



УКРАЇНА

(19) UA (11) 19620 (13) U  
(51) МПК (2006)  
G01N 33/14 (2006.01)  
G01N 27/02

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під  
відповідальність  
власника  
патенту

### (54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ МАРОК ГОРІЛЧАНО-КОНЬЯЧНИХ НАПОЇВ

1

(21) u200607878  
(22) 14.07.2006  
(24) 15.12.2006  
(46) 15.12.2006, Бюл. № 12, 2006 р.  
(72) Верцімаха Ярослав Іванович, Кукла Олександр Леонідович, Павлюченко Олексій Сергійович, Савченко Ганна Павлівна  
(73) ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ ІМ. В.Є.ЛАШКАРЬОВА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ  
(57) Спосіб визначення марок горілко-коньячних напоїв, що включає прикладання до проби досліджуваного напою змінного електричного струму та

2

вимірювання залежності величин компонент імпедансу розчину від частоти, який відрізняється тим, що прикладають змінний електричний струм в області частот від 0,1 Гц до 200 кГц та вимірюють залежність відношення реактивної  $X$  та активної  $R$  складової електропровідності напою  $X/R$  від частоти змінного електричного струму і визначають частоти мінімуму і максимуму частотної залежності  $X/R$  та значення  $X/R$  в цих екстремумах, а також значення  $X/R$  на частотах 2 та 200 кГц, потім шляхом порівняння цих параметрів з еталонними значеннями визначають марку напою.

Корисна модель, що заявляється, відноситься до галузі аналітичної техніки і може бути використана для швидкої ідентифікації марок водно-спиртових напоїв з великим вмістом спирту (горілок і коньяків), а також для неперервного контролю якості водно-спиртових напоїв при їх виробництві.

Визначення якості водно-спиртових напоїв та відповідність їх заявленим маркам набуває великої актуальності у зв'язку з великою кількістю неякісних напоїв та підробок горілчанних виробів. Важливим також є оперативний контроль якості певного виду горілкового виробу в виробничих умовах шляхом безперервного контролю якості води та первинного спирту, з яких виготовляється горілко-коньячний напій. Традиційний контроль заснований на використанні суто хімічних методів аналізу розчинів, які є досить тривалими та потребують спеціальних умов. Тому є потреба в розробці оперативних методів діагностики та створення на цій основі нових сенсорних пристроїв, спроможних швидко і з достатньою точністю оцінювати якість горілчанних напоїв.

Існують способи контролю якості водно-спиртових напоїв, які базуються на дослідженнях хімічних та фізико-хімічних показників розчинів. Відомий спосіб виявлення фальсифікації столових

виноматеріалів і вин [Пат. України №46075, МПК G01N33/14], який передбачає вибір досліджуваної проби, визначення хімічних показників для проведення аналізів і складання висновку про фальсифікацію за відхилення цих показників. Запропонований спосіб потребує визначення багатьох фізико-хімічних показників проби, в тому числі концентрації складових хімічних компонентів та домішок. При цьому одержання висновку про фальсифікацію напою проводиться за складною розрахунковою формулою. Недоліками цього методу є його довготривалість, оскільки для визначення хімічних показників багатьох хімічних речовин потребує достатню кількість часу, матеріалоємність та коштовність, оскільки для складання висновку про фальсифікацію виробу потребує наявності багатьох хімічних реактивів.

Відомий оптичний спосіб визначення концентрації спирту і цукру в водно-спиртових розчинах [Пат. Росії №2267785, МПК G01N33/44], який передбачає розміщення кювети з еталонним і досліджуваним розчинами на шляху оптичного променя в діапазоні довжини хвиль 1250-1350 нм, вимірювання і внесення в пам'ять обчислювального приладу інтенсивності поглинання світла еталонним розчином, вимірювання інтенсивності поглинання світла досліджуваним розчином та обробку ре-

(19) UA (11) 19620 (13) U

зультатів вимірювання. Недоліком запропонованого способу є потреба в наявності кошовного спектрометричного обладнання з фоточутливими елементами, чутливість яких керується за допомогою комп'ютера, що ускладнює спосіб і обмежує область його застосування.

