

## DEVELOPING RELAXATION IN AQUEOUS-ALCOHOLIC SYSTEMS UNDER ELECTROCHEMICAL ACTIVATION OF DRINKING WATER

O. Kuzmin

*National University of Food Technologies*

S. Sujkov

*L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry of NAS of Ukraine*

---

**Key words:**

*Aqueous-alcoholic mixture  
Vodka  
Electrochemical activation  
1H NMR spectroscopy  
Hydroxyl protons  
Relaxation*

---

**Article history:**

Received 13.09.2017  
Received in revised form 05.10.2017  
Accepted 24.10.2017

---

**Corresponding author:**

O. Kuzmin

**E-mail:**

kuzmin\_ovl@nuft.edu.ua

---

**ABSTRACT**

The aim of the publication is to study the mechanisms of the equilibrium state of aqueous-alcoholic mixtures at key stages of the creation of vodka using electrochemical activation of drinking water. We have experimentally established the dependence rate of developing thermodynamic equilibrium and its character of aqueous-alcoholic systems, through rational waveforms hydroxyl group protons of ethanol and water, to stabilize their positions. The study has proved that steady equilibrium is characterized by the presence of combined unitary signal EtOH+H<sub>2</sub>O in hydroxyl group ( $\Delta\delta = 0$  ppm). Unsteady equilibrium is characterized by the presence of two separate signals of EtOH and H<sub>2</sub>O in hydroxyl group. The following methods were used: <sup>1</sup>H NMR-spectroscopy; methods of evaluation of physicochemical characteristics of water, ethanol, aqueous-alcoholic mixtures, and vodkas.

---

DOI: 10.24263/2225-2924-2017-23-5-2-29

---

## ВСТАНОВЛЕННЯ РЕЛАКСАЦІЇ У ВОДНО-СПИРТОВИХ СИСТЕМАХ У ПРОЦЕСІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ АКТИВАЦІЇ ПИТНОЇ ВОДИ

О.В. Кузьмін

*Національний університет харчових технологій*

С.Ю. Суйков

*Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії імені Л.М. Литвиненка НАН України*

*У статті досліджено механізм встановлення рівноважного стану водно-спиртових сумішей на основних етапах створення горілки при використанні електрохімічної активації питної води. Експериментально доведена залежність швидкості і характеру встановлення термодинамічної рівноваги —*

релаксації водно-спиртових систем при стабілізації гідроксильної групи протонів етанолу та води. Методи:  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопія, методи оцінки фізико-хімічних показників.

**Ключові слова:** водно-спиртова суміш, горілка, електрохімічна активація,  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопія, гідроксильні протони, релаксація.

**Постановка проблеми.** На сьогодні  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопія є найбільш популярною серед спектроскопічних методів за рахунок своєї простоти та повноти інформації, що прискорює хімічні дослідження, особливо у харчовій промисловості.

З моменту отримання перших  $^1\text{H}$  ЯМР спектрів води й етанолу пройшло більше 60 років, але й сьогодні у багатьох дослідженнях [1—5] приводяться спектри води та етанолу. Але ці досить прості молекули мають велике різноманіття деталей, про які йдеться у [6—15].

