

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

Научная статья

УДК 006.86:547.262:54.027

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-3-62-77>



Разработка стандартных образцов изотопного состава этанола

Я. К. Чубченко  , А. В. Ларош, А. В. Смирнов, А. В. Колобова 

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева»,
г. Санкт-Петербург, Россия
 ycc@bl0.vniim.ru

Аннотация: Представленное в статье исследование направлено на разработку стандартных образцов изотопного состава этанола, необходимых для выполнения измерений в соответствии с требованиями стандартов Российской Федерации и технических регламентов Таможенного союза. Актуальность работы обусловлена расширением сферы применения изотопного анализа в различных областях, включая пищевую промышленность, экологический мониторинг и таможенный контроль. Существующие стандартные образцы имеют ограниченный диапазон аттестованных значений и вследствие введения санкций со стороны недружественных стран недоступны в России, что создает необходимость в разработке отечественных аналогов.

Цель исследования заключалась в создании и последующей аттестации метрологических характеристик стандартных образцов изотопного состава этанола, полученного из различного сырья: кукурузы, пшеницы, сахарной свеклы и синтетического этанола. Для достижения этой цели была разработана методика приготовления стандартных образцов, изготовлена опытная партия, проведены испытания на однородность, долговременную и кратковременную стабильность, определены аттестованные значения изотопного состава углерода, кислорода и водорода.

Основные методы изготовления и аттестации стандартных образцов включали изотопную масс-спектрометрию с использованием изотопного масс-спектрометра Isoprime precisION, автоматизированную фасовку и запайку ампул со стандартными образцами. Результаты исследования метрологических характеристик показали высокую однородность и стабильность разработанных стандартных образцов, что подтверждает их пригодность для использования в метрологических целях. Аттестованные значения разработанных стандартных образцов согласуются с известными литературными данными об изотопном составе этанола растительного происхождения (кукуруза и пшеница), что подтверждает надежность методов изотопного анализа и их применимость для идентификации биологических источников спирта.

Новизна исследовательской работы заключается в создании отечественных стандартных образцов с более широким диапазоном аттестованных значений изотопного состава углерода, кислорода и водорода по сравнению с аналогами, что расширяет возможности точных измерений и контроля в различных отраслях промышленности.

Практическая значимость описанного в статье исследования состоит в создании стандартных образцов для контроля качества алкогольной продукции, таможенного контроля и государственного контроля на алкогольном рынке. Разработанные стандартные образцы позволяют точно определять происхождение этанола, что особенно важно для идентификации биологических и синтетических источников.

Результаты исследования также открывают перспективы разработки стандартных образцов других веществ, таких как карбонат кальция, полиэтилен и монооксид углерода.

Ключевые слова: метрология, стабильные изотопы, изотопная масс-спектрометрия, стандартные образцы изотопов, стандартные образцы изотопного состава, этанол, изотопный состав этанола, пшеничный этанол, синтетический этанол, свекловичный этанол, кукурузный этанол

Принятые сокращения: ТР ТС – Технический регламент Таможенного союза; СО – стандартные образцы; ССО – сертифицированные стандартные образцы; ИМС – изотопный масс-спектрометр; ЭА – элементный анализатор; СКО – среднее квадратическое отклонение.

Для цитирования: Разработка стандартных образцов изотопного состава этанола / Я. К. Чубченко [и др.] // Эталон. Стандартные образцы. 2025. Т. 21, № 3. С. 62–77. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-3-62-77>

Статья поступила в редакцию 10.03.2025; одобрена после рецензирования 23.05.2025; принята к публикации 25.09.2025.

REFERENCE MATERIALS

Research Article

Development of Reference Materials of Ethanol Isotopic Composition

Ian K. Chubchenko  , Artem V. Larosh, Andrei V. Smirnov, Anna V. Kolobova 

D. I. Mendeleyev Institute for Metrology, St. Petersburg, Russia

 ycc@b10.vniim.ru

Abstract: The research presented in the article is aimed at developing reference materials (hereinafter referred to as RMs) for the isotopic composition of ethanol required for measurements in accordance with the requirements of Russian standards and Technical Regulations of the Customs Union. The relevance is due to the expansion of the scope of isotope analysis in various fields, including the food industry, environmental monitoring and customs control. Current reference materials have a limited range of certified values and are not available in Russia due to the imposition of sanctions by unfriendly countries, which creates the need to develop domestic analogues.

The purpose of the research is to create and subsequently certify the metrological characteristics of reference materials for the isotopic composition of ethanol obtained from various raw materials: corn, wheat, sugar beet and synthetic ethanol. For this purpose, a method for preparing reference materials was developed, a pilot batch was produced, tests for homogeneity, long-term and short-term stability were performed, and certified values of the isotopic composition of carbon, oxygen and hydrogen were determined.

The main methods of RM production and certification included isotope mass spectrometry using the Isoprime precisION isotope mass spectrometer (hereinafter referred to as IMS), automated packaging and sealing of ampoules with reference materials. The study of metrological characteristics showed high homogeneity and stability of the developed reference materials, which confirms their suitability for metrological purposes. The certified values of the developed reference materials are consistent with known literature data on the isotopic composition of plant-based ethanol (corn and wheat), which confirms the reliability of isotopic analysis methods and their applicability for identifying biological sources of alcohol.

The novelty of the research work lies in the development of domestic reference materials with a wider range of certified values of the isotopic composition of carbon, oxygen and hydrogen compared to analogues, which extends the capabilities of accurate measurements and control in various industries.

The practical significance of the research is the development of new reference materials for quality control of alcoholic products, customs control and state control in the alcohol market. The developed reference materials provide accurate determination of the origin of ethanol, which is especially important for the identification of biological and synthetic sources.

The research results create opportunities for developing reference materials of other substances, such as calcium carbonate, polyethylene and carbon monoxide.

Keywords: metrology, stable isotopes, isotope mass spectrometry, isotope reference materials, isotope composition reference materials, ethanol, ethanol isotope composition, wheat ethanol, synthetic ethanol, beet ethanol, corn ethanol

Abbreviations used: TR CU – Technical Regulations of the Customs Union; RM – reference material; CRM – certified reference material; IMS – isotope mass spectrometer; EA – elemental analyzer; SD – standard deviation.

For citation: Chubchenko I. K., Larosh A. V., Smirnov A. V., Kolobova A. V. Development of reference materials of ethanol isotopic composition. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2025;21(3):62–77. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-3-62-77>

The article was submitted 10.03.2025; approved after reviewing 23.05.2025; accepted for publication 25.09.2025.

Введение

Изотопный анализ находит все более широкое применение в производстве и науке: от проверки декларирования и безопасности ввозимой продукции при таможенном контроле – до изучения углеродного следа и гидрологического цикла при экологическом мониторинге [1–3].

