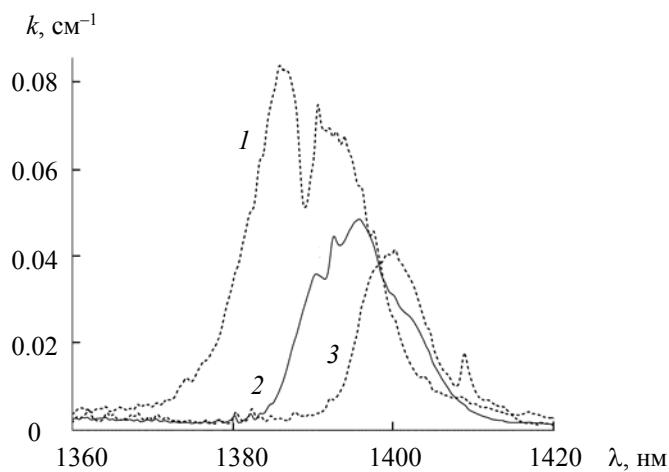


Рис. 2. Спектры поглощения насыщенных паров 99.5 % метилового спирта (1), 99.9 % этилового спирта (2) и 99.7 % изопропилового спирта (3) при температуре 50 °C

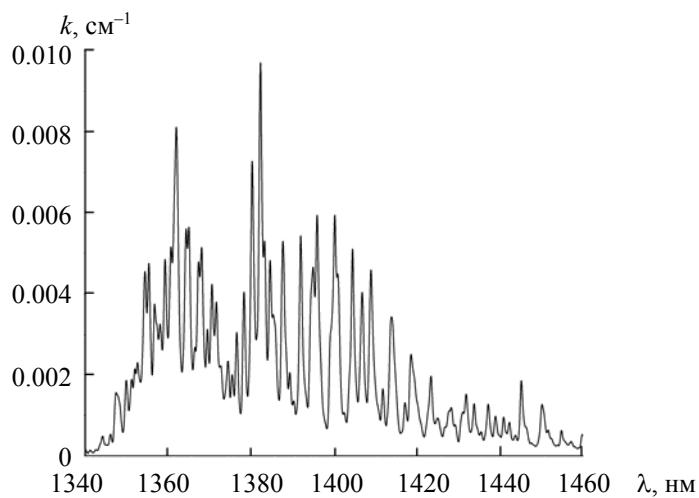


Рис. 3. Спектр поглощения насыщенных паров воды при температуре 50 °C

Эксперименты со смесями воды, этанола и метанола. Для решения поставленных задач метод множественной линейной регрессии применялся к различным наборам смесей. Минимальное содержание метанола в наборах 0 % (свободная от метанола смесь), максимальное изменялось от 5 до 100 % (здесь и далее имеются в виду объемные доли компонентов смесей). Длины волн для множественной линейной регрессии выбирались в области максимумов спектров поглощения паров метанола и этанола, в качестве начальных выбраны $\lambda = 1385, 1387, 1389, 1390$ и 1392 нм.

К каждому набору смесей применялся метод множественной линейной регрессии и проводилась процедура перекрестной проверки, которая состояла в следующем. Из набора спектров смесей исключался один спектр, а по оставшимся спектрам проводился расчет коэффициентов регрессионных уравнений, связывающих коэффициенты поглощения на выбранных длинах волн и процентное содержание компонента смеси (для каждого компонента рассчитывался свой набор коэффициентов). Далее по этим коэффициентам регрессионных уравнений и коэффициентам поглощения в спектре исключенной из набора смеси рассчитывались концентрации воды, этанола и метанола в этой смеси, сравнивались с паспортными данными и вычислялись ошибки определения концентраций компонентов для данной смеси. Затем из набора исключался второй спектр, а первый возвращался в набор.

Проводились расчеты коэффициентов и концентраций компонентов, а также ошибок их определения для второй смеси. Аналогичные действия выполнялись для спектров каждой смеси из данного набора. После этого рассчитывались среднеквадратические ошибки определения концентрации каждого из компонентов в данном наборе смесей.

В результате применения метода множественной линейной регрессии к различным наборам смесей получено, что при максимальной концентрации метанола $\leq 5\%$ среднеквадратическая ошибка определения содержания метанола $\sim 0.2\%$ (здесь и далее имеются в виду абсолютные значения ошибок, т. е. указанные 0.2% следует понимать как $1/500$ от общего объема смеси, а не от измеренной концентрации метанола). При увеличении максимальной концентрации метанола среднеквадратическая ошибка увеличивается до 0.4 , 0.5 , 0.6 и 1.5% при максимальной концентрации метанола 10 , 20 , 50 и 100% соответственно.

