

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Научная статья

УДК 54.027

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-3-129-144>



Методика измерений отношения изотопов углерода в ванилине методом CM–CRDS с расширенной неопределенностью менее 0,1 %

Я. К. Чубченко  

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева», г. Санкт-Петербург, Россия
ycc@b10.vniim.ru

Аннотация: Изотопный анализ является эффективным методом осуществления контроля качества и выявления фальсифицированной пищевой продукции. Традиционно применяемым в области изотопного анализа пищевой продукции и регламентированным в соответствующих нормативных документах методом является метод изотопной масс-спектрометрии с элементным анализатором (далее – EA-IRMS). В настоящий момент наибольший интерес в рамках изотопного анализа пищевой продукции представляет стремительно развивающийся и обладающий рядом достоинств метод измерений отношения изотопов углерода – метод спектроскопии внутрирезонаторного затухания с модулем сжигания (далее – CM–CRDS). Однако исследований метрологических характеристик метода CM–CRDS в рамках анализа изотопного состава ванилина не проводилось. Цель данного исследования состояла в разработке методики измерений отношения изотопов углерода в ванилине методом CM–CRDS с расширенной неопределенностью (при $k=2$) менее 0,1 %.

Разработка методики измерений проводилась в рамках подготовки к международным ключевым сличениям CCQM-K167 «Измерение отношения изотопов углерода в ванилине», организованным международной рабочей группой по измерениям отношения изотопов Консультативного Комитета по Количеству Вещества Международного Бюро Мер и Весов, проходившим с 2019 по 2022 гг. Экспериментальная часть исследований проводилась на эталонной установке, входящей в состав Государственного первичного эталона единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154-2019.

Расширенная неопределенность (при $k=2$) данной методики измерений отношения изотопов углерода в ванилине методом CM–CRDS составляет менее 0,1 %. Для достижения поставленной цели решены следующие задачи: определены факторы, формирующие бюджет неопределенности измерений, часть из которых устранена или минимизирована путем разработки порядка подготовки оборудования и проб, порядка выполнения и контроля точности измерений, порядка обработки результатов измерений.

Результаты международных сличений CCQM-K167 подтвердили возможность измерений отношения изотопов углерода в ванилине методом CM–CRDS по разработанной методике с расширенной неопределенностью (при $k=2$) 0,09 %, что соответствует наилучшим измерениям, выполняемым методом EA-IRMS.

Достигнутый результат обладает практической значимостью, потому что подтверждает возможность применения метода CM–CRDS для осуществления контроля качества и выявления фальсифицированного ванилина.

Дальнейшие исследования будут направлены на разработку методик измерений отношения изотопов углерода методом CM–CRDS в других веществах и материалах, анализируемых в пищевой промышленности, в том числе, для контроля качества и подтверждения безопасности соковой продукции по TP TC 023/2011 и алкогольной продукции по TP EAЭС 047/2018.

Ключевые слова: метрология, стабильные изотопы, изотопная масс-спектрометрия, изотопная инфракрасная спектроскопия, CRDS, CM-CRDS, EA-IRMS, ванилин, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $\delta^{13}\text{C}$, отношение изотопов, методика измерений

Ссылка при цитировании: Чубченко Я. К. Методика измерений отношения изотопов углерода в ванилине методом CM-CRDS с расширенной неопределенностью менее 0,1 % // Эталоны. Стандартные образцы. 2023. Т. 19, № 3. С. 129–144. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-3-129-144>

Статья поступила в редакцию 29.12.2023; одобрена после рецензирования 15.02.2023; принята к публикации 25.04.2023.

MODERN METHODS OF ANALYSIS OF SUBSTANCES AND MATERIALS

Research Article

The CM-CRDS Method for Measuring the Carbon Isotope Ratio in Vanillin With an Expanded Uncertainty of Less Than 0.1 %

Ian K. Chubchenko  

D. I. Mendeleev Institute for Metrology, St. Petersburg, Russia
 ycc@b10.vniim.ru

Abstract: Isotopic analysis is an efficient method for quality control and detection of counterfeit food products. The method of elemental analysis isotope ratio mass spectrometry (hereinafter referred to as EA-IRMS) is traditionally used in the field of isotopic analysis of food products and is regulated in the relevant regulatory documents. The method of combustion module-cavity ring-down spectroscopy (hereinafter referred to as CM-CRDS) is a rapidly developing method for measuring the carbon isotope ratio with a number of advantages; currently, this method is of most interest for the isotope analysis of food products. However, studies of the metrological characteristics of the CM-CRDS method as part of the analysis of the isotopic composition of vanillin have not been carried out. The purpose of the research was to develop a procedure for measuring the carbon isotope ratio in vanillin by the CM-CRDS method with an expanded uncertainty (at $k=2$) of less than 0.1 ‰. The development of the measurement procedure was carried out in preparation for the international key comparison CCQM-K167 «Carbon isotope delta measurements of vanillin» (2019–2022) organized by the international Working Group on Isotope Ratios of the Consultative Committee for Amount of Substance of the International Bureau of Weights and Measures. The experimental part of the research was carried out on a reference installation, which is part of the State primary standard of units of molar part, mass part and mass concentration of components in gas and gas condensate environs GET 154-2019.

The expanded uncertainty (at $k=2$) of this procedure for measuring the carbon isotope ratio in vanillin by the CM-CRDS method is less than 0.1 ‰. The following tasks were solved to achieve the set goal: the factors that form the measurement uncertainty budget were identified, some of which were eliminated or minimized by developing a procedure for preparing equipment and samples, a procedure for performing and controlling the measurement accuracy, and a procedure for processing measurement results.

The results of international comparisons CCQM-K167 confirmed the possibility of measuring the carbon isotope ratio in vanillin by the CM-CRDS method using the developed procedure with an expanded uncertainty (at $k=2$) of 0.09 ‰, which corresponds to the best measurements performed by the EA-IRMS method.

The achieved result is of practical importance, because it confirms the possibility of applying the CM-CRDS method for quality control and detection of counterfeit vanillin.

Further research will be aimed at developing procedures for measuring the carbon isotope ratio using the CM-CRDS method in other substances and materials analyzed in the food industry, including for quality control and safety confirmation of juice products according to TR CU023/2011 and alcoholic products according to TR EAEU047/2018.

Keywords: metrology, stable isotopes, isotope ratio mass spectrometry, isotope ratio infrared spectroscopy, isotopic reference materials, CRDS, CM-CRDS, EA-IRMS, vanillin, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $\delta^{13}\text{C}$, isotope ratio, measurement procedure

For citation: Chubchenko Ia. K. The CM-CRDS method for measuring the carbon isotope ratio in vanillin with an expanded uncertainty of less than 0.1 %. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2023;19(3):129–144. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-3-129-144>

The article was submitted 29.12.2023; approved after reviewing 15.02.2023; accepted for publication 25.04.2023.

Введение

Изотопный анализ является эффективным методом осуществления контроля качества и выявления фальсифицированной пищевой продукции. В России метод активно используется в пищевой промышленности для контроля качества и подтверждения безопасности пищевой продукции по ТР ТС 023/2011 и алкогольной продукции по ТР ЕАЭС 047/2018. Соответствующие методики измерений регламентированы в ГОСТ Р 55460–2013, ГОСТ Р 55518–2013, ГОСТ 32710–2014 и в Федеральном информационном фонде под рег. № ФР.1.31.2014.17273, ФР.1.31.2016.24753, ФР.1.31.2018.31997, ФР.1.31.2013.15529, ФР.1.31.2016.24962, ФР.1.31.2017.28360, ФР.1.31.2012.13424. В мировой практике метод используется для контроля качества такой пищевой продукции как мед [1–3], соки [4], детское питание, алкогольные напитки [5], оливковое масло [6], сыр [7], говядина [8], ванилин [9]. В частности, изотопный анализ позволяет отличить натуральный ванилин от синтетического [10].

Традиционно применяемым в области изотопного анализа пищевой продукции и регламентированным в соответствующих нормативных документах методом является метод изотопной масс-спектрометрии с элементным анализатором (далее – EA-IRMS) [11–12]. Расширенная неопределенность (при $k=2$) измерений отношения стабильных изотопов углерода $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в ванилине методом EA-IRMS составляет от 0,06‰ до 3,8‰ [13–17, 24].