В мировой практике изотопный анализ используется для контроля качества пищевой продукции, такой как мёд [4, 5], соки [6], алкогольные напитки [7], оливковое масло [8], сыр [9], говядина [10], ванилин [11].

Метод изотопного анализа востребован для обеспечения соответствия требованиям ТР ТС 023/2011 и ТР ЕАЭС 047/2018¹ в пищевой промышленности, а также для подтверждения качества и безопасности соковой и алкогольной продукции по ГОСТ 32710–2014, ГОСТ Р 702.1.011-2020, ГОСТ Р 55460–2013, ГОСТ Р 59570–2023².

¹ ТР ЕАЭС 047/2018 О безопасности алкогольной продукции. ТР ТС 023/2011 Технический регламент на соковую продукцию из фруктов и овощей.

² ГОСТ 32710–2014 Продукция алкогольная и сырье для ее производства. Идентификация. Метод

Метод используется для выявления мелассного спирта (ФР.1.31.2021.38807³), синтетического спирта (ФР.1.31.2020.37049⁴) в спиртных напитках виноградного происхождения, алкогольной продукции, спиртосодержащих пищевых ароматизаторах. Методики измерений отношений изотопов углерода, кислорода и водорода этанола в коньяках

определения отношения изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ спиртов и сахаров в винах и сулах. ГОСТ Р 702.1.011-2020 Российская система качества. Вина игристые. Потребительские испытания. ГОСТ Р 55460–2013 Продукция алкогольная. Идентификация. Метод определения отношения изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ диоксида углерода в игристых винах и напитках брожения. ГОСТ Р 59570–2023 Продукция алкогольная. Коньяки и коньячные дистилляты. Оценка качества и идентификация.

³ ФР.1.31.2021.38807 Методика измерений отношений изотопов углерода, кислорода и водорода этанола для выявления присутствия мелассного спирта в спиртных напитках виноградного происхождения и сырье для их производства методом изотопной масс-спектрометрии.

⁴ ФР.1.31.2020.37049 Методика измерений отношений изотопов углерода, кислорода и водорода этанола для выявления синтетического спирта в спиртных напитках виноградного происхождения и сырье для их производства методом изотопной масс-спектрометрии.

и коньячных дистиллятах, фруктовых винах и сидрах, пиве и пивных напитках регламентированы ФР.1.31.2016.24962, ФР.1.31.2016.24753, ФР.1.31.2012.13424⁵, ГОСТ 32710–2014.

Для реализации перечисленных выше методов и методик применяются материалы зарубежного производства, обращение которых в Российской Федерации ограничено по ряду причин. При выполнении измерений (ГОСТ 32710–2014) [12–14] используются ССО IAEA-CH-6 (сахароза), NBS22 (масло), BCR-656 (этанол), BCR-658 (водно-спиртовой раствор 7 %), BCR-660 (водно-спиртовой раствор 12 %), USGS45 (вода). Согласно принципу идентичной пробоподготовки [15], для измерений изотопного состава этанола необходимо использовать СО изотопного состава этанола BCR-656, BCR-658, BCR-659.

ССО BCR-656 представляет собой этанол чистоты 96 %, произведенный из винограда. ССО готовили C. Guillou, G. Remaud и M. Lees из исходного этанола объемом 35 дм³, приобретенного в Деле (Сен-Жиль, Франция). За сутки до фасовки была выполнена фильтрация и тщательная гомогенизация посредством встряхивания в сосуде объемом 50 дм³.

ССО BCR-658 представляет собой водно-спиртовой раствор с объемной долей этанола 7 %. Приготовлен из этанола, который использовался для приготовления BCR-656. Вода для его разбавления была предварительно деионизирована с помощью системы Nanopure (Barnstead). Объемная доля этанола 7 % была выбрана в соответствии с данными, предоставленными OIV (Office International du Vin et de la Vigne). За день до фасовки было приготовлено 35 дм³ водно-спиртового раствора.

ССО BCR-660 представляет собой водно-спиртовой раствор с объемной долей этанола 12 %. Приготовлен из этанола, который использовался для приготовления BCR-656.

⁵ ФР.1.31.2016.24962 Методика измерений отношений изотопов этанола в коньяках и коньячных дистиллятах методом изотопной масс-спектрометрии. ФР.1.31.2016.24753 Методика измерений отношений изотопов этанола в фруктовых винах и сидрах методом изотопной масс-спектрометрии. ФР.1.31.2012.13424 Методика измерений отношения ¹³C/¹²C этанола в пиве и пивных напитках методом изотопной масс-спектрометрии.

Смесь объемом 555 дм³, состоящая из 65 дм³ этанола (96 %) и 490 дм³ деионизированной воды (Nanopure, Barnstead), была приготовлена за день до фасовки.

Указанные выше ССО изотопного состава этанола покрывают очень узкий диапазон дельта значений отношения изотопов углерода $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ ($-26,91 \pm 0,07 \text{ ‰}$) и не аттестованы по дельта значениям отношения изотопов кислорода $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ и водорода $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}}$. Кроме того, приобрести их в настоящий момент в Российской Федерации не представляется возможным.

Целью данного исследования являлась разработка СО изотопного состава этанола для выполнения измерений по ГОСТ 32710–2014, ГОСТ Р 702.1.011–2020, ГОСТ Р 55460–2013, ГОСТ Р 59570–2023 и ТР ТС 023/2011, ТР ЕАЭС 047/2018. Для достижения поставленной цели потребовалось решить следующие задачи:

- разработать методику приготовления СО;
- изготовить опытную партию СО;
- определить метрологические характеристики СО;
- провести испытания с целью утверждения типа СО.

Материалы и методы

Изготовление СО

Исходный материал СО изотопного состава этанола (кукурузы) представлял собой этанол по ГОСТ 5962–2013⁶, ректификованный из пищевого сырья – кукурузы. Исходный материал СО изотопного состава этанола (пшеницы) представлял собой этанол по ГОСТ 5962–2013, ректификованный из пищевого сырья – пшеницы. Исходный материал СО изотопного состава этанола (свекла сахарная) представлял собой этанол по ГОСТ 5962–2013, ректификованный из пищевого сырья – свеклы сахарной. Исходный материал СО изотопного состава этанола синтетического представлял собой этанол по ГОСТ Р 51999–2002⁷, ректификованный синтетический технический.

⁶ ГОСТ 5962–2013 Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Технические условия (с Поправкой, с Изменением № 1).

⁷ ГОСТ Р 51999–2002 Спирт этиловый технический синтетический ректификованный и денатурированный. Технические условия (с Изменениями № 1, 2).

Исходный материал СО тщательно гомогенизировался и расфасовывался объемом от 1,0 до 5,0 см³ в стеклянные ампулы номинальным объемом 5,0 см³. Гомогенизация происходила следующим образом: этанол тщательно перемешивали в течение 1 мин в стеклянной емкости объемом 15 дм³ для обеспечения однородности изотопного состава.