Поскольку наибольший практический интерес представляет определение малых концентраций метанола, дальнейшие расчеты проводились только с набором спектров смесей, содержащих метанол в концентрации $0—5\%$. Расчеты заключались в оптимизации первоначального набора длин волн, которая проводилась следующим образом. В области длины волны, используемой в расчетах по методу множественной линейной регрессии, выбирался диапазон (например, $1384—1386$ нм), в котором эта длина волны варьировалась с шагом 0.1 нм. С использованием каждого из значений первой длины волны и для остальных четырех длин волн, которые оставались фиксированными, выполнялись расчеты коэффициентов регрессионных уравнений и концентраций компонентов каждой из смесей, сравнение этих концентраций с паспортными и вычисление среднеквадратических ошибок. В качестве оптимальной выбиралась длина волны, при которой обеспечивалась наименьшая среднеквадратическая ошибка определения метанола. Выбранное значение первой длины волны фиксировалось, и аналогичная процедура оптимизации выполнялась со второй длиной волны, а также с остальными длинами волн.

При оптимизации набора длин волн исследуемый спектр не исключался из набора спектров, по которым проводился расчет коэффициентов регрессионных уравнений, поскольку такой способ расчетов требует существенно меньших затрат машинного времени, чем перекрестная проверка. При этом на положение оптимизированной длины волны такое упрощение расчетов почти не влияет (в рассматриваемом случае сравнение с перекрестной проверкой показывает ошибки <0.1 нм, что при спектральной ширине щели монохроматора 0.4 нм можно считать вполне допустимым). Однако на среднеквадратическую ошибку определения метанола такое упрощение расчетов оказывает влияние, поэтому после завершения оптимизации набора длин волн заново проводились перекрестная проверка и вычисление среднеквадратических ошибок.

По результатам оптимизации получен набор длин волн: 1384.8 , 1386.4 , 1388.6 , 1390.0 и 1392.5 нм. Среднеквадратическая ошибка определения концентрации метанола после выполнения оптимизации 0.11% . При этом в отношении неизбежного увеличения ошибок при анализе смесей с большими ($>5\%$) концентрациями метанола необходимо отметить, что это не является основанием считать данный метод не применимым для оценки безопасности таких смесей, поскольку сам факт обнаружения в смеси большой концентрации метанола является основанием для ее отбраковки безотносительно к точному значению концентрации.

Для этанола среднеквадратическая ошибка определения концентрации составляет 1.3% в диапазоне $0—20\%$. При увеличении максимальной концентрации этанола до 40% ошибка возрастает до 2% . Добавление еще одной или двух длин волн в области максимума спектра поглощения паров этанола не уменьшает эту ошибку, но увеличивает, хотя и незначительно (до 0.14%), ошибку определения концентрации метанола. Среднеквадратическая ошибка определения содержания воды 1.4% .

Учитывая, что для оценки безопасности водно-спиртовых смесей ошибка определения концентрации этанола $\sim 2\%$ не критическая, полученный в результате оптимизации набор длин волн можно считать пригодным для определения концентрации как метанола, так и этанола.

Точность калибровки ~ 0.2 нм используемого в эксперименте монохроматора МДР-41 — значительная ошибка для спектроскопических измерений. Однако эта ошибка является систематической, одинаковой во всех спектрах и поэтому не влияет на результаты определения концентраций компонентов смесей. Подробнее вопросы калибровки монохроматора МДР-41 рассмотрены в [11], здесь же необходимо отметить, что при переходе к другому экземпляру спектрального прибора достаточно заново выполнить оптимизацию используемых длин волн.

Паспортные и рассчитанные в ходе перекрестной проверки концентрации компонентов в смесях представлены в табл. 1. Отрицательные значения концентрации, получаемые в некоторых расчетах, следует сравнивать (по модулю) со среднеквадратической ошибкой и, если они оказываются меньше или порядка ошибки, при практическом использовании результатов следует интерпретировать их как нуль. Многократное превышение модуля полученного отрицательного значения над среднеквадратической ошибкой может свидетельствовать о наличии проблем в ходе выполнения измерений, но в проведенных экспериментах они отсутствовали. Аналогичное замечание можно сделать и в отношении концентраций $>100\%$.