Одним из стремительно развивающихся методов измерений отношения изотопов углерода в продуктах питания является метод спектроскопии внутрирезонаторного затухания с модулем сжигания (далее – CM-CRDS). Основными преимуществами данного метода являются простота эксплуатации оборудования, высокий уровень автоматизации процесса измерений, низкая стоимость оборудования и расходных материалов. В ряде

научных работ [18–21] показаны метрологические характеристики метода CM-CRDS в рамках анализа изотопного состава такой пищевой продукции, как мед, молоко, лимонный и кокосовый соки. Стандартная неопределенность измерений отношения изотопов углерода в меде методом CM-CRDS в работах [19, 22] составляла от 0,01 до 0,32‰, для лимонного сока в работе [18] – от 0,02 до 0,28‰. Данные о расширенной неопределенности (при $k=2$) измерений отношения стабильных изотопов углерода $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в ванилине методом CM-CRDS в научной литературе отсутствуют.

В работе [23] описаны пути минимизации нескольких факторов, формирующих бюджет неопределенности измерений любых веществ и материалов методом CM-CRDS. Упоминаются следующие факторы: влияние подаваемой концентрации CO_2 и влияние газа-разбавителя на показания CM-CRDS анализатора. Для минимизации этих факторов в работе [23] предлагается использовать поправочные коэффициенты, в то время как в данной методике массы проб подобраны таким образом, чтобы объемные доли диоксида углерода в газовых смесях, образующихся после сжигания анализируемого и стандартного образца и поступающих в анализатор, не отличались друг от друга, а в качестве газа-разбавителя использовался один и тот же газ. В работе [23] разработка методики измерений отношения изотопов углерода в ванилине методом CM-CRDS не проводилась.

Целью данного исследования являлась разработка методики измерений отношения изотопов углерода в ванилине методом CM-CRDS с расширенной неопределенностью (при $k=2$) менее 0,1‰. Указанное значение расширенной неопределенности выбрано исходя из анализа точности метода EA-IRMS.

В задачи исследования входило следующее: определить факторы, формирующие бюджет неопределенности

измерений отношения изотопов углерода в ванилине и по возможности их устранить или минимизировать, разработать методику измерений отношения изотопов углерода в ванилине методом CM-CRDS, подтвердить метрологические характеристики методики измерений в международных ключевых сличениях.

Настоящая методика может применяться для идентификации и определения фальсификации ванилина в области пищевой промышленности.

Материалы и методы

Разработку методики измерений проводили в рамках подготовки к международным ключевым сличениям CCQM-K167 «Измерение отношения изотопов углерода в ванилине», организованным международной рабочей группой по измерениям отношения изотопов Консультативного Комитета по Количеству Вещества Международного Бюро Мер и Весов, проходившим с 2019 по 2022 гг. В качестве анализируемого образца выступал образец натурального ванилина высокой чистоты, подготовленный научно-исследовательским центром метрологии Канады (NRC) в рамках международных сличений CCQM-K167.

Экспериментальную часть исследований проводили на эталонной установке, входящей в состав Государственного первичного эталона единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154-2019. Функциональная схема эталонной установки представлена на рис. 1. Основными элементами эталонной установки являлись: спектрометр внутривибрационного затухания (CRDS) Picarro G2131i (далее – анализатор) и модуль сжигания (CM) производства Picarro Inc (далее – модуль сжигания). Метод CM-CRDS заключается в мгновенном сгорании образца в окислительном реакторе модуля сжигания при добавлении кислорода в поток азота, очистки образовавшейся газовой смеси от примесей (NO_2 , SO_2 , H_2O , избыток кислорода) в модуле сжигания и анализа изотопного состава образовавшегося диоксида углерода спектрометром

внутрирезонаторного затухания. Внешний вид эталонной установки представлен на рис. 2.

В качестве газа-окислителя использовали кислород газообразный квалификации «ос.ч.» марки «5.0» (объемная доля кислорода не менее 99,999 %) по ТУ 2114-001-05798345-2007 Кислород жидкий и газообразный особой чистоты (далее – кислород). В качестве газа-носителя использовали азот газообразный (объемная доля азота не менее 99,999 %) (далее – азот). Прослеживаемость аттестованных значений $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ к единице величины «дельта значение отношения изотопов», воспроизводимой международной эталонной дельта шкалой отношения изотопов VPDB, обеспечена посредством применения стандартных образцов, утвержденных решением Международного Бюро Мер и Весов CIPM/104-26¹. Для градуировки эталонной установки использовались международные стандартные образцы (далее – СО): UME CRM 1312 (мед, аттестованное значение $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$: минус 24,095 ‰, суммарная стандартная неопределенность: 0,039)², IAEA-CH-3 (целлюлоза, аттестованное значение $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$: минус 27,724 ‰, суммарная стандартная неопределенность: 0,041)³, IAEA-600 (кофеин, аттестованное значение $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$: минус 27,771 ‰, суммарная стандартная неопределенность: 0,043)⁴, IAEA-CH-7 (полиэтилен, аттестованное значение $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$: минус 32,151 ‰, суммарная стандартная неопределенность: 0,050)⁵. Для контроля точности измерений использовали NBS22 (минеральное масло, аттестованное значение $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$:

¹ 104th meeting of the CIPM (Session I), 9 to 10 March 2015 // BIPM. URL: https://www.bipm.org/en/committees/ci/cipm/104_1-2015

² UME CRM 1312 Certificate of the Reference Material Honey (unadulterated) // UME TÜBITAK. URL: https://rm.ume.tubitak.gov.tr/sertifika/ume_crm_1312_certificate.pdf

³ IAEA-CH-3 Cellulose // IAEA. URL: <https://nucleus.iaea.org/sites/ReferenceMaterials/Pages/IAEA-CH-3.aspx>

⁴ IAEA-600 Caffeine // IAEA. URL: <https://nucleus.iaea.org/sites/ReferenceMaterials/Pages/IAEA-600.aspx>

⁵ IAEA-CH-7 Polyethylene // IAEA. URL: <https://nucleus.iaea.org/sites/ReferenceMaterials/Pages/IAEA-CH-7.aspx>

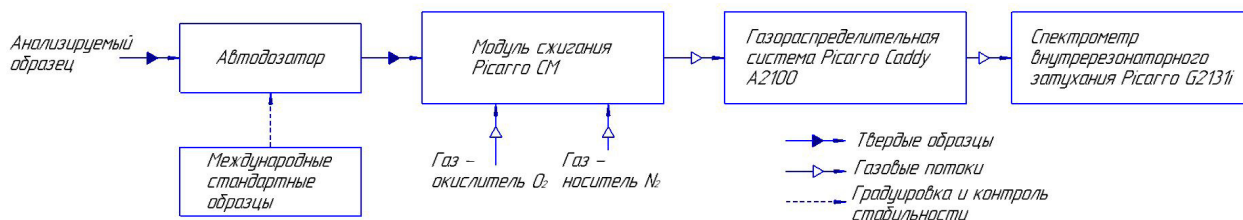


Рис. 1. Функциональная схема эталонной установки

Fig. 1 Functional block diagram of the reference installation

минус 30,03%, суммарная стандартная неопределенность: 0,04)⁶. Для взвешивания образцов использовали весы лабораторные электронные MB 210-A производства ЗАО «Сартогосм», г. С.-Петербург (далее – лабораторные весы).



Рис. 2. Внешний вид эталонной установки
Fig. 2 Appearance of the reference installation

Измерения по разработанной методике проводили в ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» в течение одного месяца в 2020 г. Финальный отчет международных сличений CCQM-K167, подтвердивший полученный результат, опубликован в Международной Базе Ключевых Сличений (Kcdb) в 2022 г.

Подготовка оборудования к выполнению измерений

Все используемое оборудование подготавливали к работе в соответствии с руководствами по эксплуатации. После этого проводили описанные ниже тесты для проверки исправности оборудования и достижения наилучших метрологических характеристик. Обоснование выполняемых тестов и факторы, формирующие бюджет неопределенности измерений, приведены в разделе «Результаты и обсуждения».

Перед началом работы на эталонной установке к модулю сжигания подключали азот и кислород, настраивали входное давление и проводили проверку на утечку газов в соответствии с руководством по эксплуатации на модуль сжигания, осуществляли стандартную настройку расхода азота и кислорода. Однако в процессе эксплуатации выяснилось, что установленный расход кислорода с течением времени менялся. Поэтому для

обеспечения эффективного окисления и лучшей воспроизводимости результатов измерений расход кислорода устанавливался заново перед каждой серией измерений (примерно раз в 5 часов). Модуль сжигания устанавливали в режим нагрева окислительного реактора в соответствии с руководством по эксплуатации. Время прогрева модуля сжигания составляло не менее 12 часов. Рабочие параметры модуля сжигания в программном обеспечении модуля сжигания: «Sample delay» – 18 секунд, «Sample stop» – 10 секунд, «Oxygen stop» – 50 секунд, «Run time» – 900 секунд. Выполнялась установка рабочих параметров обработки результатов измерений в программном обеспечении «Picarro Peak Integration Software»: «Pre-trigger time» – 10 секунд, «Post-trigger time» – 120 секунд, «Threshold ratio above baseline» – 2000%, «Sample run time» – 900 секунд.