Автоматическая расфасовка и запайка ампул осуществлялась с применением фасовочной линии «БорджиаV20.6» производства ООО НПФ «РОСТ» (Российская Федерация).

Определение аттестованных значений СО

Определение аттестованного значения СО (характеризация) проведена на изотопном масс-спектрометре Isoprime precisION [16] в соответствии с методикой измерений МИ 242/1–2024⁸.

Прослеживаемость аттестованных значений СО к единице величины «дельта значение отношения изотопов», воспроизводимой международной эталонной дельта шкалой VPDB и VSMOW, обеспечена проведением измерений по аттестованной методике измерений, предусматривающей применение СО с установленной прослеживаемостью: IAEA-603⁹, IAEA-610, IAEA-611, IAEA-612, NBS-18, VSMOW2¹⁰, USGS54¹¹, GRESP, SLAP2, IAEA-602, IAEA-CH-7, USGS47¹².

⁸ МИ 242/1–2024 Методика измерений дельта значения отношения изотопов углерода, кислорода, водорода в стандартных образцах изотопного состава этанола, карбоната кальция, сахарозы, полиэтилена и монооксида углерода (свидетельство об аттестации № 2216/202K-(RA.RU.310494)-2024 от 05 апреля 2024 г., рег. номер ФР.1.31.2024.48391).

⁹ Reference Products for Environment and Trade. Available at: <https://nucleus.iaea.org/sites/ReferenceMaterials/Pages/Stable-Isotopes.aspx> (Accessed 05.02.2025).

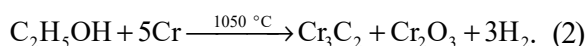
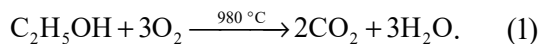
¹⁰ VSMOW2 Vienna Standard Mean Ocean Water. Available at: https://nucleus.iaea.org/sites/ReferenceMaterials/Shared%20Documents/ReferenceMaterials/StableIsotopes/VSMOW2/VSMOW2_SLAP2.pdf (Accessed 05.02.2025).

¹¹ Reference Materials USGS54, USGS55, and USGS56. Available at: <https://d9-wret.s3.us-west-2.amazonaws.com/assets/palladium/production/s3fs-public/atoms/files/Report%20of%20isotopic%20composition-USGS54%2C55%2C56-508.pdf> (Accessed 05.02.2025).

¹² Reference Material USGS47. Available at: <https://d9-wret.s3.us-west-2.amazonaws.com/assets/palladium/>

В качестве системы ввода пробы в ИМС использовался ЭА ECS8020 с ГХ-разделением газообразных продуктов реакции и их количественным определением детектором по теплопроводности. Основными составными частями ЭА являются две однореакторных печи (диаметром 18 мм), детектор по теплопроводности (TCD), ловушка Н₂O, заполненная перхлоратом магния, колоночный термостат (30–110 °С) с хроматографической колонкой. Для разделения газообразных продуктов реакции при анализе изотопного состава водорода использовалась хроматографическая колонка длиной 1 м, нагреваемая до 80 °С, заполненная молекулярным ситом (Molecular Sieves 3A). Для разделения газообразных продуктов реакции при анализе изотопного состава углерода и кислорода использовалась хроматографическая колонка длиной 2 м, нагреваемая до 60 °С производства NC Technologies (Италия).

Расход гелия через ЭА при анализе изотопного состава углерода и кислорода был установлен на уровне 90 см³/мин, водорода – 75 см³/мин. Процесс окисления этанола при анализе изотопного состава углерода описан уравнением (1). Пиролиз этанола при анализе изотопного состава водорода и кислорода – уравнениями (2) и (3) соответственно.



Для проведения вышеописанных химических реакций кварцевый реактор ЭА заполнялся реактивами (рис. 1) и нагревался до температуры, указанной в уравнениях (1)–(3). Этанол вводился в кварцевый реактор ЭА путем закалывания пробы объемом 1 мкл.

Исследование однородности СО

Оценка однородности СО проведена в условиях повторяемости в соответствии production/s3fs-public/atoms/files/Report%20of%20isotopic%20composition-USGS47-508.pdf (Accessed 05.02.2025).

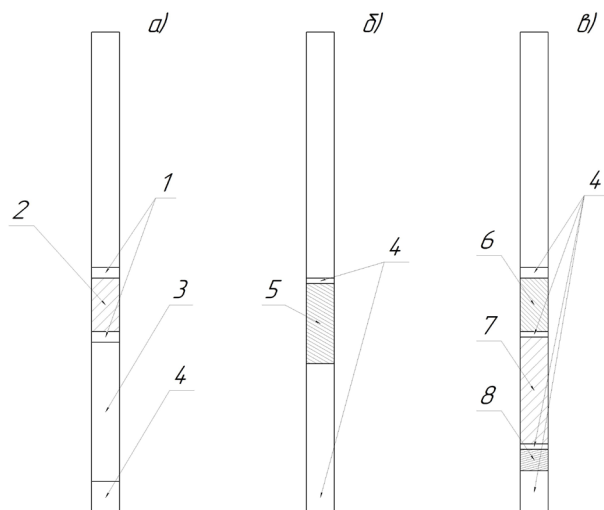


Рис. 1. Схема заполнения кварцевых реакторов для проведения реакций: а) (3); б) (2); в) (1):

1 – никелевая вата; 2 – никель-углеродная вата; 3 – кварцевая крошка; 4 – кварцевая вата; 5 – хром; 6 – оксид хрома; 7 – медная проволока; 8 – оксид кобальта посеребренный

Fig. 1. Diagram of filling quartz reactors for reactions: a) (3); b) (2); c) (1): 1 – nickel wool; 2 – nickel-carbon wool; 3 – quartz chips; 4 – quartz wool; 5 – chromium; 6 – chromium oxide; 7 – copper wire; 8 – silver-plated cobalt oxide

с планом исследований, приведенным в ГОСТ ISO Guide 35–2015, Р 50.2.058, РМГ 93¹³.

Стандартную неопределенность от неоднородности оценивали по формуле (4)

$$u_{\text{од}} = \sqrt{\frac{M_{\text{межэкз}} - M_{\text{внутреэкз}}}{n_0}}, \quad (4)$$

$$M_{\text{межэкз}} = \sigma_n^2(\bar{X}) \cdot n_0, \quad (5)$$

$$M_{\text{внутреэкз}} = \frac{\sum_n \sigma_X^2}{n}, \quad (6)$$

где σ_n – СКО средних значений повторных измерений разных экземпляров СО, ‰; σ_X – СКО повторных измерений одного экземпляра

¹³ ГОСТ ISO Guide 35–2015 Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации). Р 50.2.058-2007 Рекомендации по стандартизации: Государственная система обеспечения единства измерений. Оценивание неопределенностей аттестованных значений стандартных образцов. РМГ 93–2015 ГСИ Оценивание метрологических характеристик стандартных образцов.