Т а б л и ц а 1. Паспортные и рассчитанные значения концентраций компонентов в смесях воды, этанола и метанола

Номер смеси	Метанол, %		Этанол, %		Вода, %	
	Паспортное	Рассчитанное	Паспортное	Рассчитанное	Паспортное	Рассчитанное
1	0	0.15	0	0.11	100	99.74
2	0	-0.07	0	-1.50	100	101.57
3	0	-0.01	0	-0.45	100	100.46
4	0	-0.04	20	19.78	80	80.26
5	0	0.12	10	13.73	90	86.15
6	0	-0.15	5	5.10	95	95.05
7	2.5	2.56	19	18.03	78.5	79.41
8	1	1.10	7.6	7.48	91.4	91.42
9	0.5	0.41	3.8	3.70	95.7	95.89
10	5	5.12	0	0.48	95	94.40
11	2	1.94	0	0.44	98	97.63
12	1	0.89	0	-1.87	99	100.98
13	1	1.24	0	-0.68	99	100.44
14	5	4.87	0	1.66	95	93.47
15	2	1.99	0	-0.10	98	98.11
16	5	4.97	20	18.58	75	76.45
17	0.5	0.34	20	17.98	79.5	81.68

Эксперименты со смесями воды, этанола и изопропанола. По результатам оптимизации получен набор длин волн: 1388.9, 1392.9, 1396.3, 1400.0 и 1406.8 нм. Среднеквадратические ошибки определения концентраций компонентов смесей: для изопропанола 0.25 %, для этанола 1.3 % и для воды 1.2 %. Паспортные и рассчитанные в ходе перекрестной проверки концентрации компонентов в смесях воды, этанола и изопропанола представлены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2. Паспортные и рассчитанные значения концентраций компонентов в смесях воды, этанола и изопропанола

Номер смеси	Вода, %		Этанол, %		Изопропанол, %	
	Паспортное	Рассчитанное	Паспортное	Рассчитанное	Паспортное	Рассчитанное
18	0	0.50	0	0.10	100	99.40
19	36	34.17	10	10.21	54	55.63
20	36	37.29	10	9.74	54	52.97
21	38	40.77	5	4.65	57	54.58
22	39.2	37.42	2	2.44	58.8	60.15
23	0	0.78	20	20.34	80	78.88
24	0	0.08	10	9.73	90	90.19
25	0	-0.77	5	5.07	95	95.70
26	0	0.55	2	2.06	98	97.38
27	0	-0.27	1	0.94	99	99.32
28	0	-0.54	5	4.79	95	95.74

Эксперименты со смесями воды, метанола, этанола и изопропанола. Более общей задачей определения состава водно-спиртовых смесей является анализ смесей с целью определения концентрации трех рассмотренных выше спиртов. Набор таких смесей получен объединением двух представленных выше наборов. Дополнительно в этот набор включены смеси № 29—31, содержащие воду и рассмотренные выше спирты, а также смесь № 32, содержащая воду, метанол и изопропанол, но не содержащая этанола. По результатам оптимизации для анализа состава таких смесей выбраны длины волн 1384.6, 1386.8, 1388.6, 1390.0, 1392.5, 1396.3, 1400.4 и 1406.9 нм. Среднеквадратические ошибки определения концентраций компонентов смесей: для метанола 0.13 %, для этанола 2.1 %, для изопропанола 0.73 % и для воды 2.5 %. В табл. 3 представлены паспортные и рассчитанные в ходе перекрестной проверки концентрации компонентов в четырех добавленных в набор смесях и в десяти смесях из двух ранее использованных наборов. Отметим, что указанные выше среднеквадратические ошибки относятся ко всему набору 32 смесей, а не только к 14 смесям, представленным в табл. 3.