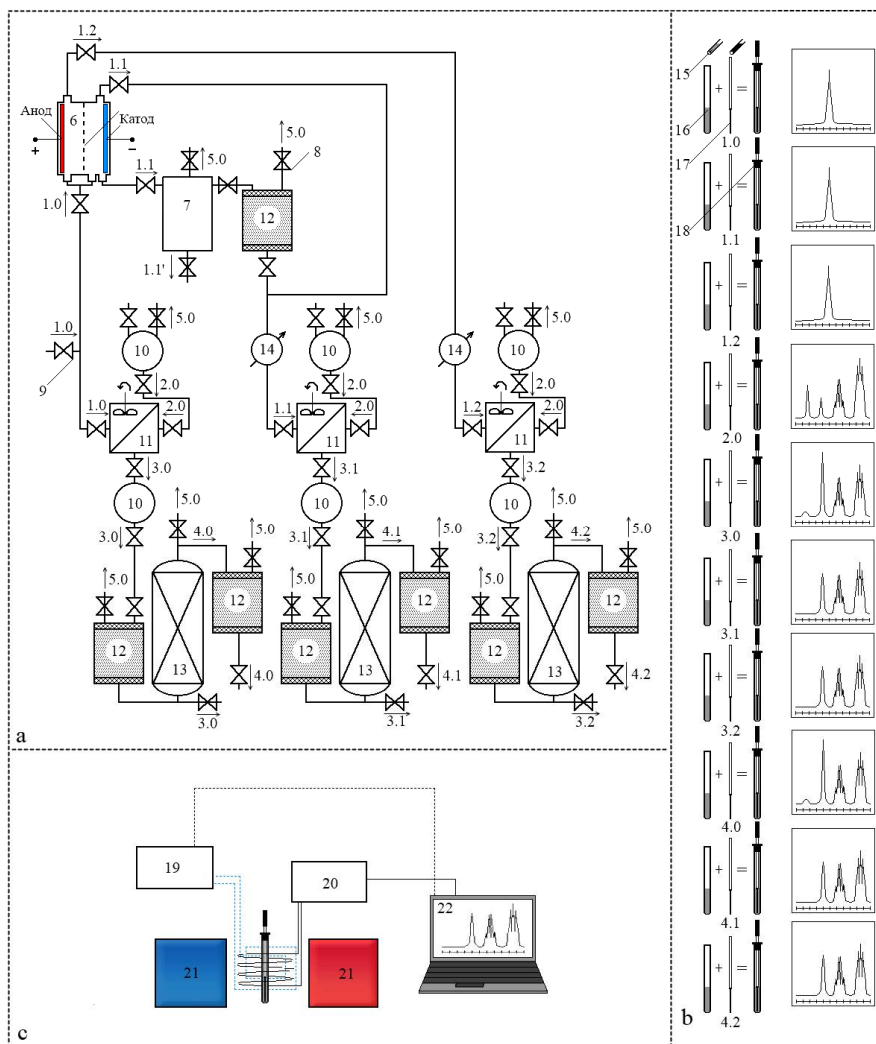
Зокрема  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопія є високочутливим засобом для дослідження рівноваги у розчинах. Оскільки одним з основних процесів, що забезпечують стабільні та прогнозовані характеристики горілчаних виробів, є встановлення рівноважного стану розчину спирту у воді, для визначення впливу способу попередньої підготовки води ми використали саме цей метод.

Розглянемо комплекс питань, пов'язаних з міжмолекулярним протонним обміном. Гідроксильний протон етанолу може обмінюватися з вільними іонами  $\text{H}^+$  в матриці, які генеруються привнесеною водою, або слідовими кількостями кислоти [7; 10—11]. Швидкість обміну пропорційна числу вільних іонів  $\text{H}^+$  [11], тому фактичне розташування центру сигналу залежить від наявності альтернативного обмінного місця (води), а також від різниці в хімічних зсувах протонів двох середовищ [9].

Проведення комплексу технічних рішень на основних етапах виробництва горілки з використанням електрохімічної активації (ЕХА) питної води дасть змогу вивчити механізм встановлення рівноважного стану водно-спиртових сумішей (ВСС) за рахунок стабілізації положення ОН-протонів етанолу та води, з використанням  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопії. Оскільки така інформація в літературі відсутня, **метою роботи** є дослідження механізму встановлення термодинамічної рівноваги — релаксації ВСС на основних етапах створення горілки при використанні ЕХА питної води у діафрагмовому електролізері для прогнозування якості кінцевого продукту.

**Матеріали і методи.** Для проведення досліджень використовували такі прилади, матеріали та сировину:

- дозатор (15); ампули 5 мм (400 МГц) із зразками (16); капіляри із дейтероацетоном (ДАЦ) (17); ампули із капіляром (18) (рис. 1b);
- вода питна (1.0); вода питна після ЕХА — католіт (1.1); аноліт (1.2);
- спирт етиловий ректифікований (СЕР) класу «Люкс» (2.0);
- ВСС на СЕР класу «Люкс» та воді питній (3.0); ВСС на католіті (3.1); ВСС на аноліті (3.2);
- ВСС (горілка) на СЕР та воді питній після обробки активним вугіллям (АВ) (4.0); ВСС на католіті після АВ (4.1); ВСС на аноліті після АВ (4.2).



**Рис. 1.** Схема проведення дослідження: а — принципова схема експериментального стенду; б — схема прободготовки для  $^1\text{H}$  ЯМР дослідження; в — блок-схема  $^1\text{H}$  ЯМР спектрометра; 1.0—5.0 — потоки (зразки); 6—14 — технологічне обладнання; 15—22 — лабораторне обладнання

Методи:  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопія; методи оцінки фізико-хімічних показників води, СЕР, ВСС та горілок.