СО, ‰; n_0 – количество повторных измерений каждого экземпляра СО, штук; n – количество экземпляров СО, штук.

Определение долговременной стабильности СО

Исследование стабильности СО проведено методом ускоренного старения в условиях повторяемости в соответствии с ГОСТ ISO Guide 35–2015.

Продолжительность исследования τ оценивали по формуле

$$\tau = \frac{T}{2 \frac{t_1 - t_0}{10}}, \quad (7)$$

где T – предполагаемый срок годности экземпляра СО (365 суток); t_0 , t_1 – температура хранения СО (+25 °C) и температура хранения СО при ускоренном старении (+70 °C).

При указанных выше условиях продолжительность исследования долговременной стабильности составила $\tau = 16$ суток. Для исследования стабильности СО отобрали 4 экземпляра СО. Ампулы помещали в климатическую камеру, нагретую до температуры хранения СО при ускоренном старении (+70 °C). Через равные промежутки времени (4 суток) извлекали по одному экземпляру СО и проводили измерения в условиях повторяемости в соответствии с МИ 242/1–2024.

Расчет стандартной неопределенности от долговременной нестабильности проведен методом регрессии в соответствии с ГОСТ ISO Guide 35–2015.

Основная модель простой линейной регрессии выражается в виде

$$Y = b_0 + b_1 \cdot X + \varepsilon, \quad (8)$$

где b_0 и b_1 коэффициенты регрессии; ε – случайная составляющая погрешности; X – результат измерений, ‰.

Для оценки коэффициента b_1 использовано выражение

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X}) \cdot (Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}. \quad (9)$$

Оценку отрезка, отсекаемого на координатной оси, рассчитали по формуле

$$b_0 = \bar{Y} - b_1 \cdot \bar{X}. \quad (10)$$

Оценку стандартного b_1 отклонения рассчитали по формуле

$$s(b_1) = \frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}}, \quad (11)$$

где

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - b_0 - b_1 \cdot X_i)^2}{n - 2}. \quad (12)$$

Критерий Стьюдента ($t_{0,95n-2}$) для $n-2$ ($n=60$) степеней свободы и $P=0,95$ (95 % доверительный уровень) равен 2,0003.

Если условие (14) выполнялось, то гипотезу об отсутствии тренда принимали и считали, что статистически значимого изменения за период исследования стабильности не обнаружено:

$$|b_1| < t_{0,95n-2} \cdot s(b_1). \quad (13)$$

Стандартная неопределенность от долговременной нестабильности рассчитана по формуле

$$u_{\text{долг.стаб}} = T \cdot s(b_1). \quad (14)$$

Определение кратковременной стабильности СО

Допускалось, что при транспортировании может проявляться кратковременная нестабильность СО. Наибольшие изменения аттестуемой характеристики вероятны при крайних значениях температуры. Установлено, что время транспортирования СО с применением услуг экспресс-почты не превышает двух месяцев. Возможные условия транспортирования СО: температура окружающего воздуха от -5 до $+40$ °С. Для экспериментального подтверждения данного факта проведены исследования влияния изменений внешних условий

на аттестованные значения СО. Период исследования кратковременной стабильности равнялся максимальному сроку транспортирования – двум месяцам при различных условиях окружающего воздуха. Крайние значения диапазона температур окружающего воздуха смоделированы в климатической камере.

Для исследования кратковременной стабильности СО отобрали 2 экземпляра СО. Ампулы помещали в климатическую камеру, нагретую до температуры хранения СО при ускоренном старении ($+70$ °С). Через равные промежутки времени (4 суток) извлекали по одному экземпляру СО и проводили измерения в условиях повторяемости в соответствии с МИ 242/1-2024.

Расчет стандартной неопределенности от кратковременной нестабильности проведен методом регрессии в соответствии с ГОСТ ISO Guide 35–2015 по формулам (8)–(14) при $T = 30$ и 60 суток, $t_0 = 40$ °С, $t_1 = 70$ °С. При указанных условиях продолжительность исследования кратковременной стабильности составила $\tau = 8$ суток.

Стандартная неопределенность от кратковременной нестабильности рассчитана по формуле

$$u_{\text{кратковр.стаб.}} = T \cdot s(b_1). \quad (15)$$

Расчет расширенной неопределенности аттестованного значения СО

Стандартная неопределенность установления аттестованного значения СО ($u_{\text{МИ}}$) численно равна абсолютной суммарной стандартной неопределенности из Приложения № 2 «Бюджет неопределенности измерений» к МИ 242/1-2024 (табл. 1).

Суммарную стандартную неопределенность аттестованного дельта значения отношения

Таблица 1. Стандартная неопределенность установления аттестованного значения СО
Table 1. Standard uncertainty of establishing the certified value of the RM

Аттестуемые характеристики	$u_{\text{МИ}}$, ‰
Дельта значение отношений изотопов углерода $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$	0,11
Дельта значение отношений изотопов водорода $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}}$	2,15
Дельта значение отношений изотопов кислорода $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$	0,28

изотопов углерода, кислорода, водорода (u_c , %) оценивали по формуле

$$u_c = \sqrt{u_{\text{МИ}}^2 + u_{\text{неоднородности}}^2 + u_{\text{долг. стаб.}}^2 + u_{\text{кратковр. стаб.}}^2}, \quad (16)$$

где $u_{\text{МИ}}$ – стандартная неопределенность установления аттестованного значения СО (табл. 1); $u_{\text{неоднородности}}$ – стандартная неопределенность от неоднородности (4); $u_{\text{долг. стаб.}}$ – стандартная неопределенность от долговременной нестабильности (15); $u_{\text{кратковр. стаб.}}$ – стандартная неопределенность от кратковременной нестабильности (16).

Расширенную неопределенность аттестованного дельта значения отношения изотопов углерода, кислорода, водорода (U , %) оценивали по формуле

$$U = 2 \cdot u_c. \quad (18)$$

Допускаемые значения расширенной неопределенности (U , %) численно равны границам абсолютной погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Результаты и обсуждение

Разработаны и внесены в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений следующие СО:

– ГСО 12739–2024. Государственный стандартный образец. СО изотопного состава этанола (кукуруза)¹⁴;

– ГСО 12740–2024. Государственный стандартный образец. СО изотопного состава этанола (пшеница)¹⁵;

– ГСО 12741–2024. Государственный стандартный образец. СО изотопного состава этанола (свекла сахарная)¹⁶;

– ГСО 12742–2024. Государственный стандартный образец. СО изотопного состава этанола синтетического¹⁷.

Для этого проанализированы методы приготовления существующих СО изотопного состава этанола и разработана собственная методика приготовления СО изотопного состава этанола.