Найбільш близьким до способу, що заявляється, є метод ідентифікації змін у складі рідин, в тому числі води та водно-спиртових напоїв [Пат. США №6836123 МПК G01N27/02], що пов'язаний із впливом змінюваного з часом вхідного сигналу змінного електричного або електромагнітного поля на досліджувану рідину в діапазоні частот, близьких до резонансної частоти електричного кола, що включає рідину, з подальшим вимірюванням значення імпедансу як функції частоти та визначення резонансної частоти електричного кола, що включає рідину, в діапазоні високих резонансних частот. Вимірюючи зміну величини імпедансу в області резонансної частоти, що відбувається після зміни складу розчину, проводиться кореляція між цією зміною та змінами в композиції рідини.

Недоліком цього способу є вимірювання в діапазоні високих (1-10 МГц) та надвисоких (>1 ГГц) частот та моніторинг цих резонансних частот у часі. Такі високочастотні вимірювання потребують складних кошовних аналізаторів та використання спеціальних заходів для усунення електромагнітних перешкод. Недоліками способу є також його довготривалість, оскільки значення імпедансу в області резонансної частоти треба визначити усередненим по досить великому часу (резонансна частота змінюється на протязі 9-21 годин). Крім того, оскільки резонансна частота є дуже чутливою до температури повітря, необхідно враховувати таку залежність і це потребує додаткового використання відповідного алгоритму для компенсації температурної залежності.

Таким чином, аналіз розглянутих відомих способів контролю водно-спиртових напоїв показує, що вони реалізуються або за рахунок складної і кошовної апаратури, або за рахунок довготривалих та затратних фізико-хімічних аналізів.

В основу корисної моделі, що заявляється, поставлена задача розробки більш простого та більш експресного способу визначення марок горілко-коньячних виробів з використанням менш складної та більш дешевої апаратури без зменшення точності їх визначення.

Вирішення поставленої задачі досягається тим, що в способі ідентифікації марок напоїв, що включає прикладання до проби досліджуваного напою змінного електричного струму та вимірювання залежності компонент імпедансу розчину від частоти, використовується змінний електричний струм в області низьких частот від 0,1 Гц до 200 кГц та вимірюється залежність відношення реактивної  $X$  та активної  $R$  складової електропровідності напою  $X/R$  від частоти змінного електричного струму і визначають частоти мінімуму і максимуму частотної залежності  $X/R$  та значення  $X/R$  в цих екстремумах, а також значення  $X/R$  на частотах 2 та 200 кГц, потім шляхом порівняння цих параметрів з еталонними значеннями визначають марку напою.

Авторами виявлено, що в області низьких частот 0,1 Гц - 200 кГц залежність  $X/R$  значно менше

схильна до впливу температурних та електромагнітних збурень навколишнього середовища, ніж в області високих резонансних частот, як в прототипі. Тому спосіб, що заявляється, більш точний, достовірний та експресний, бо не потребує вимірювань величин, усереднених у часі. При цьому використовується більш проста і дешева апаратура з використанням низькочастотних схем генератора та аналізатора сигналів.

Авторами були проведені вимірювання частотних залежностей компонент комплексної електропровідності в широкому діапазоні частот (0,1 Гц - 1 МГц) для розчинів медичного спирту і дистильованої води, різних марок горілки і коньяку. Вони показали селективну залежність компонент електропровідності від якості і вмісту води та спирту: якість і вміст спирту дає основний вклад в зміну величини  $X$  в області низьких частот (10-300 Гц), а якість води - в зміну  $R$  в області більш високих частот (10-200 кГц) (Фіг.1-3). Наявність селективності цих залежностей від марок водно-спиртових напоїв дає можливість їх ідентифікації по частотним залежностям електропровідності. Але найбільш чутливим до зміни марки напою параметром є відношення компонент електропровідності  $X/R$ . На частотній залежності відношення  $X/R$  спостерігається максимум в області 10-40 кГц і мінімум - в області 0,1-10 Гц (Фіг.4-7). Частотне положення екстремумів і значення  $X/R$  в цих екстремумах залежить від марки напою і є їх основною характеристикою. Для деяких напоїв частотні положення екстремумів можуть бути досить близькі за своїми значеннями і при ідентифікації марки може виникнути неоднозначність. Тому необхідно додатково врахувати значення  $X/R$  в характеристичних точках частотної залежності. Враховуючи той факт, що якість спирту дає основний вклад в величину реактивної складової  $X$  в області частот біля 2 кГц, а якість води дає основний вклад в значення активної складової  $R$  в області 200 кГц, доцільно додатково визначати значення  $X/R$  на цих частотах.