Методика  $^1\text{H}$  ЯМР дослідження: за допомогою дозатора (15) в ампулу (16) задається досліджувані зразок. Необхідний для роботи системи LOCK'a — дейтерієвої стабілізації ЯМР спектрометра ДАЦ — зовнішній стандарт, який відокремлений від досліджуваної речовини, вноситься до ампули (16) в капілярі спеціальної форми (17); відповідно до методики запису  $^1\text{H}$  ЯМР спектрів записується спектр зразка в ДАЦ (18) та обробляється за допомогою програми Bruker TopSpin v2.6.

Апаратура. Для проведення  $^1\text{H}$  ЯМР дослідження використовували Фур'є ЯМР-спектрометр Bruker Avance II — 400 МГц (рис. 1с) (19—22).

На рис. 1а наведено принципову схему експериментального стенду із діафрагмовим електрохімічним реактором.

Вода питна (1.0) через відкритий кран (9) поступає на дві лінії — лінію підготовки води ЕХА та лінію приготування ВСС. На лінії підготовки ЕХА вода потрапляє до електрохімічного реактора (6), анодний і катодний простір якого розділений пористою діафрагмою. Надходження електронів у воду відбувається біля катоду, а видалення електронів із води — біля аноду, що призводить до утворення католіта (1.1) й аноліта (1.2).

У результаті електрохімічних реакцій у катодній камері утворюються важкорозчинні карбонати кальцію і магнію, а також гідроксиди важких металів і заліза. Для зливу та фільтрації концентрату католіту (1.1') є додаткова лінія з приймальною ємністю (7), пісочним фільтром (12) та повітряними кранами (8) — для видалення повітря (5.0).

Процес ЕХА супроводжується підвищенням температури води до  $T = 305\text{ K}$ , що для виготовлення ВСС є неприпустимим, тому потоки води (1.1, 1.2) додатково охолоджуються за допомогою чилера (14).

На лінії підготовки ВСС із напірних ємностей (10) до сортувальних ємностей (11) додається СЕР (2.0), а потім — вода (1.0—1.2), де вони перемішуються за допомогою швидкохідних пропелерних мішалок. У процесі перемішування відбувається стискування (контракція) загального об'єму ВСС із виділенням теплоти. Після перемішування за допомогою аналізатора щільності «Anton Paar DMA 4500» визначається міцність ВСС, при відхиленні від заданої, її коригують, повторно перемішують і проводять відбір проб (3.0—3.2).

Після перемішування ВСС потрапляє до напірних ємностей (10), після чого — фільтрується на пісочних фільтрах (12) та обробляється АВ в адсорберах (13). З метою звільнення від дрібних часток вугілля ВСС (горілку) знову фільтрують та проводять відбір проб (4.0—4.2).

**Результати і обговорення.** На рис. 2—11 зображено одномірні  $^1\text{H}$  ЯМР спектри протонів досліджуваних речовин, з урахуванням хімічних зсувів.

У дослідженнях використовували СЕР класу «Люкс» з об'ємною часткою етанолу — 96,37% та води — 3,63%, тому  $^1\text{H}$  ЯМР спектри ОН-протонів СЕР представлено двома роздільними сигналами етанолу EtOH та води  $\text{H}_2\text{O}$  (рис. 2). Компонента EtOH — симетричний синглет з розширеною основою і вершиною правильної форми з хімічним зсувом  $\delta_{\text{EtOH}} = 5,65$  м. ч. Компонента  $\text{H}_2\text{O}$  — синглет із  $\delta_{\text{H}_2\text{O}} = 4,85$  м. ч. Різниця в хімічних зсувах між EtOH і  $\text{H}_2\text{O}$  складає 0,80 м. ч. (320 Гц).

У  $^1\text{H}$  ЯМР спектрі води питної (рис. 3) є єдиний сигнал у вигляді синглету з розширеною основою і вершиною неправильної форми при  $\delta_{\text{H}_2\text{O}} = 4,60$  м. ч.  $^1\text{H}$  ЯМР спектри води питної після ЕХА: аноліт — синглет із  $\delta_{\text{H}_2\text{O}} = (4,19; 4,18)$  м. ч. (рис. 4); католіт — синглет із  $\delta_{\text{H}_2\text{O}} = (4,50; 4,48)$  м. ч. (рис. 5). Стосовно питної води аноліт має зміщення у «сильне поле» на  $\Delta\delta = 0,415$  м. ч. ( $\Delta f = 166$  Гц), католіт має зміщення гідроксильного протона в «сильне поле» на середню величину  $\Delta\delta = 0,110$  м. ч. ( $\Delta f = 44$  Гц).