Изготовлена опытная партия СО в количестве 20 шт. (рис. 2).



Рис. 2. Общий вид опытной партии СО
Fig. 2. General view of the pilot batch of RMs

Результаты исследования однородности, долговременной и кратковременной стабильности СО, определения аттестованных значений и результатов расчетов расширенной неопределенности аттестованных значений разработанных СО приведены в табл. 2–5. Всего выполнено более 30 измерений аттестованных значений ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$, $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$) СО.

¹⁷ ГСО 12742–2024 Стандартный образец изотопного состава этанола синтетического. Режим доступа: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/1421337> (дата обращения: 28.02.2025).

¹⁴ ГСО 12739–2024 Стандартный образец изотопного состава этанола (кукуруза). Режим доступа: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/1421334> (дата обращения: 28.02.2025).

¹⁵ ГСО 12740–2024 Стандартный образец изотопного состава этанола (пшеница). Режим доступа: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/1421335> (дата обращения: 28.02.2025).

¹⁶ ГСО 12741–2024 Стандартный образец изотопного состава этанола (свекла сахарная). Режим доступа: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/1421336> (дата обращения: 28.02.2025).

Экспериментально подтверждена однородность разработанных СО, так как результаты измерений (табл. 2) показывают, что стандартная неопределенность от неоднородности на по-

рядок меньше стандартной неопределенности установления аттестованного значения СО.

Результаты измерений (табл. 3) позволяют принять гипотезу об отсутствии тренда

Таблица 2. Результаты исследования однородности СО

Table 2. Results of the homogeneity study of RMs

Образец	Аттестуемые характеристики	$M_{\text{межэкз}}$	$M_{\text{внутреэкз}}$	$u_{\text{од}}, \text{‰}$
СО изотопного состава этанола (кукуруза)	Дельта значение отношений изотопов углерода $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$	0,000 6	0,000 5	0,006
	Дельта значение отношений изотопов водорода $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}}$	0,13	0,07	0,14
	Дельта значение отношений изотопов кислорода $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$	0,004	0,003	0,02
СО изотопного состава этанола (пшеница)	Дельта значение отношений изотопов углерода $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$	0,000 8	0,000 4	0,012
	Дельта значение отношений изотопов водорода $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}}$	0,13	0,08	0,13
	Дельта значение отношений изотопов кислорода $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$	0,006	0,003	0,03
СО изотопного состава этанола (свекла сахарная)	Дельта значение отношений изотопов углерода $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$	0,000 9	0,000 4	0,013
	Дельта значение отношений изотопов водорода $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}}$	0,20	0,12	0,15
	Дельта значение отношений изотопов кислорода $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$	0,007	0,003	0,03
СО изотопного состава этанола синтетического	Дельта значение отношений изотопов углерода $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$	0,000 8	0,000 4	0,012
	Дельта значение отношений изотопов водорода $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}}$	0,14	0,12	0,09
	Дельта значение отношений изотопов кислорода $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$	0,009	0,004	0,04

Таблица 3. Результаты исследования долговременной стабильности

Table 3. Results of the long-term stability study

Образец	Аттестуемые характеристики	$s(b1)$	T, месяц	$u_{\text{долг. таб.}}, \text{‰}$
СО изотопного состава этанола (кукуруза)	Дельта значение отношений изотопов углерода $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$	0,000 4	12	0,004
	Дельта значение отношений изотопов водорода $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}}$	0,006		0,07
	Дельта значение отношений изотопов кислорода $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$	0,000 6		0,008

Окончание табл. 3
End of Table 3

Образец	Аттестуемые характеристики	s(b1)	Т, месяц	u _{долг. стаб.} , ‰
СО изотопного состава этанола (пшеница)	Дельта значение отношений изотопов углерода $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$	0,000 3	12	0,004
	Дельта значение отношений изотопов водорода $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}}$	0,010		0,12
	Дельта значение отношений изотопов кислорода $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$	0,000 5		0,006
СО изотопного состава этанола (свекла сахарная)	Дельта значение отношений изотопов углерода $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$	0,001 0	12	0,012
	Дельта значение отношений изотопов водорода $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}}$	0,008		0,010
	Дельта значение отношений изотопов кислорода $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$	0,000 8		0,10
СО изотопного состава этанола синтетического	Дельта значение отношений изотопов углерода $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$	0,000 5	12	0,006
	Дельта значение отношений изотопов водорода $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}}$	0,005		0,004
	Дельта значение отношений изотопов кислорода $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$	0,000 3		0,06

по каждому экземпляру СО согласно пп. 5.2.15, 5.3.9 РМГ 93-2015. Показано, что статистически значимого изменения аттестуемых характеристик за период исследования стабильности не происходит, таким образом подтверждается срок годности СО – 12 месяцев.

Результаты измерений (табл. 4) позволяют принять гипотезу об отсутствии тренда по каждому экземпляру СО согласно пп. 5.2.15, 5.3.9

РМГ 93-2015. Статистически значимого изменения аттестуемых характеристик за период исследования стабильности не обнаружено, таким образом подтверждается стабильности при транспортировке СО – 2 месяца.

Показано, что изотопный состав этанола существенно варьируется в зависимости от его происхождения, а полученные результаты согласуются с [17]. Установлено, что для

Таблица 4. Результаты исследования кратковременной стабильности
Table 4. Results of the short-term stability study

Образец	Аттестуемые характеристики	s(b1)	Т, месяц	u _{кратковр. стаб.} , ‰
СО изотопного состава этанола (кукуруза)	Дельта значение отношений изотопов углерода $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$	0,000 7	2	0,001 4
	Дельта значение отношений изотопов водорода $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}}$	0,013		0,026
	Дельта значение отношений изотопов кислорода $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$	0,004		0,009

Окончание табл. 4

End of Table 4

Образец	Аттестуемые характеристики	s(b1)	Т, месяц	u _{кратковр. стаб.} , ‰
СО изотопного состава этанола (пшеница)	Дельта значение отношений изотопов углерода $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$	0,000 6	2	0,001 2
	Дельта значение отношений изотопов водорода $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}}$	0,006		0,012
	Дельта значение отношений изотопов кислорода $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$	0,003 2		0,006
СО изотопного состава этанола (свекла сахарная)	Дельта значение отношений изотопов углерода $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$	0,000 6		0,001 2
	Дельта значение отношений изотопов водорода $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}}$	0,015		0,03
	Дельта значение отношений изотопов кислорода $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$	0,002 3		0,005
СО изотопного состава этанола синтетического	Дельта значение отношений изотопов углерода $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$	0,000 2		0,000 4
	Дельта значение отношений изотопов водорода $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}}$	0,019		0,04
	Дельта значение отношений изотопов кислорода $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$	0,002 2		0,004