В первом тесте измеряли фоновые значения диоксида углерода в азоте. Это было необходимо для того, чтобы минимизировать влияние диоксида углерода, содержащегося в азоте на показания анализатора. Для этого газораспределительную систему Picarro Caddy A2100 (см. рис. 1) переключали из положения «атмосферный воздух» в положение «модуль сжигания». Азот проходил через модуль сжигания (при этом окислительный реактор не нагревался) и поступал в анализатор. Тест считался пройденным успешно, если показания анализатора по компоненту $^{12}\text{CO}_2$ не превышали значения 0,1 млн⁻¹.

Во втором тесте измеряли фоновые значения диоксида углерода в азоте, проходящем через нагретый модуль сжигания. Это было необходимо для того, чтобы минимизировать влияние остаточного углерода, содержащегося в окислительном реакторе на показания анализатора. Для этого модуль сжигания устанавливался в режим нагрева окислительного реактора в соответствии с руководством по эксплуатации. Время прогрева модуля сжигания составляло не менее 12 часов. Остаточный углерод в окислительном реакторе в результате нагрева окислялся до диоксида углерода и, смешиваясь с азотом, поступал в анализатор. Тест считался пройденным успешно, если показания анализатора по компоненту $^{12}\text{CO}_2$ не превышали значения 0,2 млн⁻¹.

В третьем тесте измеряли фоновые значения диоксида углерода в холостой пробе. Это было необходимо для того, чтобы минимизировать влияние диоксида углерода, содержащегося в кислороде на показания анализатора. Для этого в автодозатор ничего не загружали и запускали процесс измерений, при котором в окислительный реактор попадала порция кислорода, которая окисляла оставшиеся органические загрязнения реактора. Тест считался пройденным успешно, если

⁶ NIST RM 8539 NBS22 oil (carbon and hydrogen isotopes in oil) // Merck. URL: <https://www.sigmaaldrich.com/RU/en/product/sial/nistrm8539>

показания анализатора по компоненту $^{12}\text{CO}_2$ не превышали значения $2,5 \text{ млн}^{-1}$.

В четвертом тесте измеряли фоновые значения диоксида углерода в оловянном тигле. Это было необходимо для того, чтобы минимизировать влияние остаточного углерода, содержащегося в оловянном тигле, на показания анализатора. Для этого в автодозатор загружали оловянный тигель, но не загружали пробу. Запускали процесс измерений, при котором в окислительный реактор попадала порция кислорода, которая окисляла оставшиеся органические загрязнения реактора и оловянного тигля. Тест считался пройденным успешно, если показания анализатора по компоненту $^{12}\text{CO}_2$ не превышали значения 25 млн^{-1} .

В пятом тесте проверяли линейность анализатора по концентрациям диоксида углерода. Это было необходимо для того, чтобы оценить и устранить влияние нелинейности анализатора на результат измерений. Для этого на анализатор через газораспределительную систему Picarro Caddy A2100 подавали газовые смеси различных концентраций, но одинакового изотопного состава диоксида углерода. Для получения смесей использовали генератор газовых смесей ГГС модификации ГГС-Р, рег. № в Федеральном информационном фонде 62151–15 (далее – генератор), газовую смесь диоксида углерода в азоте ГСО 10768–2016, баллон № 66902 (0,45099%) (далее – ГСО 10768–2016), азот. Линейность анализатора проверяли в диапазоне объемных долей диоксида углерода от 2000 до 4000 млн^{-1} . Тест считался пройденным успешно, если отклонения измеренных значений от линейной зависимости не превышали значения $0,1 \text{ млн}^{-1}$.

В шестом тесте проверяли стабильность анализатора. Это было необходимо для того, чтобы оценить и устранить влияние нестабильности анализатора на результат измерений. Для этого на анализатор через газораспределительную систему Picarro Caddy A2100 подавали 10 раз одну и ту же газовую смесь (0,2% CO_2/N_2), получаемую путем разбавления ГСО 10768–2016 азотом на генераторе. Тест считался пройденным успешно, если среднеквадратическое отклонение результатов (далее – СКО) не превышало значения 0,05%.

В седьмом тесте проверяли эффективность сгорания пробы при разных температурах в модуле сжигания. Это было необходимо для того, чтобы оценить и, при необходимости, устранить влияние неполного сгорания пробы на результат измерений. Для этого в автодозатор загружали шесть проб IAEA-600. Три из них сжигали при температуре 980°C , другие три – при 1100°C . Тест считался пройденным успешно, если разность

средних арифметических значений для разных температур не превышала значения 0,1%.

При невыполнении указанных выше условий тесты повторяли. При повторном невыполнении условий выясняли причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняли их.

Для проверки эффективности сгорания пробы в модуле сжигания в процессе измерений выполнялось два теста – седьмой и третий, причем третий тест проводился перед каждой серией измерений

Подготовка проб анализируемых и стандартных образцов

Пробы ванилина массой от 0,74 до 0,88 мг, отобранные из одного анализируемого образца, взвешивали в оловянных тиглях на лабораторных весах. Аналогичным образом поступали со стандартными образцами IAEA-600, IAEA-CH-3, IAEA-CH-7, UME CRM 1312, NBS22. Масса проб IAEA-600 составляла от 0,85 до 1,06 мг, IAEA-CH-3 – от 1,02 до 1,28 мг, IAEA-CH-7 – от 0,54 до 0,65 мг, UME CRM 1312 – от 1,32 до 2,31 мг, NBS22 – от 0,55 до 0,73 мг. Массы подобраны таким образом, чтобы объемные доли диоксида углерода в газовых смесях, образующихся после сжигания анализируемого и стандартного образца и поступающих в анализатор, не отличались больше, чем на 300 млн^{-1} и составляли от 2500 до 3500 млн^{-1} .

Оловянные тигли с пробами плотно заворачивали до сжатого состояния кубической формы, чтобы максимально устранить из тигля атмосферный воздух. Для одной серии измерений готовили две пробы каждого стандартного образца и одну – анализируемого образца ванилина.

Порядок выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории соблюдали следующие условия:

- температура воздуха от 22 до 25°C ;
- атмосферное давление от 99 до 103 кПа ;
- относительная влажность воздуха не более 60%.

Запакованные в оловянные тигли пробы помещали в автодозатор, который в автоматическом режиме подавал их в окислительный реактор модуля сжигания, нагретый до 980°C или 1100°C , в котором происходило их окисление до CO_2 , H_2O , NO_x , SO_x в потоке азота (расход 100 мл/мин) и кислорода (расход 30 мл/мин). Окислительный реактор представлял собой полую трубку из кварцевого термостойкого стекла, заполненную оксидом хрома, медной проволокой и посеребренным оксидом кобальта, разделенными между собой

прослойками из кварцевой ваты. Оксид хрома использовался для более эффективного окисления проб. Газовая смесь азота, кислорода и продуктов окисления (CO_2 , H_2O , NO_x , SO_x) проходила через медную проволоку для удаления NO_x и кислорода, затем через посеребренный оксид кобальта для удаления SO_x . Полученная газовая смесь CO_2 , H_2O и азота проходила через ловушку для удаления H_2O – стеклянную полую трубку, заполненную перхлоратом магния и кварцевой ватой, поступала в газораспределительную систему Picarro Caddy A2100, содержащую два расширительных объема в виде стальных цилиндров Swagelok (50 мл), и далее – в анализатор для измерений.

Каждая серия измерений, представленная в табл. 1, представляла из себя последовательность измерений следующих образцов: Холостая проба – Контрольный образец (ацетанилид Thermo Fisher Scientific) – Стандартный образец № 2 – Стандартный образец № 1 – Анализируемый образец – Стандартный образец № 2 – Стандартный образец № 1.