Приклад 1. Для вимірювання компонент електропровідності водно-спиртових розчинів використовувалась комірка з двома платиновими або скляними з шаром ІТО пластинами в якості електродів з площею  $1 \text{ см}^2$ . Відстань між електродами становила біля 2 мм. Електроди на підставці, яка одночасно була герметичною кришкою для скляного стакану, занурювались на певну глибину в розчин. Об'єм рідини становив 10-15 мл. Для зменшення впливу електромагнітних збурень, особливо в області малих частот (де активний та реактивний опір водного розчину є великими) стакан з електродами вміщувався в металевий корпус. Активна  $R$  та реактивна складова  $X$  комплексної електропровідності розчину визначались осцилоскопічним методом у частотному діапазоні  $10^{-1}$ - $10^6$  Гц [Ковальчук О.В. Вплив наявності різних іонів на електропровідність води та приелектродні релаксаційні процеси в ній. // УФЖ. - 2002. - Т.47 - №5 - С.464-468; Koval'chuk A.V. Low frequency spectroscopy as investigation method of the electrode-liquid interface // Functional Materials - 1998 - V.5 - N3 - P.428-430; Koval'chuk A.V. Near-electrode adsorption in isotropic dielectric liquids and liquid crystals study: method, experimental results,

the model // Functional Materials - 2001 - V.8 - N3 - P.543-547]. Для вимірювання на структури подавали зовнішню напругу 50мВ. Оцінки показали, що навіть на найбільших частотах за час проведення досліджень температура води може змінюватися не більше ніж на 0,1°C. При визначенні компонент електропровідності водно-спиртового розчину припускали, що еквівалентною схемою зразка є паралельно з'єднані опір та ємність.

Авторами експериментально перевірено, що використання запропонованого способу ідентифікації марок горілчано-коньячних виробів дозволяє значно спростити та здешевити процес визначення його марки та зробити його більш експресним, при цьому надійність отриманого висновку про ідентифікацію марки напою є дуже високою.

Об'єктами для досліджень були вибрані горілки марок "Медова з перцем" (Nemiroff) (далі "Медова"), "Пшенична" (Nemiroff), "Житомирська на бруньках" (далі "Житомирська") і "М'ягков клюква" ("Клюквена"). Для демонстрації способу визначення марок напоїв, що заявляється, виміряні частотні залежності компонент електропровідності вказаних марок горілки та розглянуто їх відношення X/R в залежності від частоти змінного струму в діапазоні частот від 0,1Гц до 1МГц (Фіг.5). Вимірювання проводились таким чином, як описано вище. Як видно з малюнку, на частотній залежності X/R максимум спостерігається в області 10-40кГц, а мінімум - в області 0,1-10Гц. Як бачимо, частоти максимумів горілок "Житомирська" (40кГц), "Медова" (15кГц), "Клюквена" (30кГц) і "Пшенична" (27кГц) значно різняться, так само, як і амплітудні значення цих максимумів. Теж саме ми бачимо і для мінімумів на частотах 0,3-2Гц (Фіг.6). Додатково для ідентифікації марки напою розглянемо хід частотних кривих X/R в області підйому та спаду цієї залежності. Як можна бачити, на частотах 200кГц значення X/R для різних напоїв суттєво відрізняються. Це обумовлено, головним чином, різною якістю води, яка використовується для виготовлення напоїв. Крім того, значення X/R на частоті 2кГц також значно відрізняються, що обумовлено головним чином властивостями спирту (вмістом і якістю), який використовується для виготовлення різних марок напоїв. Таким чином, частотне положення екстремумів разом з їх амплітудними значеннями дають можливість встановити марку горілки серед чотирьох обраних. Врахування додаткових значень X/R ще в двох точках кривої при 2 та 200кГц дають можливість відрізнити навіть ті марки горілки, де частотні положення екстремумів близькі за своїми значеннями. Вибір цих значень частот обумовлений тим, що як було зазначено вище, в області одиниць кГц якість спирту дає основний вклад в величину реактивної складової X, а в області сотень кГц вже якість води дає основний вклад в значення активної складової R. А це, в свою чергу, безпосередньо позначається на величині X/R на цих частотах та дозволяє провести за цією ознакою додаткове розпізнавання. Таким чином, для визначення марки горілки необхідно і достатньо виміряти частоти мінімуму (в області 0,1-10Гц) і максимуму (10-50кГц) та значення X/R на частотах цих екстремумів та при 2 і 200кГц. Як показали експерименти, відтворюва-