Таблица 5. Аттестованные значения и результаты расчетов расширенной неопределенности (при $k = 2$ и $P = 0,95$) аттестованных значений СОTable 5. Certified values and results of calculations of expanded uncertainty (at $k = 2$ and $P = 0.95$) of certified values of RMs

Образец	Аттестуемые характеристики	Аттестованное значение, ‰	Значение расширенной неопределенности (U)* при $k = 2$ и $P = 0,95$, ‰	Диапазон согласно литературным данным, ‰
СО изотопного состава этанола (кукуруза)	Дельта значение отношений изотопов углерода $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$	-12,3	0,3	от -12,5 до -10
	Дельта значение отношений изотопов водорода $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}}$	-243,0	5,0	от -240 до -160
	Дельта значение отношений изотопов кислорода $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$	12,9	0,6	от 5 до 20

Окончание табл. 5

End of Table 5

Образец	Аттестуемые характеристики	Аттестованное значение, ‰	Значение расширенной неопределенности (U)* при $k = 2$ и $P = 0,95$, ‰	Диапазон согласно литературным данным, ‰
СО изотопного состава этанола (пшеница)	Дельта значение отношений изотопов углерода $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$	-25,1	0,3	от -27 до -22
	Дельта значение отношений изотопов водорода $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}}$	-280,0	5,0	от -280 до -210
	Дельта значение отношений изотопов кислорода $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$	14,7	0,6	от 7,5 до 25
СО изотопного состава этанола (свекла сахарная)	Дельта значение отношений изотопов углерода $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$	-29,2	0,3	—
	Дельта значение отношений изотопов водорода $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}}$	-299,4	5,0	—
	Дельта значение отношений изотопов кислорода $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$	6,2	0,6	—
СО изотопного состава этанола синтетического	Дельта значение отношений изотопов углерода $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$	-37,1	0,3	от -30 до -25
	Дельта значение отношений изотопов водорода $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}}$	-165,7	5,0	от -140 до -120
	Дельта значение отношений изотопов кислорода $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$	-15,2	0,6	от -5 до 0

этанол, полученного из кукурузы, дельта значения отношения изотопов углерода $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ находятся в диапазоне от -12,5 до -10 ‰, тогда как для этанола из пшеницы эти значения находятся в диапазоне от -27 до -22 ‰. Синтетический этанол демонстрирует еще более отрицательные значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в диапазоне от -30 до -25 ‰. Сравнительный анализ экспериментальных и литературных данных из [17] показывает: этанолы растительного происхождения характеризуются

положительными значениями $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$, например, этанол (кукуруза) – от 5 до 20 ‰; этанол (пшеница) – от 7,5 до 25 ‰, в отличие от синтетического аналога, где $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ принимает отрицательные значения – от -5 до 0 ‰. Дельта значения отношения изотопов водорода $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}}$ также имеют выраженные различия: для кукурузного этанола диапазон составляет от -240 до -160 ‰; для пшеничного – от -280 до -210 ‰, тогда как для синтетического – от -140 до -120 ‰.

Установлено, что экспериментальные данные для СО этанола растительного происхождения (кукуруза и пшеница) полностью соответствуют указанным в [17] диапазонам, что подтверждает согласованность результатов с опубликованными научными данными. Однако обнаруженные для синтетического этанола расхождения указывают на возможную вариативность исходного сырья, используемого в производственном процессе. Указанное несоответствие может быть связано с особенностями технологических цепочек синтеза, влияющих на изотопную сигнатуру конечного продукта.

Исходный материал для производства СО изотопного состава этанола синтетического представляет собой этанол, ректификованный синтетический технический по ГОСТ Р 51999-2002, вырабатываемый прямой гидратацией этилена, получаемого из жидких дистиллятов нефти или низших насыщенных углеводородов. Изотопный состав материала зависит от изотопного состава конкретной партии жидких дистиллятов нефти или низших насыщенных углеводородов, используемых для его производства. В качестве анализируемого в [17] синтетического этанола мог быть денатурированный ректификованный синтетический технический этиловый спирт, получаемый денатурацией денатониум бензоатом ректификованного синтетического технического этилового спирта. Также различия могут быть связаны с изотопным составом жидких дистиллятов нефти или низших насыщенных углеводородов, из которых производят синтетический этанол.

Полученные результаты в полной мере согласуются с известными данными об изотопном составе этанола растительного происхождения (кукуруза и пшеница), что подтверждает надежность методов изотопного анализа и их применимость для идентификации биологических источников спирта. Отклонение результатов анализа изотопного состава синтетического этанола отечественного происхождения от результатов из литературных источников, полученных на этаноле зарубежного производства, можно объяснить вариативностью исходного сырья. Диапазон аттестуемой характеристики, присвоенный СО изотопного состава

синтетического этанола (табл. 5), наиболее точно характеризует изотопный состав продукции отечественного производства.

Проведенное исследование подтверждает высокую достоверность определения происхождения сырья изотопными методами и необходимость разработки стандартов для интерпретации изотопных данных, что особенно актуально для контроля качества алкогольной продукции, таможенного контроля и государственного контроля на алкогольном рынке, где точное определение источника этанола имеет ключевое значение.

Заключение

Разработанные СО изотопного состава этанола удовлетворяют потребности метрологического обеспечения выполнения измерений по целому ряду российских стандартов и ТР ТС. В результате проведенных исследований разработана методика приготовления СО, изготовлена опытная партия, определены метрологические характеристики СО, проведены испытания с целью утверждения типа СО.

СО имеют широкий спектр применения:

- установление и контроль стабильности градуировочных (калибровочных) характеристик средств измерений, а также контроль метрологических характеристик при проведении их испытаний, в том числе в целях утверждения типа;
- аттестация методик (методов) измерений;
- контроль точности результатов измерений дельта значений отношений изотопов углерода, кислорода, водорода;
- проведение межлабораторных сравнительных (сличительных) испытаний.

Сфера применения новых СО – пищевая, химическая, нефтеперерабатывающая промышленность, научные исследования.

Полученные результаты обладают практической значимостью, потому что известные СО (BCR-656, BCR-658, BCR-660) изотопного состава этанола производства Института эталонных материалов и измерений (Бельгия) имеют аттестованную характеристику дельта значения отношений изотопов кислорода $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ только для изотопного состава воды и водной компоненты в вине, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ и $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}}$ для этанола не аттестованы. Создание новых СО

изотопного состава этанола позволит создать базу учета происхождения сырья с аттестованными характеристиками дельта значения отношений изотопов углерода $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$, дельта значения отношений изотопов водорода $\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}}$ и дельта значения отношения изотопов кислорода $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$.

Полученные результаты хорошо совпадают с представленными в научной литературе результатами анализа изотопного состава этанола аналогичного происхождения.