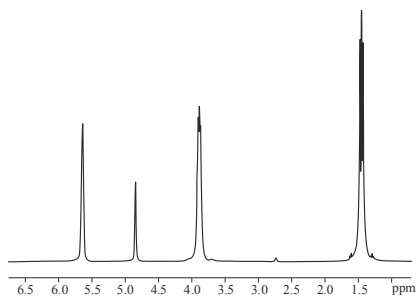


Рис. 2.  $^1\text{H}$  ЯМР спектри протонів СЕР

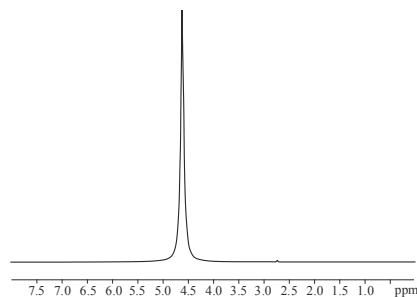


Рис. 3.  $^1\text{H}$  ЯМР спектри протонів води питної

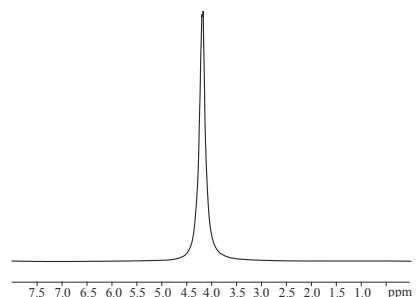


Рис. 4.  $^1\text{H}$  ЯМР спектри протонів води питної після ЕХА (аноліт)

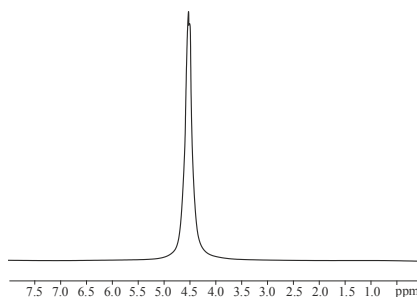


Рис. 5.  $^1\text{H}$  ЯМР спектри протонів води питної після ЕХА (католіт)

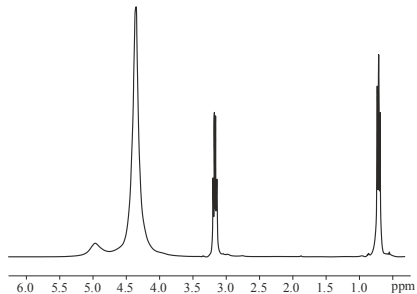


Рис. 6.  $^1\text{H}$  ЯМР спектри протонів ВСС на СЕР та воді питній

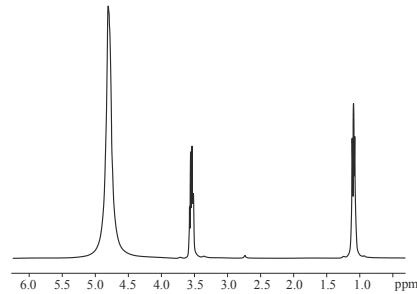


Рис. 7.  $^1\text{H}$  ЯМР спектри протонів ВСС на СЕР та воді питній після ЕХА (аноліт)

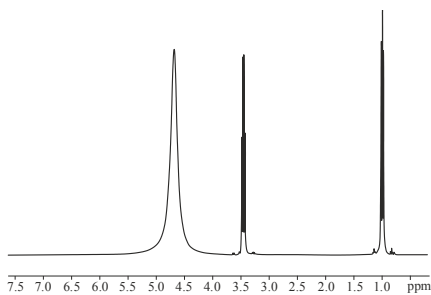


Рис. 8.  $^1\text{H}$  ЯМР спектри протонів ВСС на СЕР і воді питній після ЕХА (католіт)

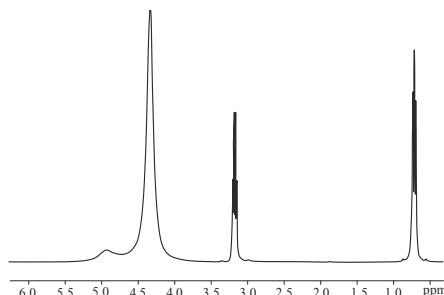


Рис. 9.  $^1\text{H}$  ЯМР спектри протонів ВСС після обробки АВ на СЕРі воді питній