ність вимірюваних частотних кривих X/R для кожного з напоїв відповідає похибці їх вимірювання, яка складала не більше 3%. В той же час різниця в значеннях відношення X/R для різних марок напоїв як мінімум на порядок більша (див. Фіг.5). Тому можна вважати, що достовірність ідентифікації марки горілки за описаним вище способом складає майже 100%.

Приклад 2. Об'єктами для досліджень були вибрані марки коньяків "Хеннесі", "Таврія" і "Закарпатський". Отримані частотні залежності відношення X/R для трьох марок коньяку приведені на Фіг.7. Частотне положення максимуму X/R залежить від марки коньяку і знаходиться в області 20-30кГц. Максимальне значення X/R складає 27-34 і в цих межах теж залежить від марки коньяку. Додаткове врахування значень X/R ще в двох точках кривої при частоті 2 та 200кГц дають можливість відрізнити ті марки коньяку, для яких частотні положення максимуму можуть бути близькі за своїми значеннями.

Фіг.1 - Частотні залежності компонент комплексної діелектричної проникності  $\epsilon'$  і  $\epsilon''$  для суміші медичного спирту і дистильованої води з процентним вмістом спирту 0,60% і 100%. (Значення активної R та реактивної X складової опору розчину тут перераховані в компоненти діелектричної проникності  $\epsilon'$  і  $\epsilon''$  за наступними формулами [Челидзе Т.Л., Деревянко А.И., Кириленко О.Д. Электрическая спектроскопия гетерогенных систем. - К.: Наук. думка, 1977. - 231с.]:

$$\epsilon' = \frac{d}{2\pi\epsilon_0 f S X} \quad \text{та} \quad \epsilon'' = \frac{d}{2\pi\epsilon_0 f S R},$$

де d та S - відстань між електродами та площа вимірювальної комірки, відповідно, f - частота змінного струму.

Фіг.2 - Частотні залежності компонент комплексної діелектричної проникності  $\epsilon'$  і  $\epsilon''$  для горілки марок "Житомирська" і "Медова".

Фіг.3. Частотні залежності компонент комплексної діелектричної проникності  $\epsilon'$  і  $\epsilon''$  для коньяків марок "Хеннесі" та "Закарпатський".

Фіг.4 - Частотні залежності відношення компонент електропровідності X/R для суміші медичного спирту і дистильованої води з процентним вмістом спирту 0,40% і 100%.

Фіг.5 - Частотні залежності відношення компонент електропровідності X/R для чотирьох марок горілок: "Медова", "Пшенична", "Житомирська", "Клюквена".