Прослеживаемость аттестованных значений СО к единице величины «дельта значение отношения изотопов», воспроизводимой международной эталонной дельта шкалой VPDB и VSMOW, обеспечена проведением измерений по аттестованной методике измерений, предусматривающей применение СО с установленной прослеживаемостью, что гарантирует признание результатов измерений на международном уровне.

Конфликт интересов: Авторы являются сотрудниками учредителя журнала. Однако при написании рукописи статьи авторы руководствовались соображениями научной ценности полученного материала и заявляют о беспристрастности оценки полученных данных. Об иных конфликтах интересов авторы не заявляли.

Conflict of interests: The authors are employees of the journal founder. The authors were guided by reasons of the scientific value of the obtained material and declare the impartiality of the assessment of the obtained data. The authors declare no other conflicts of interest.

Вклад авторов: Чубченко Я. К. – разработка методологии, контроль проведения исследований, валидация; Ларош А. В. – подготовка визуальных материалов, проверка и редакция текста статьи; Смирнов А. В. – проведение исследовательских работ, написание чернового варианта статьи; Колобова А. В. – разработка концепции исследования, анализ результатов, проверка текста статьи.

Contribution of the authors: Chubchenko I. K. – development of methodology, supervision of research, validation; Larosh A. V. – preparation of visual materials, revision of the article text; Smirnov A. V. – research work, writing a draft article; Kolobova A. V. – development of the research concept, analysis of results, revision of the text.

Финансирование: Работа выполнена в рамках ГК № 120-38/2023 от 17.05.2023 на выполнение опытно-конструкторской работы по теме «Разработка и выпуск новых комплексов стандартных образцов и мер для обеспечения единства измерений по приоритетным направлениям в целях технологического суверенитета Российской Федерации» (шифр ОКР «Суверенитет»).

Funding: The work was carried out within the framework of the Government Contract № 120-38/2023 dated 17.05.2023 for the implementation of experimental design work on the subject “Development and production of new sets of reference materials and measures to ensure the uniformity of measurements in priority areas for the purposes of technological sovereignty of the Russian Federation” (code of the Development Work “SUVERENITET”).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Arshad Z., Shin K. H., Hur J. Utilization and applications of stable isotope analysis for wastewater treatment systems: A review // *Environmental Research*. 2025. Vol. 264, P. 1. P. 120347. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.120347>
2. Блохин М. Г., Арбузов С. И., Чекрыжов И. Ю. Исследование изотопных отношений кислорода и водорода как показателей природных условий формирования каолинита тонштейнов, кор выветривания и аргиллита // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. 2022. Т. 333, № 12. С. 46–60. <https://doi.org/10.18799/24131830/2022/12/3894>
3. Lu X., Bai J., Ye F., Wei G. Progress and prospect of rare earth elements stable isotope analysis techniques // *Journal of Earth Science*. 2024. Vol. 35, № 6. P. 2129–2132. <https://doi.org/10.1007/s12583-024-2022-8>
4. Isotopic characteristics ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, and $\delta^{18}\text{O}$) of honey from Bangladesh retail markets: Investigating sugar manipulation, botanical and geographical authentication / M. A. Khatun [et al.] // *Food Chemistry*. 2024. Vol. 435. P. 137612. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.137612>
5. Kalashnikova D. A., Simonova G. V. Stable isotope ratios (H, C, O) of honey samples from different regions of Russia // *Journal of Analytical Chemistry*. 2022. Vol. 77, № 12. P. 1612–1620. <https://doi.org/10.1134/S1061934822120061>

6. Determination of geographical origin of concentrated apple juice through analysis of stable isotopic and mineral elemental fingerprints: preliminary results / X. Liu [et al.] // *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2021. Vol. 101, № 9. P. 3795–3803. <https://doi.org/10.1002/jsfa.11012>
7. Measurement of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ of water and ethanol in wine by off-axis integrated cavity output spectroscopy and isotope ratio mass spectrometry / X. Wang [et al.] // *European Food Research and Technology*. 2021. Vol. 247, № 8. P. 1899–1912. <https://doi.org/10.1007/s00217-021-03758-2>
8. Chemometric discrimination of the geographical origin of three Greek cultivars of olive oils by stable isotope ratio analysis / M. Tarapoulouzi [et al.] // *Foods*. 2021. Vol. 10, № 2. P. 336. <https://doi.org/10.3390/foods10020336>
9. Authenticity and typicity of traditional cheeses: A review on geographical origin authentication methods / M. Cardin [et al.] // *Foods*. 2022. Vol. 11, № 21. P. 3379. <https://doi.org/10.3390/foods11213379>
10. Characterization of beef coming from different European countries through stable isotope (H, C, N, and S) ratio analysis / L. Bontempo [et al.] // *Molecules*. 2023. Vol. 28, № 6. P. 2856. <https://doi.org/10.3390/molecules28062856>
11. Application of ^{13}C quantitative NMR spectroscopy to isotopic analyses for vanillin authentication source / C. Pironti [et al.] // *Foods*. 2021. Vol. 10, № 11. P. 2635. <https://doi.org/10.3390/foods10112635>
12. Measurement of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ of water and ethanol in wine by off-axis integrated cavity output spectroscopy and isotope ratio mass spectrometry / X. Wang [et al.] // *European Food Research and Technology*. 2021. Vol. 247. P. 1899–1912. <https://doi.org/10.1007/s00217-021-03758-2>
13. Determining sugar and molasses origin by non-exchangeable hydrogen stable isotope of ethanol and carbon isotope ratio mass spectrometry / M. Rojas-Rioseco [et al.] // *Food Frontiers*. 2024. № 5. P. 1709–1721. <https://doi.org/10.1002/fft2.418>
14. Исследование отношений изотопов углерода, кислорода и водорода этанола фруктовых вин / Л. А. Оганесянц [и др.] // *Техника и технология пищевых производств*. 2020. Т. 50, № 4. С. 717–725. <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2020-4-717-725>
15. Assessment of international reference materials for isotope-ratio analysis (IUPAC Technical Report) / W. A. Brand [et al.] // *Pure and Applied Chemistry*. 2014. Vol. 86, Iss. 3. P. 425–467. <https://doi.org/10.1515/pac-2013-1023>
16. Разработка эталонной установки для метрологического обеспечения измерений дельта значения отношения изотопов углерода и кислорода в выдыхаемом воздухе / Я. К. Чубченко [и др.] // *Эталоны. Стандартные образцы*. 2024. Т. 20, № 2. С. 5–22. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-2-5-22>
17. Botanical and geographical origin identification of industrial ethanol by stable isotope analyses of C, H, and O / K. Ishida-Fujii [et al.] // *Bioscience Biotechnology and Biochemistry*. 2005. Vol. 69, Iss. 11. P. 2193–2199. <https://doi.org/10.1271/bbb.69.2193>