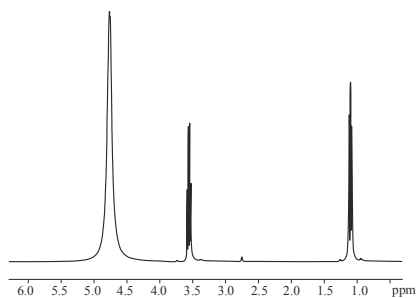


Рис. 10.  $^1\text{H}$  ЯМР спектри протонів ВСС після обробки АВ на СЕР і воді питній після ЕХА (аноліт)

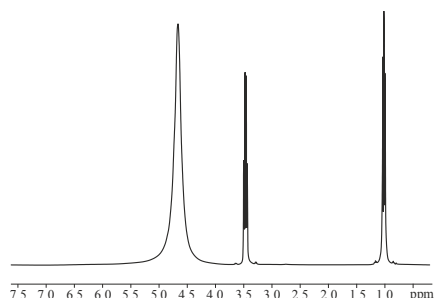


Рис. 11.  $^1\text{H}$  ЯМР спектри протонів ВСС після обробки АВ на СЕР і воді питній після ЕХА (католіт)

При виробництві горілок із СЕР класу «Люкс» вода підготовлена повинна відповідати вимогами СОУ 15.9-37-237:2005 «Вода підготовлена для лікеро-горілчаного виробництва. Технічні умови». Вода, яка є предметом дослідження, загалом не задовольняє вимоги горілчаного виробництва за фізико-хімічними показниками і потребує подальшої підготовки. Наші дослідження були направлені на з'ясування внутрішніх аспектів встановлення рівноваги ВСС при використанні ЕХА та визначення перспективності її використання як одного з попередніх етапів водопідготовки.

На рис. 12 представлено залежність водневого показника (рівня рН) від окисно-відновного показника (ОВП) для води, ВСС, ВСС після АВ без обробки та після ЕХА. При цьому можна спостерігати три області зразків:  $a_0$  — без обробки (1.0 — вода питна; 3.0 — ВСС на воді питній; 4.0 — ВСС на воді питній після обробки АВ);  $a_1$  — зразки на католіті;  $a_2$  — зразки на аноліті.

Встановлено, що зразки аноліту і католіту характеризуються різкими змінами рівня рН і ОВП відносно первинних значень: при анодній ЕХА водневий показник набуває більш кислотну реакцію (рН = 2,40); ОВП — збільшений до позитивних (окислювальних) значень (ОВП = +427 мВ); при катодній — рівень рН = 9,84 набуває більш лужну реакцію; ОВП — зменшений до негативних (відновних) значень (ОВП = -182,5). Таким чином, електрохімічні реакції, які відбуваються в анодній та катодній камерах діафрагмового електролізера, призводять до зміни усієї системи міжмолекулярних взаємодій, при цьому різні зарядові стани молекул в аноліті та католіті призводять до відмінностей в електронному розподілі, що позначається на значеннях хімічних зсувів ОН-протонів.

У процесі змішування СЕР класу «Люкс» (рис. 2) з водою питною (рис. 3) утворюється ВСС (рис. 6),  $^1\text{H}$  ЯМР спектри якої представлено двома сигналами гідроксильних протонів  $\text{EtOH}$  та  $\text{H}_2\text{O}$ . Компонента  $\text{EtOH}$  зображена у вигляді опуклості, яка знаходиться у «слабшому полі» з  $\delta_{\text{EtOH}} = 4,96$  м. ч., компонента  $\text{H}_2\text{O}$  представлена у вигляді симетричного синглету із  $\delta_{\text{H}_2\text{O}} = 4,36$  м. ч. Різниця в хімічних зсувах між  $\text{EtOH}$  і  $\text{H}_2\text{O}$  складає  $\Delta\delta = 0,60$  м. ч. ( $\Delta f = 240$  Гц).

При створенні ВСС (рис. 7) на СЕР класу «Люкс» (рис. 2) з анолітом (рис. 4) протонні спектри характеризуються сумарним синглетом  $\text{EtOH} + \text{H}_2\text{O}$  з  $\delta_{\text{EtOH} + \text{H}_2\text{O}} = (4,82; 4,81; 4,80)$  м. ч. Форма сигналу  $\text{EtOH} + \text{H}_2\text{O}$  — викривлена гаусова, з

розширеною основою і певною асиметрією вершини, яка має один головний високопольний пік та два додаткових низькопольних піки. При створенні ВСС (рис. 8) на СЕР класу «Люкс» (рис. 2) з католітом (рис. 5) протонні спектри представлені одним сумарним синглетом — EtOH+H<sub>2</sub>O з розширеною основою і вершиною правильної форми та  $\delta_{\text{EtOH+H}_2\text{O}} = 4,69$  м. ч.