Обработка результатов измерений

Результат измерения отношения стабильных изотопов углерода в анализируемой пробе ванилина ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}\text{‰}$) вычисляли по следующей формуле:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = \frac{X_1^{\text{II}} - X_2^{\text{II}}}{X_1^{\text{II}} - X_2^{\text{II}}} (X_A^{\text{II}} - X_1^{\text{II}}) + X_1^{\text{II}}, \quad (1)$$

где X_1^{II} – значение отношения изотопов углерода, указанное в паспорте первого СО (из двух, указанных в разделе «Материалы и Методы»),

X_2^{II} – значение отношения изотопов углерода, указанное в паспорте второго СО (из двух, указанных в разделе «Материалы и Методы»),

X_A^{II} – измеренное значение отношения изотопов углерода в анализируемой пробе, получаемое путем внесения поправки, связанной с нелинейностью анализатора по концентрациям диоксида углерода (см. пятый тест в разделе «Подготовка оборудования к выполнению измерений»), в показание анализатора X_A :

$$X_A^{\text{II}} = X_A - 0,0002 \cdot (3000 - Y_A), \quad (2)$$

где X_A – показание анализатора при подаче анализируемой пробы,

Y_A – измеренное значение объемной доли диоксида углерода при подаче анализируемой пробы,

X_1^{II} – измеренное значение отношения изотопов углерода в первом СО, получаемое путем внесения поправки, связанных с дрейфом и нелинейностью анализатора по концентрациям диоксида углерода (см. пятый

тест в разделе «Подготовка оборудования к выполнению измерений»), в показание анализатора:

$$X_1^{\text{II}} = X_1^{\text{n}} + \frac{1}{3} (X_1^{\text{m}} - X_1^{\text{n}}) \quad (3)$$

$$X_1^{\text{n}} = X_{1\text{n}} - 0,0002 \cdot (3000 - Y_{1\text{n}}) \quad (4)$$

$$X_1^{\text{m}} = X_{1\text{m}} - 0,0002 \cdot (3000 - Y_{1\text{m}}), \quad (5)$$

где $X_{1\text{n}}$ – показание анализатора при подаче первого СО перед подачей анализируемой пробы,

$X_{1\text{m}}$ – показание анализатора при подаче первого СО после подачи анализируемой пробы,

$Y_{1\text{n}}$ – измеренное значение объемной доли диоксида углерода при подаче первого СО перед подачей анализируемой пробы,

$Y_{1\text{m}}$ – измеренное значение объемной доли диоксида углерода при подаче первого СО после подачи анализируемой пробы,

X_2^{II} – измеренное значение отношения изотопов углерода во втором СО, получаемое путем внесения поправок, связанных с дрейфом и нелинейностью анализатора по концентрациям диоксида углерода (см. пятый тест в разделе «Подготовка оборудования к выполнению измерений»), в показание анализатора:

$$X_2^{\text{II}} = X_2^{\text{n}} + \frac{2}{3} (X_2^{\text{m}} - X_2^{\text{n}}) \quad (6)$$

$$X_2^{\text{n}} = X_{2\text{n}} - 0,0002 \cdot (3000 - Y_{2\text{n}}) \quad (7)$$

$$X_2^{\text{m}} = X_{2\text{m}} - 0,0002 \cdot (3000 - Y_{2\text{m}}), \quad (8)$$

где $X_{2\text{n}}$ – показание анализатора при подаче второго СО перед подачей анализируемой пробы,

$X_{2\text{m}}$ – показание анализатора при подаче второго СО после подачи анализируемой пробы,

$Y_{2\text{n}}$ – измеренное значение объемной доли диоксида углерода при подаче второго СО перед подачей анализируемой пробы,

$Y_{2\text{m}}$ – измеренное значение объемной доли диоксида углерода при подаче второго СО после подачи анализируемой пробы.

Контроль точности измерений

Периодический контроль точности измерений проводили с использованием контрольного образца, в качестве которого был выбран международный стандартный образец NBS22.

Отклонение измеренного по данной методике значения отношения изотопов углерода в контрольном

образце $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}^{\text{изм}}$ от значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}^{\text{пасп}}$, указанного в паспорте, должно удовлетворять условию

$$|\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}^{\text{изм}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}^{\text{пасп}}| \quad (9)$$

При невыполнении условия (9) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условий выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

Результаты и обсуждения

Результаты измерений отношения изотопов углерода в ванилине по разработанной методике представлены в табл. 1.

Каждое измеренное значение отношения изотопов углерода $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в ванилине вычисляется по формуле (1).

Источники неопределенности измерений приведены на рис. 3. Факторы, формирующие бюджет неопределенности измерений, обозначены на схеме жирным и подчеркнутым текстом. Остальные факторы минимизированы или устранены.

Первый и второй тесты, описанные в разделе «Подготовка оборудования к выполнению измерений», позволили определить значение фактора «Фоновые значения диоксида углерода в газе-разбавителе и газе-окислителе». Третий тест позволил минимизировать фактор «Чистота кварцевого реактора». Четвертый тест позволил определить значение фактора «Фоновые значения диоксида углерода в оловянном тигле».

Для устранения фактора «Эффективность сгорания» проводили седьмой тест. Для устранения факторов «Расход газа-окислителя и газа-разбавителя» и «Расход

Таблица 1. Результаты измерений отношения изотопов углерода $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в ванилине

Table 1. Measurement results of the carbon isotope ratio $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ in vanillin

Номер пробы ванилина	Масса пробы ванилина, мг	Измеренное значение отношения изотопов углерода $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в ванилине, ‰	Применяемые стандартные образцы	Температура окислительного реактора, °C
1	0,760	-25,75	IAEA-600 и IAEA-CH-3	980
2	0,800	-25,80	IAEA-600 и IAEA-CH-3	980
3	0,800	-25,79	IAEA-600 и IAEA-CH-3	980
4	0,790	-25,78	IAEA-600 и IAEA-CH-3	980
5	0,880	-25,84	IAEA-600 и IAEA-CH-3	980
6	0,850	-25,85	IAEA-600 и IAEA-CH-3	980
7	0,850	-25,83	IAEA-600 и IAEA-CH-3	980
8	0,860	-25,87	IAEA-600 и IAEA-CH-3	980
9	0,860	-25,81	IAEA-600 и IAEA-CH-3	1100
10	0,870	-25,89	IAEA-600 и IAEA-CH-3	1100
11	0,870	-25,83	IAEA-600 и IAEA-CH-3	1100
12	0,850	-25,74	IAEA-CH-7 и UME CRM 1312	980
13	0,870	-25,86	IAEA-CH-7 и UME CRM 1312	980
14	0,870	-25,81	IAEA-600 и IAEA-CH-3	1100
15	0,840	-25,79	IAEA-600 и IAEA-CH-3	1100
16	0,860	-25,81	IAEA-600 и IAEA-CH-3	1100
17	0,740	-25,82	IAEA-600 и IAEA-CH-3	1100
18	0,750	-25,82	IAEA-600 и IAEA-CH-3	1100
19	0,740	-25,76	IAEA-600 и IAEA-CH-3	1100