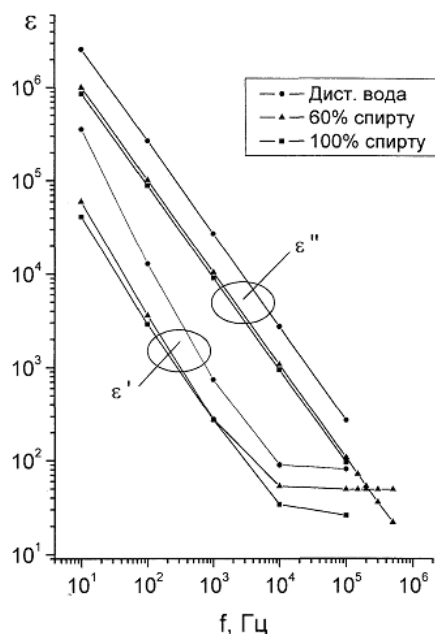
Фіг.6 - фрагмент Фіг.5, де в більшому масштабі показана низькочастотна область від 0,1 до 4Гц для всіх наведених кривих.

Фіг.7 - Частотні залежності відношення компонент електропровідності X/R для трьох марок коньяків: "Хеннесі", "Таврія" і "Закарпатський".

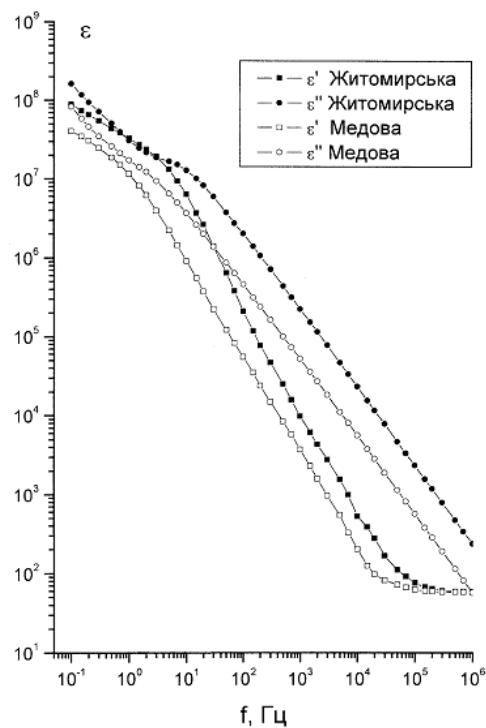
Таким чином, з наведених прикладів можна бачити, що для реалізації запропонованого вище способу достатньо використати досить простий і дешевий аналізатор компонент імпедансу досліджуваного розчину та провести вимірювання частотної залежності X/R в області низьких частот від 0,1Гц до 200кГц. Далі розраховуються значення вище наведених параметрів досліджуваного напою та проводиться автоматичне порівняння па-

раметрів досліджуваного розчину з еталонними з бази даних, що попередньо сформована шляхом зберігання форми або параметрів частотних залежностей  $X/R$ , отриманих для певного ряду напоїв.

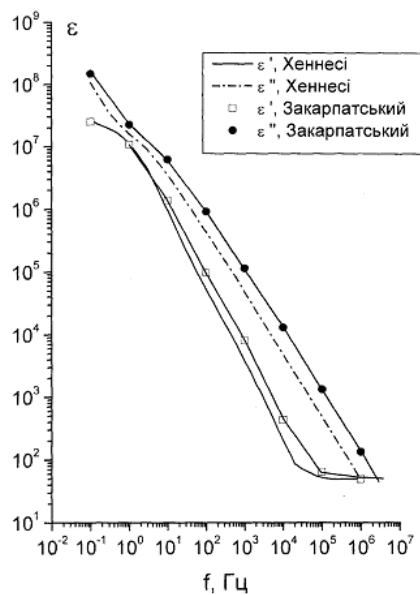
Така процедура дозволить на протязі 3-5 хвилин надійно ідентифікувати марку досліджуваного напою.