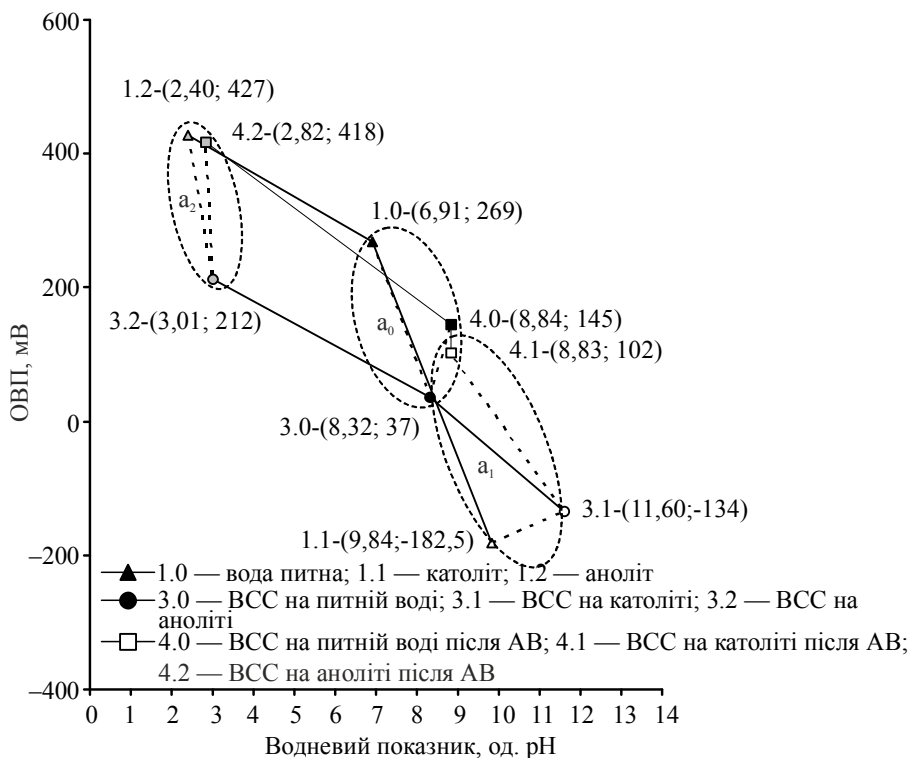


Рис. 12. Залежність водневого показника від ОВП:  $a_0$  — область зразків без обробки;  $a_1$  — область зразків після ЕХА (католіт);  $a_2$  — область зразків після ЕХА (аноліт)

Таким чином, отримана ВСС на питній воді з рівнем рН = 6,91 і СЕР класу «Люкс» має рівень рН = 8,32, що відповідає зниженій концентрації іонів гідроксонію  $\text{H}_3\text{O}^+$  відносно іонів гідроксиду  $\text{OH}^-$ . При постійній концентрації спирту у ВСС (об'ємна частка етанолу — 39,94 %) і термостатуванні системи при <sup>1</sup>H-ЯМР дослідженнях ( $T = 296,5$  К), швидкість обміну EtOH знаходиться у проміжній області з можливістю роздільного спостереження сигналів.

За рахунок ЕХА при створенні ВСС на аноліті з рівнем рН = 2,40 і СЕР класу «Люкс» отримана ВСС має рівень рН = 3,01, що характеризує кисле середовище. ВСС на католіті з рівнем рН=9,84 має сильно лугове середовище (рН = 11,60). Ці полярні співвідношення концентрацій  $\text{H}_3\text{O}^+$  до  $\text{OH}^-$  для аноліту та католіту призводять до перебудови структури в системі спирт/вода, тому протонний обмін прискорюється і спостерігається тільки один загальний сигнал рухливих протонів EtOH+H<sub>2</sub>O несиметричної форми. При цьому

ЕХА води інтенсифікує окислювально-відновні реакції при створенні ВСС, за рахунок збільшення МК альдегідів та естерів. Альдегіди представлені ацетальдегідом, який утворюється за рахунок окислення етанолу киснем. Естери представлені етилацетатом, за рахунок окислення киснем частини ацетальдегіду до оцтової кислоти та взаємодією частини оцтової кислоти з етанолом до утворення етилацетату.