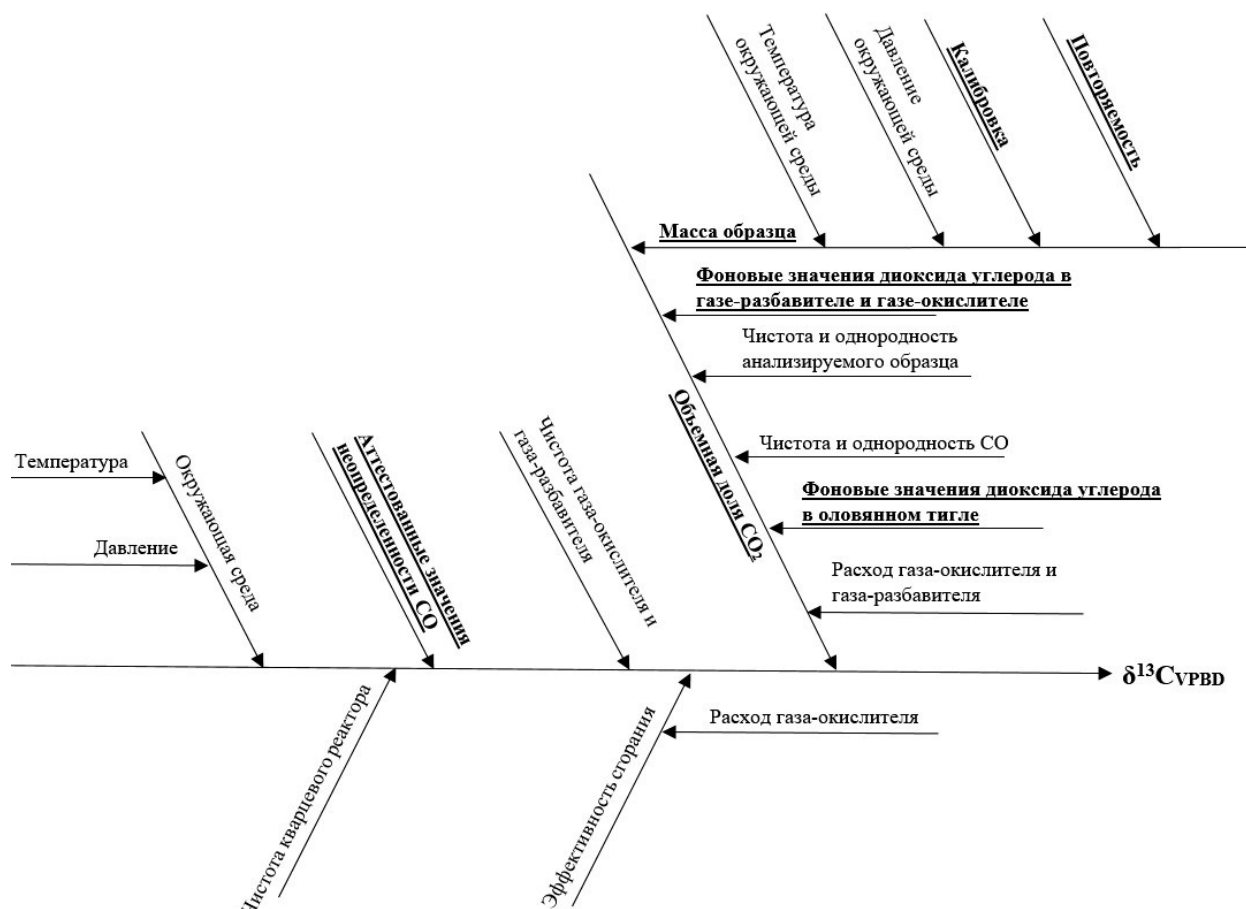


Рис. 3. Источники неопределенности измерений

Fig. 3 Sources of measurement uncertainty

газа-окислителя» осуществляли стандартную настройку расхода азота, а расход кислорода устанавливался заново перед каждой серией измерений.

Фактор «Окружающая среда» не вошел в бюджет неопределенности измерений, так как температура в измерительной ячейке анализатора в автоматическом режиме поддерживалась на уровне $45,55 \pm 0,01$ °C, давление – 18667 ± 20 Па, температура в помещении поддерживалась на уровне от 22 до 25 °C. Для устранения фактора «Чистота газа-окислителя и газа-разбавителя» проводился анализ чистоты газа-окислителя и газа-разбавителя на ГЭТ 154-2019, описанных в разделе «Материалы и методы». Факторы «Чистота и однородность анализируемого образца», «Чистота и однородность CO» не вошли в бюджет неопределенности измерений, так как высокая чистота и однородность обеспечены производителями образцов.

В источник неопределенности «Воспроизводимость измерений» вошли следующие факторы: «Калибровка», «Повторяемость».

Бюджет неопределенности измерений отношения изотопов углерода $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в ванилине представлен в таблице 2.

Основной вклад в бюджет неопределенности внесли аттестованные значения неопределенности применяемых стандартных образцов.

Линейность анализатора по концентрациям диоксида углерода, проверяемая в пятом тесте, не фигурирует в бюджете неопределенности, так как в результате измерений вносили поправки (4), (5), (7), (8), используя снятую в пятом тесте и показанную на рисунке 4 зависимость.

Нестабильность анализатора, проверяемая в шестом тесте, не фигурирует в бюджете неопределенности, так как в результате измерений вносили поправки на дрейф показаний, используя формулы (3), (6).

Разработанная методика использовалась для выполнения измерений отношения изотопов углерода $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в ванилине в рамках международных ключевых сличений CCQM-K167 [24]. Сравнение результатов

Таблица 2. Бюджет неопределенности измерений отношения изотопов углерода $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ в ванилине
Table 2 The uncertainty budget for measurements of the carbon isotope ratio $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ in vanillin

Тип неопределенности	Источник неопределенности	Значение, ‰
Тип А	Воспроизводимость измерений	0,01
Тип В	Аттестованные значения неопределенности стандартных образцов	0,04
	Фоновые значения диоксида углерода в оловянном тигле, газе-разбавителе и газе-окислителе	0,01
	Абсолютная суммарная стандартная неопределенность	0,045
Расширенная неопределенность (при $k=2$)		0,09

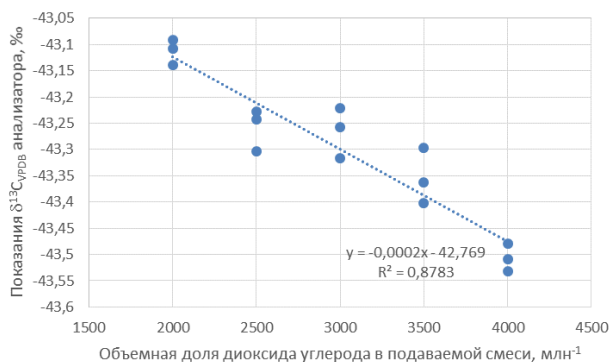


Рис. 4. Зависимость показаний анализатора $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ от объемной доли диоксида углерода

Fig. 4 Dependence of the analyzer readings $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ on the volume fraction of carbon dioxide

измерений по разработанной методике с результатами других участников представлено в таблице 3 и на рис. 5.

Измеренные участниками значения показаны в столбце $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$. Результат, полученный по разработанной нами методике, обозначен как «ВНИИМ». Суммарная стандартная неопределенность показана в столбце $u(x)$ и составила 0,04 ‰ для результата ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева». Значение расширенной неопределенности (при $k=2$) измерений $U(x)$ по разработанной методике составило 0,09 ‰. Значения DoE показывают отклонение результата измерений от опорного значения сличений. Расширенная неопределенность $U_{95}\text{DoE}$ была рассчитана организатором сличений с помощью Байесовского метода. Значения неопределенности измерений $u(x)$, $U(x)$, $U_{95}\text{DoE}$ по разработанной нами методике являются одними из наименьших среди участников сличений несмотря на то, что они использовали метод EA-IRMS, который традиционно считался более точным в сравнении с методом CM-CRDS.

Таблица 3. Результаты международных сличений CCQM-K167 «Измерение отношения изотопов углерода в ванилине» [24]

Table 3. Results of international comparisons CCQM-K167 «Carbon isotope delta measurements of vanillin» [24]

Наименование института	Страна	Метод	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$, ‰	$u(x)$, ‰	$U(x)$, ‰	DoE	$U_{95}\text{DoE}$
INMETRO	Бразилия	EA-IRMS	-25,96	0,056	0,11	-0,127	0,178
JSI	Словения	EA-IRMS	-25,87	0,06	0,11	-0,037	0,180
NRC	Канада	EA-IRMS	-25,86	0,03	0,06	-0,027	0,146
NMIA	Австралия	EA-IRMS	-25,833	0,041	0,083	0,000	0,156
UME	Турция	EA-IRMS	-25,82	0,08	0,16	0,013	0,170
NIM	Китай	EA-IRMS	-25,812	0,048	0,096	0,021	0,166
VNIIM	Россия	CM-CRDS	-25,81	0,04	0,09	0,023	0,154
LGC	Великобритания	EA-IRMS	-25,72	0,05	0,11	0,113	0,166

На рис. 5 представлены значения DoE для каждого участника сличений, которые показывают отклонение результата измерений от опорного значения. Для результата, полученного по разработанной нами методике, DoE составляет 0,023 ‰, что значительно меньше заявленной расширенной неопределенности 0,09 ‰. Это подтверждает высокую точность и правильность результата измерений, полученного по разработанной нами методике.