Т а б л и ц а 3. Паспортные и рассчитанные значения концентраций компонентов в смесях воды, метанола, этанола и изопропанола

Номер смеси	Метанол, %		Этанол, %		Изопропанол, %		Вода, %	
	Паспортное	Рассчитанное	Паспортное	Рассчитанное	Паспортное	Рассчитанное	Паспортное	Рассчитанное
2	0	0.30	0	-0.12	0	-0.10	100	99.92
4	0	-0.09	20	25.97	0	1.24	80	72.88
7	2.5	2.44	19	18.19	0	-0.05	78.5	79.42
8	1	1.14	7.6	7.06	0	-0.36	91.4	92.16
9	0.5	0.44	3.8	4.91	0	-0.13	95.7	94.78
17	0.5	0.16	20	21.94	0	0.41	79.5	77.49
20	0	0.11	36	34.32	10	7.95	54	57.62
21	0	0.09	38	37.04	5	5.23	57	57.64
24	0	-0.05	0	0.51	10	10.23	90	89.31
26	0	0.08	0	-0.15	2	2.16	98	97.91
29	1	1.16	24	21.86	1	0.97	74	76.01
30	2	1.99	8	7.27	2	1.98	88	88.76
31	2.2	2.01	20	20.04	1.4	1.88	76.4	76.07
32	4	3.70	0	0.88	3	2.94	93	92.48

Результаты экспериментов с реальной алкогольной продукцией. Исследованы два образца красного вина и один образец белого вина с декларированной объемной долей этилового спирта от 10 до 14 %. Расчет содержания спиртов проводился с использованием коэффициентов регрессионных уравнений, вычисленных по спектрам представленных выше водно-спиртовых смесей. Коэффициенты рассчитывались как по трехкомпонентной (вода/метанол/этанол), так и по четырехкомпонентной (вода/метанол/этанол/изопропанол) моделям. Рассчитанное по обеим моделям содержание этанола для всех образцов вина соответствовало в пределах указанных выше ошибок декларированному на этикетках. Для одного из образцов красного вина рассчитано содержание метанола 0.36 % при расчете по трехкомпонентной модели и 0.34 % по четырехкомпонентной. Для остальных образцов рассчитанное по обеим моделям содержание метанола равно нулю в пределах указанных выше ошибок. Рассчитанное по четырехкомпонентной модели содержание изопропанола равно нулю в пределах указанных выше ошибок для всех трех образцов вина.

С целью независимого контроля образец красного вина, в котором определено повышенное содержание метанола, был подвергнут газохроматографическому анализу в лаборатории Центра гигиены и эпидемиологии. Газохроматографический анализ показал содержание метанола 147 мг/дм³, что с учетом плотности метанола 0.79 г/см³ соответствует ~0.019 % объемной концентрации. Это значение существенно расходится с результатами спектрофотометрических исследований. Хотя газохроматографический анализ вынужденно проводился по методике, предусмотренной ГОСТ 33408-2015 [13] для бренды и коньяков (другие методики газохроматографического определения содержания метанола в алкогольной продукции в данной лаборатории не используются), нет ос-

нований предполагать, что полученный газохроматографическим методом результат существенно расходится с реальностью.

Анализ ошибок определения концентрации метанола. Если для образца красного вина считать правильными результаты газохроматографического анализа, то ошибки спектрофотометрического метода следует оценить как 3.1 и 2.5 среднеквадратической ошибки σ для трех- и четырехкомпонентной моделей. Так как в данном образце вина в незначительном количестве присутствуют высшие спирты (пропанол, изопропанол, бутанол, изобутанол и др.), содержание которых по данным газохроматографического анализа 296 мг/дм³, четырехкомпонентную модель следует считать более адекватной для этого случая. В результате расчетов по четырехкомпонентной модели для образца чистой воды и смесей (№ 2, 17 и 32, табл. 3) также получены ошибки определения концентрации метанола 0.30—0.34 %, причем в сторону как завышения, так и занижения концентрации. Эти ошибки составляют (2.3—2.6) σ .

В случае нормального (гауссова) распределения ошибок появление в наборе из 35 измерений четырех результатов с ошибками (2.3—2.6) σ маловероятно. Это позволяет предполагать, что в проведенных экспериментах ошибки определения концентрации метанола имеют негауссов характер, что вынуждает при оценке надежно обнаруживаемого содержания метанола ориентироваться на значение $\sim 3\sigma$, тогда как в случае нормального распределения ошибок можно использовать значение $\sim 2.5\sigma$.

Заключение. Показано, что нелинейность зависимости концентрации спиртов в насыщенных парах от их концентрации в жидкой водно-спиртовой смеси не является препятствием для применения метода множественной линейной регрессии в диапазоне концентраций метанола 0—5 %.