Після обробки АВ ВСС на воді питній (рис. 9), отримана горілка характеризується двома сигналами гідроксильних протонів EtOH та H<sub>2</sub>O. Компонента EtOH представлена у вигляді опуклості, яка знаходиться у «слабкішому полі» із  $\delta_{\text{EtOH}} = 4,93$  м. ч., компонента H<sub>2</sub>O представлена у вигляді симетричного синглету з  $\delta_{\text{H}_2\text{O}} = 4,33$  м. ч. Різниця у хімічних зсувах між EtOH і H<sub>2</sub>O складає  $\Delta\delta = 0,60$  м. ч. ( $\Delta f = 240$  Гц). В процесі обробки АВ ВСС на аноліті (рис. 10), компонента характеризується одним сумарним піком — EtOH+H<sub>2</sub>O, представленим у вигляді симетричного синглету з  $\delta_{\text{EtOH+H}_2\text{O}} = (4,77; 4,76)$  м. ч.

Форма сумарного сигналу — викривлена гаусова з розширеною основою і вершиною, яка має один головний високопольний та додатковий низькопольний піки. В процесі обробки АВ ВСС на католіті (рис. 11), <sup>1</sup>H ЯМР спектри ОН-групи характеризуються одним сумарним піком — EtOH+H<sub>2</sub>O, представленим у вигляді симетричного синглету з хімічним зсувом  $\delta_{\text{EtOH+H}_2\text{O}} = 4,67$  м. ч.

Горілка, приготовлена на СЕР класу «Люкс», повинна відповідати таким показникам: МК альдегідів у перерахунку на оцтовий альдегід — не більше 4 мг/дм<sup>3</sup>; МК сивушного масла у перерахунку на суміш пропилового, ізобутилового та ізоамілового спиртів — не більше 4 мг/дм<sup>3</sup>; МК естерів у перерахунку на оцтово-етиловий естер — не більше 5 мг/дм<sup>3</sup>; об'ємна частка метилового спирту — не більше 0,01%; лужність — від 0,5 до 3,5 см<sup>3</sup>. Хоча вода питна та вода питна після ЕХА не відповідають вимогам нормативної документації (СОУ 15.9-37-237:2005), горілка, створена на цій воді, відповідає вимогам ДСТУ 4256:2003, окрім лужності для горілки на аноліті. При цьому є суттєві зміни рівня рН та ОВП у ВСС на католіті після обробки АВ та подальшого витримування. За первинного рН = 11,60 для ВСС, після обробки АВ ВСС на католіті рівень рН = 8,83, при цьому первинне ОВП = -134 мВ, після обробки АВ ВСС на католіті ОВП = +102 мВ.

Можна стверджувати, що обробка АВ ВСС на воді ЕХА та подальше витримування горілки перед розливом ( $\tau = 24 \cdot 60^2$  с) призводять до релаксації ВСС, за рахунок якої відбувається повернення значень рН і ОВП до нових рівноважних значень, які у даному випадку є «маркерами» стабілізації, за одночасної стабілізації стану гідроксильних груп етанолу та води й усереднення сигналів.

За зовнішнім виглядом усі три зразки після фільтрації та обробки ВСС АВ — рідини безбарвні та без осаду. За рахунок того, що термін придатності горілок складає 24 місяці, нами були проведено додаткові дослідження зразків на їх стабільність у процесі зберігання. Так, при оптимальних умовах зберігання впродовж двох місяців сталися зміни у зовнішньому вигляді: горілка на питній воді — безбарвна рідина з великою кількістю жовтуватого, скоагульо-



ваного осаду; горілка на аноліті — безбарвна рідина з великою кількістю сіруватого, скоагульованого осаду; горілка на католіті — безбарвна рідина з невеликою кількістю білого осаду. Тобто в процесі зберігання горілок проявилися всі невідповідності, які були пов'язані з водою питною та водою питною після ЕХА вже на етапі створення ВСС.

### **Висновки**

На підставі проведеного дослідження встановлена принципова відмінність поведінки ВСС та горілок, які приготовлені на воді питній, та воді, що пройшла обробку ЕХА. Система з несталою рівновагою характерна для ВСС із СЕР класу «Люкс» і питної води.