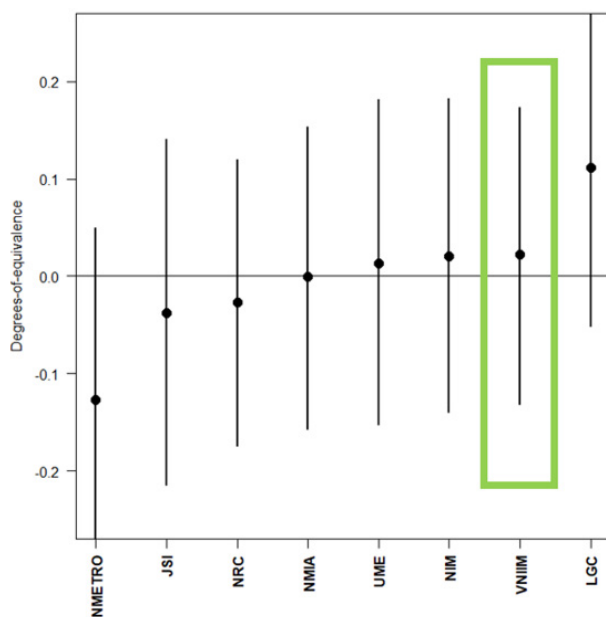


Рис. 5. Результаты международных сличений CCQM-K167 «Измерение отношения изотопов углерода в ванилине» [24]

Fig. 5 Results of international comparisons CCQM-K167 «Carbon isotope delta measurements of vanillin» [24]

Все участники сличений при подготовке оборудования к измерениям выполняли тест для проверки стабильности прибора, аналогичный пятому тесту (см. «Подготовка оборудования к выполнению измерений»). Все, кроме JSI, выполняли тест для оценки содержания примесей в газе-носителе, аналогичный первому тесту. Тест для проверки линейности прибора, аналогичный шестому, проводили JSI, LGC, NMIA, NRC. JCI и LGC выполняли тест по подстройке центра пика. LGC и NRC выполняли тест на герметичность системы EA-IRMS. NIM перед каждой серией измерений проводил следующие тесты: оценка чувствительности, проверка формы пика, повторяемость, анализ холостой пробы (аналогичный третьему тесту в разделе «Подготовка оборудования к выполнению измерений»).

Массы проб ванилина, подготавливаемых участниками сличений, находились в диапазоне от 0,069 до 0,88 мг.

Среднее значение массы пробы по участникам – 0,41 мг, что меньше среднего значения массы пробы по нашей методике – 0,81 мг.

Международные стандартные образцы, используемые участниками сличений, приведены в таблице 4. CO, используемые в рамках разработанной нами методики, – IAEA-CH-3, IAEA-600, IAEA-CH-7 – применяли еще три института – NIM, NMIA, NRC.

Положительный результат участия в международных ключевых сличениях позволил ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» первым в РФ получить строку калибровочных и измерительных возможностей СМС международной базы KCDB BIPM в области измерений отношения изотопов.

Сравнительный анализ полученных результатов в рамках международных сличений CCQM-K167 подтверждает правильность и заявленную неопределенность результатов измерений, полученных по разработанной нами методике.

Таким образом, поставленная в исследовании цель достигнута: разработана методика измерений отношения изотопов углерода в ванилине методом CM-CRDS с расширенной неопределенностью (при $k=2$) менее 0,1 ‰. Для достижения поставленной цели решены следующие задачи: определены факторы, формирующие бюджет неопределенности измерений, часть из которых устранена или минимизирована путем разработки порядка подготовки оборудования и проб, порядка выполнения и контроля точности измерений, порядка обработки результатов измерений.

Результаты международных сличений CCQM-K167 подтвердили возможность измерений отношения изотопов углерода в ванилине методом CM-CRDS по разработанной методике с расширенной неопределенностью (при $k=2$) 0,09 ‰, что соответствует наилучшим измерениям, выполняемым методом EA-IRMS.

Дальнейшие исследования будут направлены на разработку методик измерений отношения изотопов углерода методом CM-CRDS в других веществах и материалах.

Заключение

В ходе проведенного исследования разработана методика измерений отношения изотопов углерода в ванилине методом CM-CRDS с расширенной неопределенностью (при $k=2$) менее 0,1 ‰. Доказано, что метод CM-CRDS позволяет выполнять измерения отношения изотопов углерода в ванилине, сравнимые по точности с методом EA-IRMS.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи. Определены факторы, формирующие

Таблица 4. Стандартные образцы, используемые в рамках международных сличений CCQM-K167 «Измерение отношения изотопов углерода в ванилине» [24]

Table 4. Reference materials used in the framework of international comparisons CCQM-K167 «Carbon isotope delta measurements of vanillin» [24]

Наименование CO	JSI	VNIIM	NRC	LGC	UME	NMIA	INMETRO	NIM
LGC1712				+				
USGS66				+				
IAEA-CH-6			+	+	+	+		+
BCR-657								+
USGS65	+		+					
UME1312		+						
IAEA-CH-3		+						+
USGS40				+				+
IAEA-600		+	+					+
NBS22			+		+		+	+
IAEA-CH-7		+				+		+
USGS61			+					
USGS64	+			+				
LGC1711				+				

бюджет неопределенности измерений, часть из которых устранена или минимизирована. Разработана методика измерений, включающая, подготовку оборудования и проб, порядок выполнения и контроль точности измерений, обработку результатов измерений. Результаты международных сличений CCQM-K167 подтвердили метрологические характеристики методики измерений, в частности расширенную неопределенность (при $k=2$) 0,09%.

Полученные метрологические характеристики разработанной методики измерений соответствуют самым точным измерениям отношения изотопов углерода в ванилине методом EA-IRMS и в другой пищевой продукции (мед, молоко, лимонный и кокосовый соки) методом CM-CRDS.

Достигнутый результат обладает практической значимостью, потому что подтверждает возможность применения метода CM-CRDS для осуществления контроля качества и выявления фальсифицированного ванилина.

Прослеживаемость результатов измерений к единице величины «дельта значение отношения изотопов», воспроизводимой международной эталонной дельта

шкалой отношения изотопов, обеспечена посредством применения соответствующих международных стандартных образцов, что гарантирует признание результатов измерений на международном уровне.

Дальнейшие исследования будут направлены на разработку методик измерений отношения изотопов углерода методом CM-CRDS в других веществах и материалах, анализируемых в пищевой промышленности, в том числе, для контроля качества и подтверждения безопасности соковой продукции по ТР ТС 023/2011 и алкогольной продукции по ТР ЕАЭС 047/2018.

Благодарности: Все измерения проводились с использованием оборудования научно-исследовательского отдела государственных эталонов в области физико-химических измерений № 242 ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева». Автор благодарит сотрудников и руководителя отдела № 242, канд. техн. наук Анну Викторовну Колобову.

Acknowledgments: All measurements were carried out using the equipment of the Research Department of State Standards in the Field of Physical and Chemical

Measurements No. 242, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology. The author expresses his gratitude to the workers and Anna V. Kolobova, Cand. Sci. (Eng.), Head of the Research Department No. 242.

Конфликт интересов: Материал статьи подготовлен на основе доклада, представленного на V Международной научной конференции «Стандартные образцы в измерениях и технологиях» (Екатеринбург, 13–16 сентября 2022 г.); I Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых и специалистов «За нами будущее», (г. Санкт-Петербург, Россия, 8–10 июня 2022 г.), а также на основе доклада, представленного на Генеральной ассамблее EGU2020 (4–8 мая 2020 г.) [25]. Переводная версия статьи на английском языке

планируется к публикации в книге Sobina E. Et al. (eds.). Reference Materials in Measurement and Technology. RMMT 2022. Switzerland: Springer, Cham.