Среднеквадратические ошибки определения объемной доли метанола в водно-спиртовых смесях 0.11—0.13 % позволяют оценивать порог обнаружения метанола как ~ 0.2 %. Максимальные ошибки ~ 0.3 % позволяют оценивать надежно обнаруживаемое содержание метанола ~ 0.4 % (3σ с учетом обнаруженного негауссова распределения ошибок). В пересчете на абсолютное содержание 0.2—0.4 % соответствуют 1—2 мл метанола в 0.5-л бутылке алкогольного напитка. Такая доза метанола токсична для человека, но не смертельна. С учетом того что этанол в определенной мере является антидотом (противоядием) к метанолу, можно полагать, что в большинстве случаев доза метанола 1—2 мл не приведет к необратимым последствиям для здоровья.

С учетом среднеквадратической ошибки определения изопропанола 0.73 % по четырехкомпонентной модели порог обнаружения изопропанола можно оценить как 1.5 %, а надежно обнаруживаемое содержание изопропанола 3 %. Основные причины более высоких по сравнению с метанолом ошибок — более низкая плотность насыщенных паров изопропанола при температуре 50 °C и более низкие коэффициенты поглощения. Однако с учетом того, что изопропанол существенно менее токсичен, чем метанол, обнаруживаемые концентрации изопропанола можно считать достаточными для практических целей. Для смесей, не содержащих метанола, порог обнаружения и надежно обнаруживаемое содержание изопропанола могут быть доведены до 0.5 и 1 %.

Достигнутый уровень ошибок определения объемной доли метанола и изопропанола позволяет считать, что описанный метод может представлять практический интерес для оценки безопасности алкогольной продукции. Уступая по чувствительности газохроматографическому методу, предложенный спектроскопический метод отличается возможностью реализации с помощью относительно недорогих и доступных аппаратных средств.

Работа выполнена в рамках государственного задания.

Автор благодарит сотрудников Центра гигиены и эпидемиологии Ульяновской области Т. М. Титаренко и И. А. Шальневу за выполнение газохроматографического анализа.

- [1] А. И. Пеньковский, Н. С. Боровкова, М. И. Филатов, В. И. Верещагин, Ф. Р. Шамсутдинов, Р. Н. Абайдуллин. Офиц. каталог IX междунар. форума “Оптические системы и технологии”, 12—15 ноября 2013 г., Москва (2013) 41, <http://optics-expo.ru/wp-content/uploads/2015/05/katalog13.pdf>
- [2] Д. Васильев, М. Коняев, А. Ким, Л. Абрамов. Фотоника, № 1 (2016) 70—83
- [3] С. В. Башкин, А. Н. Морозов, И. Л. Фуфурин, Ю. А. Башкина. Наука и образование, № 12 (2011)
- [4] В. Е. Привалов, В. Г. Шеманин. Опт. и спектр., 129, № 8 (2021) 1048—1052, <http://journals.ioffe.ru/articles/51200>

- [5] ГОСТ 3639-79. Растворы водно-спиртовые. Методы определения концентрации этилового спирта. Москва, ИПК Издательство стандартов (2004)
- [6] **Л. С. Клименко, С. В. Нехорошев, А. В. Нехорошева, Д. С. Нехорошева, Х. Б. Таги-заде.** Науч. мед. вестн. Югры, № 3 (2018) 35—40, <http://www.researchgate.net/publication/329149169>
- [7] **Р. Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Моррил.** Спектрометрическая идентификация органических соединений, Москва, Мир (1977)
- [8] Эбру Эфеоглу, Гуркан Туна. Дефектоскопия, № 8 (2020) 70—78
- [9] **В. Л. Веснин.** Журн. прикл. спектр., **83**, № 5 (2016) 803—808 [**V. L. Vesnin.** J. Appl. Spectr., **83** (2016) 840—844]
- [10] **В. Л. Веснин, В. Г. Мурадов.** Материалы науч.-тех. конф. INTERMATIC–2016, 21—25 ноября 2016 г., Москва (2016) 119—122, <http://conf.mirea.ru/CD2016/pdf/p4/32.pdf>
- [11] **В. Л. Веснин.** В сб. науч. тр. “Радиоэлектронная техника”, под ред. В. А. Сергеева, Ульяновск, УлГТУ (2019) 70—81
- [12] **В. Л. Веснин, В. Г. Мурадов.** Журн. прикл. спектр., **79**, № 4 (2012) 533—537 [**V. L. Vesnin, V. G. Muradov.** J. Appl. Spectr., **79** (2012) 515—520]
- [13] ГОСТ 33408-2015. Коньяки, дистилляты коньячные, бренди. Определение содержания альдегидов, эфиров и спиртов методом газовой хроматографии, Москва, Стандартинформ (2016)