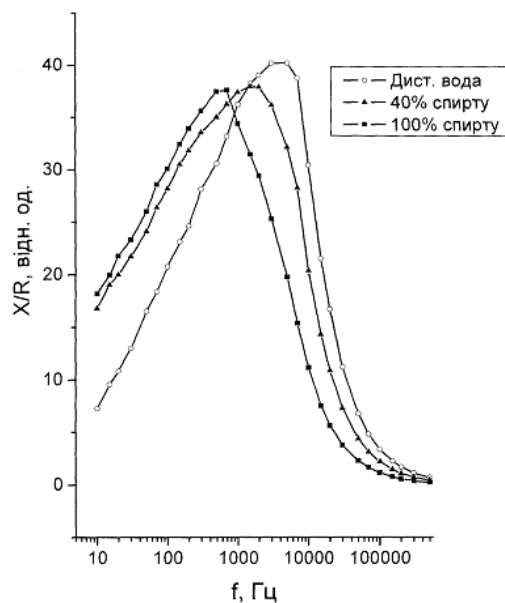
Фиг. 1



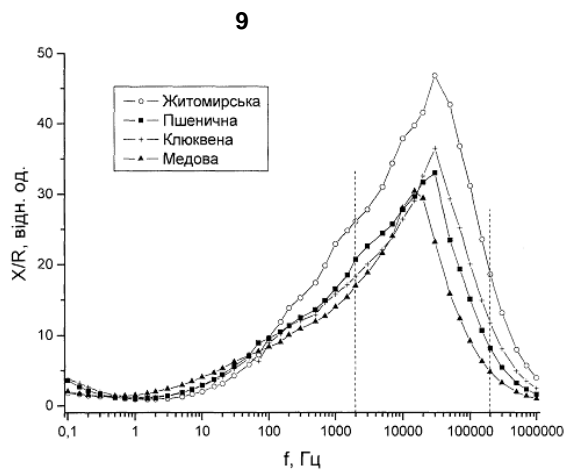
Фиг. 2



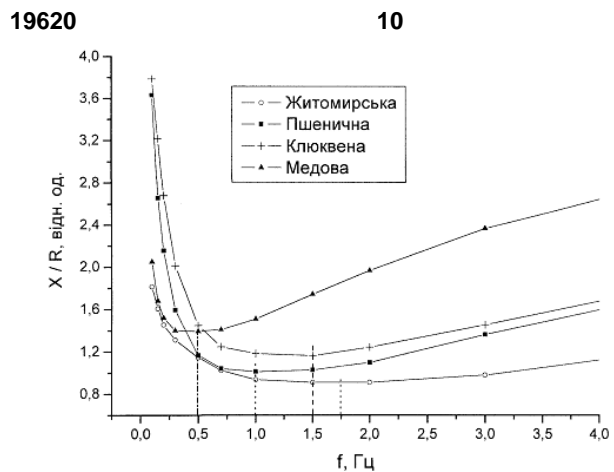
Фиг. 3



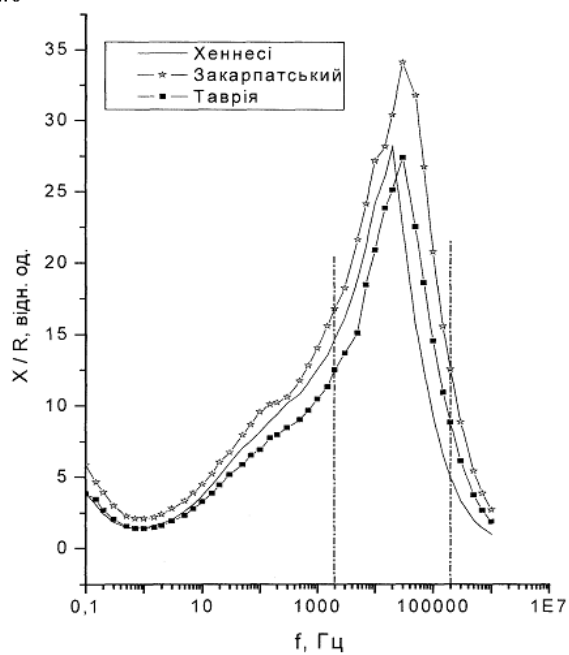
Фиг. 4



Фіг. 5



Фіг. 6



Фіг. 7