Conflict of interest: The material of the article was prepared on the basis of the report presented at the V International Scientific Conference «Reference Materials in Measurement and Technology» (Yekaterinburg, September 13–16, 2022); I All-Russian scientific-practical conference of young scientists and specialists «FUTURE IS FOR US», (St. Petersburg, Russia, June 8–10, 2022), as well as on the basis of the report presented at the EGU2020 General Assembly (May 4–8, 2020) [25]. A translated version of the article in English is planned for publication in the book Sobina E. Et al. (eds.). Reference Materials in Measurement and Technology. RMMT 2022 Switzerland: Springer, Cham.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. *Cienfuegos E., Casar I., Morales P.* Carbon isotopic composition of Mexican honey // *Journal of Apicultural Research*. 1997. Vol. 36, № 3–4. P. 169–179.
2. Lessons learned from inter-laboratory studies of carbon isotope analysis of honey / *P. J. H. Dunn* [et al.] // *Science & Justice*. 2019. Vol. 59, № 1. P. 9–19. <https://doi.org/10.1016/j.scijus.2018.08.003>
3. Multielement stable isotope ratios (H, C, N, S) of honey from different European regions / *A. Schellenberg* [et al.] // *Food chemistry*. 2010. Vol. 121, № 3. P. 770–777. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.12.082>
4. *Bricout J., Koziat J.* Control of the authenticity of orange juice by isotopic analysis // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1987. Vol. 35, № 5. P. 758–760. <https://doi.org/10.1021/jf00077a027>
5. Detecting the addition of sugar and water to wine / *N. Dordevic* [et al.] // *Australian Journal of Grape and Wine Research*. 2013. Vol. 19, № 3. P. 324–330. <https://doi.org/10.1111/ajgw.12043>
6. Application of stable isotope ratio analysis to the characterization of the geographical origin of olive oils / *F. Angerosa* [et al.] // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1999. Vol. 47, № 3. P. 1013–1017. <https://doi.org/10.1021/jf9809129>
7. Application of multielement stable isotope ratio analysis to the characterization of French, Italian, and Spanish cheeses / *F. Camin* [et al.] // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2004. Vol. 52, № 21. P. 6592–6601. <https://doi.org/10.1021/jf040062z>
8. Inferring the origin and dietary history of beef from C, N and S stable isotope ratio analysis / *O. Schmidt* [et al.] // *Food Chemistry*. 2005. Vol. 91, № 3. P. 545–549. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.08.036>
9. Comment on authenticity and traceability of vanilla flavors by analysis of stable isotopes of carbon and hydrogen / *M. Greule* [et al.] // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2015. Vol. 63, № 21. P. 5305–5306. <https://doi.org/10.1021/jf506172q>
10. *Hansen A. M. S., Fromberg A., Frandsen H. L.* Authenticity and traceability of vanilla flavors by analysis of stable isotopes of carbon and hydrogen // *Journal of agricultural and food chemistry*. 2014. Vol. 62, № 42. P. 10326–10331. <https://doi.org/10.1021/jf503055k>
11. Lessons learned from inter-laboratory studies of carbon isotope analysis of honey / *P. J. H. Dunn* [et al.] // *Science & justice: journal of the Forensic Science Society*. 2019. Vol. 59, № 1. P. 9–19. <https://doi.org/10.1016/j.scijus.2018.08.003>
12. *Chubchenko Y. K., Konopel'ko L. A.* Features of determining the isotope composition of carbon in gaseous, liquid, and solid media // *Measurement Techniques*. 2017. Vol. 60, № 6. P. 638–642. <https://doi.org/10.1007/s11018-017-1248-6>
13. Authentication of Indonesian coconut sugar using stable carbon isotopes / *K. M. Rogers* [et al.] // *Food Analytical Methods*. 2021. Vol. 14, № 6. P. 1250–1255. <https://doi.org/10.1007/s12161-021-01967-9>
14. *Hansen A. M. S., Fromberg A., Frandsen H. L.* Authenticity and traceability of vanilla flavors by analysis of stable isotopes of carbon and hydrogen // *Journal of agricultural and food chemistry*. 2014. Vol. 62, № 42. P. 10326–10331. <https://doi.org/10.1021/jf503055k>
15. *Bensaid F. F., Wietzerbin K., Martin G. J.* Authentication of natural vanilla flavorings: isotopic characterization using degradation of vanillin into guaiacol // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2002. Vol. 50, № 22. P. 6271–6275. <https://doi.org/10.1021/jf020316l>
16. *Bricout J., Fontes J. C., Merlivat L.* Detection of synthetic vanillin in vanilla extracts by isotopic analysis // *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*. 1974. Vol. 57, № 3. P. 713–715. <https://doi.org/10.1093/jaoac/57.3.713>
17. *Hoffman P. G., Salb M.* Isolation and stable isotope ratio analysis of vanillin // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1979. Vol. 27, № 2. P. 352–355. <https://doi.org/10.1021/jf60222a036>
18. Economically motivated adulteration of lemon juice: cavity ring down spectroscopy in comparison with isotope ratio mass spectrometry: round-robin study / *M. Mantha* [et al.] // *Journal of AOAC International*. 2019. Vol. 102, № 5. P. 1544–1551. <https://doi.org/10.5740/jaoacint.18-0401>

19. Direct comparison of cavity ring down spectrometry and isotope ratio mass spectrometry for detection of sugar adulteration in honey samples / *M. Mantha* [et al.] // *Journal of AOAC International*. 2018. Vol. 101, № 6. P. 1857–1863. <https://doi.org/10.5740/jaoacint.17-0491>
20. SRS-lidar for $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotops measurements environmental and food / *A. Grishkanich* [et al.] // *Sensors, Systems, and Next-Generation Satellites XXI*. 2017. Vol. 10423. P. 356–366. <https://doi.org/10.1117/12.2280016>
21. C and H stable isotope ratio analysis using solid-phase microextraction and gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry for vanillin authentication / *M. Perini* [et al.] // *Journal of Chromatography A*. 2019. Vol. 1595. P. 168–173. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.02.032>
22. Ghosh S., Lee D. G., Jung C. A comparative study on the two different methods IRMS and CRDS for estimation of $\delta^{13}\text{C}$ (‰) of honey samples // *Journal of Apiculture*. 2018. Vol. 33, № 2. P. 99–105. <https://doi.org/10.17519/apiculture.2018.06.33.2.99>
23. Problems of perfecting and metrological assurance of laser gas analyzers / *L. Konopelko* [et al.] // *International Conference Laser Optics*, St. Petersburg, 30 June 2014–04 July 2014. IEEE, 2014. P. 14545147. <https://doi.org/10.1109/LO.2014.6886390>
24. Final report on CCQM-K167: carbon isotope delta measurements of vanillin / *M. M. G. Chartrand* [et al.] // *Metrologia*. 2022. Vol. 59, № 1A. P. 08004. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/59/1A/08004>
25. *Chubchenko I., Konopelko L.* Concentration dependence and scale linearity of the carbon isotope ratio measurement systems based on CRDS // *EGU General Assembly Conference Abstracts*. 2020. P. 17571. <https://doi.org/10.5194/egusphere-egu2020-17571>

REFERENCES

1. Cienfuegos E., Casar I., Morales P. Carbon isotopic composition of Mexican honey. *Journal of Apicultural Research*. 1997;36(3–4):169–179.
2. Dunn P. J. H., Hill S., Cowen S., Goenaga-Infante H., Sargent M., Gören A. C. et al. Lessons learned from inter-laboratory studies of carbon isotope analysis of honey. *Science & Justice*. 2019;59(1):9–19. <https://doi.org/10.1016/j.scijus.2018.08.003>
3. Schellenberg A., Chmielus S., Schlicht C., Camin F., Perini M., L. Bontempo, Heinrich K. et al. Multielement stable isotope ratios (H, C, N, S) of honey from different European regions. *Food chemistry*. 2010;121(3):770–777. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.12.082>
4. Bricout J., Koziat J. Control of the authenticity of orange juice by isotopic analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1987;35(5):758–760. <https://doi.org/10.1021/jf00077a027>
5. Dordevic N., Camin F., Marianella R. M., Postma G. J., Buydens L. M. C., Wehrens R. Detecting the addition of sugar and water to wine. *Australian Journal of Grape and Wine Research*. 2013;19(3):324–330. <https://doi.org/10.1111/ajgw.12043>
6. Angerosa F., Bréas O., Contento S., Guillou C., Reniero F., Sada E. Application of stable isotope ratio analysis to the characterization of the geographical origin of olive oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1999;47(3):1013–1017. <https://doi.org/10.1021/jf9809129>
7. Camin F., Wietzerbin K., Cortes A. B., Haberhauer G., Lees M., Versini G. Application of multielement stable isotope ratio analysis to the characterization of French, Italian, and Spanish cheeses. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2004;52(21):6592–6601. <https://doi.org/10.1021/jf040062z>
8. Camin F., Wietzerbin K., Cortes A. B., Haberhauer G., Lees M., Versini G. Inferring the origin and dietary history of beef from C, N and S stable isotope ratio analysis. *Food Chemistry*. 2005;91 (3) 545–549. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.08.036>
9. Greule M., Mosandl A., Hamilton J. T. G., Keppler F. Comment on authenticity and traceability of vanilla flavors by analysis of stable isotopes of carbon and hydrogen. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2015;63(21):5305–5306. <https://doi.org/10.1021/jf506172q>
10. Hansen A. M. S., Fromberg A., Frandsen H. L. Authenticity and traceability of vanilla flavors by analysis of stable isotopes of carbon and hydrogen. *Journal of agricultural and food chemistry*. 2014;62(42):10326–10331. <https://doi.org/10.1021/jf503055k>
11. Dunn P. J. H., Hill S., Cowen S., Goenaga-Infante H., Sargent M., Gören A. C. et al. Lessons learned from inter-laboratory studies of carbon isotope analysis of honey. *Science & justice: journal of the Forensic Science Society*. 2019;59(1):9–19. <https://doi.org/10.1016/j.scijus.2018.08.003>
12. Chubchenko Y. K., Konopel'ko L. A. Features of determining the isotope composition of carbon in gaseous, liquid, and solid media. *Measurement Techniques*. 2017;60(6):638–642. <https://doi.org/10.1007/s11018-017-1248-6>
13. Rogers K. M., Phillips A., Fitzgerald J., Rogers P., Ferguson C., Cooper Ja. et al. Authentication of Indonesian coconut sugar using stable carbon isotopes. *Food Analytical Methods*. 2021;14(6):1250–1255. <https://doi.org/10.1007/s12161-021-01967-9>
14. Hansen A. M. S., Fromberg A., Frandsen H. L. Authenticity and traceability of vanilla flavors by analysis of stable isotopes of carbon and hydrogen. *Journal of agricultural and food chemistry*. 2014;62(42):10326–10331. <https://doi.org/10.1021/jf503055k>
15. Bensaid F. F., Wietzerbin K., Martin G. J. Authentication of natural vanilla flavorings: isotopic characterization using degradation of vanillin into guaiacol. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2002;50(22):6271–6275. <https://doi.org/10.1021/jf020316l>
16. Bricout J., Fontes J. C., Merlivat L. Detection of synthetic vanillin in vanilla extracts by isotopic analysis. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*. 1974;57(3):713–715. <https://doi.org/10.1093/jaoac/57.3.713>
17. Hoffman P. G., Salb M. Isolation and stable isotope ratio analysis of vanillin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1979;27(2):352–355. <https://doi.org/10.1021/jf60222a036>