Система спирт/вода зі сталою рівновагою та високою мірою узагальнення протонів, а також характерними для неї швидкостями обміну, характерна для ВСС із СЕР класу «Люкс» і води питної, яка пройшла ЕХА у діафрагмовому електролізері. Таким чином, дослідження підтвердило можливість і доцільність використання  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопії для поточного контролю технологічного процесу створення ВСС з водою, що була піддана ЕХА. Показано, що цей метод є ефективним засобом встановлення повноти урівноваження системи спирт/вода за наявності типових для технологічних ВСС додаткових компонентів розчинів. Показана ефективність використання ЕХА для вирішення завдань водопідготовки у виробництві горілчаних виробів.

### **Література**

1. *Albert K.* On-line LC-NMR and related techniques / Klaus Albert. — Chichester, John Wiley & Sons Ltd, 2002. — 290 p.
2. *Methods for structure elucidation by high-resolution NMR. Application to organic molecules of moderate molecular weight* / [edited by Gy. Batta, K.E. Köver, Cs. Szantaz, Jr.]. — Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, Shannon, Singapore, Tokyo: Elsevier, 1997. — 357 p. (Analytical spectroscopy library — volume 8).
3. *Holzgrabe U.* NMR spectroscopy in pharmaceutical analysis / U. Holzgrabe, I. Wawer, B. Diehl / [edited by B. Diehl]. — Amsterdam, Oxford: Elsevier, 2008. — 501 p.
4. *Meusinger R.* NMR-Spektren richtig ausgewertet : 100 Übungen für Studium und Beruf / Reinhard Meusinger. — Heidelberg, Dordrecht, London, New York: Springer, 2010. — 191 p.
5. *Signal treatment and signal analysis in NMR* / [edited by D.N. Rutledge]. — Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, Shannon, Tokyo: Elsevier, 1996. — 548 p. (Data handling in science and technology — volume 18).
6. *Becker E.D.* The development of NMR / Edwin D. Becker, Cherie L. Fisk, C.L. Khetrapal // *Encyclopedia of nuclear magnetic resonance* : 9 volume set / [editors in chief] D.M. Grant, R.K. Harris. — Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2002. — 6490 p. — V. 1 — P. 1—154.
7. *Becker E.D.* Hydrogen bonding / Edwin D. Becker // *Encyclopedia of nuclear magnetic resonance* : 9 volume set / [editors in chief] D.M. Grant, R.K. Harris. — Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2002. — 6490 p. — V. 4. — P. 2409—2414.
8. *NMR quantum information processing* / [Oliveira I.S., Bonagamba T.J., Sarthour R.S. and other]. — Amsterdam, Oxford: Elsevier, 2007. — 250 p.
9. *Richards S.A.* Essential practical NMR for organic chemistry / S.A. Richards, J.C. Hollerton. — Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2011. — 216 p.
10. *Abraham R.J.* Modelling  $^1\text{H}$  NMR spectra of organic compounds : Theory, applications and NMR prediction software / Raymond J. Abraham, Mehdi Mobli. — Wiltshire: John Wiley & Sons Ltd, 2008. — 380 p.

11. *Arnold J.T.* Early perceptions in nuclear magnetic resonance (NMR) // Encyclopedia of nuclear magnetic resonance : 9 volume set / [editors in chief] D.M. Grant, R.K. Harris. — Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2002. — 6490 p. — V. 1 — P. 192—198.

12. *Kuzmin O.* Effects of the water desalting by reverse osmosis on the process of formation of water—alcohol mixtures. <sup>1</sup>H NMR spectroscopy studies / Kuzmin O., Suikov S., Niemirich O., Ditrich I., Sylka I. // Ukrainian Food Journal. — Kyiv: NUFT, 2017. — Volume 6, Issue 2. — P. 239—257.

13. *Kuzmin O.* Identification of equilibrium state of hydroxyl protons in vodkas by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy / Kuzmin O., Suikov S., Koretska I., Matiyashchuk O., Poliovyk V. // Ukrainian Food Journal. — Kyiv: NUFT, 2017. — Volume 6, Issue 2. — P. 314—336.

14. *Kuzmin O.* The change of the hydroxyl protons in aqueous alcoholic mixtures under the process of making vodkas / O. Kuzmin, S. Sujkov, V. Topol'nik. // The advanced science journal. — Special issue in China, December, 2013. — P. 15—27.

15. *Kuzmin O.* <sup>1</sup>H NMR analysis of the aqueous—alcoholic mixtures, prepared with drinking water of south—eastern region of Ukraine / O. Kuzmin, V. Topol'nik, S. Sujkov // The advanced science journal. — United States. Torrance, 2013. — Issue 8, august 2013. — P. 21—31.