REFERENCES

1. Arshad Z., Shin K. H., Hur J. Utilization and applications of stable isotope analysis for wastewater treatment systems: A review. *Environmental Research*. 2025;264(1):120347. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.120347>
2. Blokhin M. G., Arbuzov S. I., Chekryzhov I. Yu. Study of oxygen and hydrogen isotope ratios as indicators of tonsteines, weathering crusts and argillite kaolinite environmental conditions formation. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*. 2022;333(12):46–60. (In Russ.). <https://doi.org/10.18799/24131830/2022/12/3894>
3. Lu X., Bai J., Ye F., Wei G. Progress and prospect of rare earth elements stable isotope analysis techniques. *Journal of Earth Science*. 2024;35(6):2129–2132. <https://doi.org/10.1007/s12583-024-2022-8>
4. Khatun M. A., Yoshimura J., Yoshida M., Suzuki Y., Huque R., Kelly S. D. et al. Isotopic characteristics ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, and $\delta^{18}\text{O}$) of honey from Bangladesh retail markets: Investigating sugar manipulation, botanical and geographical authentication. *Food Chemistry*. 2024;435:137612. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.137612>
5. Kalashnikova D. A., Simonova G. V. Stable isotope ratios (H, C, O) of honey samples from different regions of Russia. *Journal of Analytical Chemistry*. 2022;77(12):1612–1620. <https://doi.org/10.1134/S1061934822120061>
6. Liu X., Zhao Y., Mu J., Zhang J., Zhang A. Determination of geographical origin of concentrated apple juice through analysis of stable isotopic and mineral elemental fingerprints: preliminary results. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2021;101(9):3795–3803. <https://doi.org/10.1002/jsfa.11012>
7. Wang X., Jansen H. G., Duin H., Meijer H. A. Measurement of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ of water and ethanol in wine by off-axis integrated cavity output spectroscopy and isotope ratio mass spectrometry. *European Food Research and Technology*. 2021;247(8):1899–1912. <https://doi.org/10.1007/s00217-021-03758-2>
8. Tarapoulouzi M., Skiada V., Agriopoulou S., Psomiadis D., Rébua C., Roussos S. et al. Chemometric discrimination of the geographical origin of three Greek cultivars of olive oils by stable isotope ratio analysis. *Foods*. 2021;10(2):336. <https://doi.org/10.3390/foods10020336>

9. Cardin M., Cardazzo B., Mounier J., Novelli E., Coton M., Coton E. Authenticity and typicity of traditional cheeses: A review on geographical origin authentication methods. *Foods*. 2022;11(21):3379. <https://doi.org/10.3390/foods11213379>
10. Bontempo L., Perini M., Pianezze S., Horacek M., Roßmann A., Kelly S. D. et al. Characterization of beef coming from different European countries through stable isotope (H, C, N, and S) ratio analysis. *Molecules*. 2023;28(6):2856. <https://doi.org/10.3390/molecules28062856>
11. Pironti C., Ricciardi M., Motta O., Camin F., Bontempo L., Proto A. Application of ^{13}C quantitative NMR spectroscopy to isotopic analyses for vanillin authentication source. *Foods*. 2021;10(11):2635. <https://doi.org/10.3390/foods10112635>
12. Wang X., Jansen H. G., Duin H., Meijer H. A. Measurement of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ of water and ethanol in wine by off-axis integrated cavity output spectroscopy and isotope ratio mass spectrometry. *European Food Research and Technology*. 2021;247:1899–1912. <https://doi.org/10.1007/s00217-021-03758-2>
13. Rojas-Rioseco M., Fakhar H. I., Smajlovic I., Smajlovic M., Grkavac S., Oztop M. H. et al. Determining sugar and molasses origin by non-exchangeable hydrogen stable isotope of ethanol and carbon isotope ratio mass spectrometry. *Food Frontiers*. 2024;5:1709–1721. <https://doi.org/10.1002/fft2.418>
14. Oganesyants L. A., Panasyuk A. L., Kuzmina E. I., Ganin M. Yu. Isotopes of carbon, oxygen, and hydrogen ethanol in fruit wines. *Food Processing: Techniques and Technology*. 2020;50(4):717–725. (In Russ.). <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2020-4-717-725>
15. Brand W. A., Coplen T. B., Vogl J., Rosner M., Prohaska T. Assessment of international reference materials for isotope-ratio analysis (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*. 2014;86(3):425–467. <https://doi.org/10.1515/pac-2013-1023>
16. Chubchenko I. K., Kolobova A. V., Larosh A. V., Afanasyev G. A. Development of a reference installation for metrological support of the delta value measurements of the ratio of carbon and oxygen isotopes in exhaled air. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2024;20(2):5–22. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-2-5-22>
17. Ishida-Fujii K., Goto Sh., Uemura R., Yamada K., Sato M., Yoshida N. Botanical and geographical origin identification of industrial ethanol by stable isotope analyses of C, H, and O. *Bioscience Biotechnology and Biochemistry*. 2005;69(11):2193–2199. <https://doi.org/10.1271/bbb.69.2193>

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Чубченко Ян Константинович – канд. техн. наук, руководитель лаборатории государственных эталонов и научных исследований в области измерений отношений изотопов ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» 190005, г. Санкт-Петербург, пр. Московский, 19
e-mail: ycc@b10.vniim.ru
<https://orcid.org/0000-0002-3408-5116>

Ларош Артем Вадимович – инженер лаборатории государственных эталонов и научных исследований в области измерений отношений изотопов ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» 190005, г. Санкт-Петербург, пр. Московский, 19
e-mail: larosh@b10.vniim.ru

Смирнов Андрей Владимирович – техник научно-исследовательского отдела государственных эталонов в области физико-химических измерений ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» 190005, г. Санкт-Петербург, пр. Московский, 19
e-mail: andrey.smirniy@b10.vniim.ru

Колобова Анна Викторовна – канд. техн. наук, руководитель научно-исследовательского отдела государственных эталонов в области физико-химических измерений ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» 190005, г. Санкт-Петербург, пр. Московский, 19
e-mail: akol@b10.vniim.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9030-446X>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Ian K. Chubchenko – Cand. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory of Measurement Standards and Scientific Research of Isotope Ratios, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology 19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russia
e-mail: ycc@b10.vniim.ru
<https://orcid.org/0000-0002-3408-5116>

Artem V. Larosh – Engineer of the Laboratory of Measurement Standards and Scientific Research of Isotope Ratios, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology 19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russia
e-mail: larosh@b10.vniim.ru

Andrei V. Smirnov – Technician of the Research Department of State Standards in the Field of Physical and Chemical Measurements, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology 19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russia
e-mail: andrey.smirniy@b10.vniim.ru

Anna V. Kolobova – Cand. Sci. (Eng.), Head of the Research Department of State Standards in the Field of Physical and Chemical Measurements, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology 19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russia
e-mail: akol@b10.vniim.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9030-446X>