18. Mantha M., Kubachka K. M., Urban J. R., Dasenbrock C. O., Chernyshev A., Mark W. A. et al. Economically motivated adulteration of lemon juice: cavity ring down spectroscopy in comparison with isotope ratio mass spectrometry: round-robin study. *Journal of AOAC International*. 2019;102(5):1544–1551. <https://doi.org/10.5740/jaoacint.18-0401>
19. Mantha M., Urban J. R., Mark W. A., Chernyshev A., Kubachka K. M. Direct comparison of cavity ring down spectrometry and isotope ratio mass spectrometry for detection of sugar adulteration in honey samples. *Journal of AOAC International*. 2018;101(6):1857–1863. <https://doi.org/10.5740/jaoacint.17-0491>
20. Grishkanich A., Chubchenko Y., Elizarov V., Zhevlakov A., Konopelko L. SRS-lidar for $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotopes measurements environmental and food. *Sensors, Systems, and Next-Generation Satellites XXI*. 2017;10423:356–366. <https://doi.org/10.1117/12.2280016>
21. Perini M., Pianezze S., Strojnik L., Camin F. C and H stable isotope ratio analysis using solid-phase microextraction and gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry for vanillin authentication. *Journal of Chromatography A*. 2019;1595:168–173. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.02.032>
22. Ghosh S., Lee D. G., Jung C. A comparative study on the two different methods IRMS and CRDS for estimation of $\delta^{13}\text{C}$ (‰) of honey samples. *Journal of Apiculture*. 2018;33(2):99–105. <https://doi.org/10.17519/apiculture.2018.06.33.2.99>
23. Konopelko L., Beloborodov V., Rumiantsev D., Chubchenko Y. Problems of perfecting and metrological assurance of laser gas analyzers. In: *International Conference Laser Optics*, St. Petersburg, 30 June 2014–04 July 2014. IEEE, 2014. P. 14545147. <https://doi.org/10.1109/LO.2014.6886390>
24. Chartrand M. M. G., Chubchenko I., Dunn P. J. H., Garrido B. C., Hai L., Liu F.-H. et al. Final report on CCQM-K167: carbon isotope delta measurements of vanillin. *Metrologia*. 2022;59(1A):08004. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/59/1A/08004>
25. Chubchenko I., Konopelko L. Concentration dependence and scale linearity of the carbon isotope ratio measurement systems based on CRDS. *EGU General Assembly Conference Abstracts*. 2020:17571. <https://doi.org/10.5194/egusphere-egu2020-17571>

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

CMC Quick search // The CIPM MRA database (KCDB) [сайт]. URL: <https://www.bipm.org/kcdb/cmc/quick-search?includedFilters=&excludedFilters=&page=0&keywords=VNIM+ isotope>

ГОСТ 32710–2014 Продукция алкогольная и сырье для ее производства. Идентификация. Метод определения отношения изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ спиртов и сахаров в винах и сулах = Alcoholic beverages and raw materials for its production. Identification. Method for determination of alcohols and sugars $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotopes ratio in wines and mashes. М.: Стандартинформ, 2014. 9 с.

ГОСТ 55518–2013 Продукция винодельческая. Определение состава растворенного диоксида углерода методом изотопного уравнивания = Wine products. Determination of composition of the dissolved carbon dioxide by the isotopic equilibration method. М.: Стандартинформ, 2019. 8 с.

ГОСТ 55460–2013 Продукция алкогольная. Метод определения отношения изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ диоксида углерода в игристых винах и напитках брожения = Alcoholic production. Identification. Method for determination the relation of isotopes $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ carbon dioxide in sparkling wines and fermentation drinks. М.: Стандартинформ, 2014. 8 с.

ГЭТ 154-2019 Государственный первичный эталон единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах / институт-хранитель ВНИИМ им. Д. И. Менделеева // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. 2022. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/12/items/1365155> (дата обращения: 03.11.2022).

ТР ТС 023/2011 Технический регламент Таможенного союза. Технический регламент на соковую продукцию из фруктов и овощей // электронный фонд нормативно-технической и нормативно-правовой информации Консорциума «Кодекс» [сайт]. URL: <https://docs.cntd.ru/document/902320562>

ТР ЕАЭС 047/2018 Технический регламент Евразийского экономического союза «О безопасности алкогольной продукции» // Электронный фонд нормативно-технической и нормативно-правовой информации Консорциума «Кодекс» [сайт]. URL: <https://docs.cntd.ru/document/551893590>

ФР.1.31.2012.13424 Методика измерений отношения изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ этанола в пиве и пивных напитках методом изотопной масс-спектрометрии // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16/items/282517> (дата обращения: 03.11.2022).

ФР.1.31.2013.15529 Методика устанавливает процедуру определения отношения изотопов $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ экзогенной и эндогенной воды в винах и сулах // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16/items/281364> (дата обращения: 03.11.2022).

ФР.1.31.2014.17273 Методика измерений отношения изотопов углерода $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в спиртных напитках виноградного происхождения методом изотопной масс-спектрометрии // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16/items/280000> (дата обращения: 03.11.2022).

ФР.1.31.2016.24753 Методика измерений отношения изотопов кислорода, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ экзогенной и эндогенной воды в винах и сулах методом изотопной масс-спектрометрии // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16/items/298716> (дата обращения: 03.11.2022).

ФР.1.31.2016.24962 Методика измерений отношений изотопов этанола в коньяках и коньячных дистиллятах методом изотопной масс-спектрометрии // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16/items/298746> (дата обращения: 03.11.2022).

ФР.1.31.2017.28360 Методика измерений отношений изотопов углерода, кислорода, водорода этанола для выявления присутствия синтетического спирта в алкогольной продукции, а также в спиртосодержащих пищевых ароматизаторах методом изотопной масс-спектрометрии // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16/items/299163> (дата обращения: 03.11.2022).

ФР.1.31.2018.31997 Методика измерений отношения изотопов кислорода $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ водной компоненты сидров и пуаре методом изотопной масс-спектрометрии // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16/items/495958> (дата обращения: 03.11.2022).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Чубченко Ян Константинович – канд. тех. наук, старший научный сотрудник научно-исследовательского отдела госэталонов в области физико-химических измерений, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
Россия, 190005, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19
e-mail: ycc@b10.vniim.ru
<https://orcid.org/0000-0002-3408-5116>

INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

Ian K. Chubchenko – Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Research Department of State Standards in the Field of Physical and Chemical Measurements, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology
19 Moskovskiy ave., St. Petersburg, 190005, Russia
e-mail: ycc@b10.vniim.ru
<https://orcid.org/0000-0002-3408-5116>