Прямое определение количественного содержания летучих компонентов в алкогольной продукции с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта

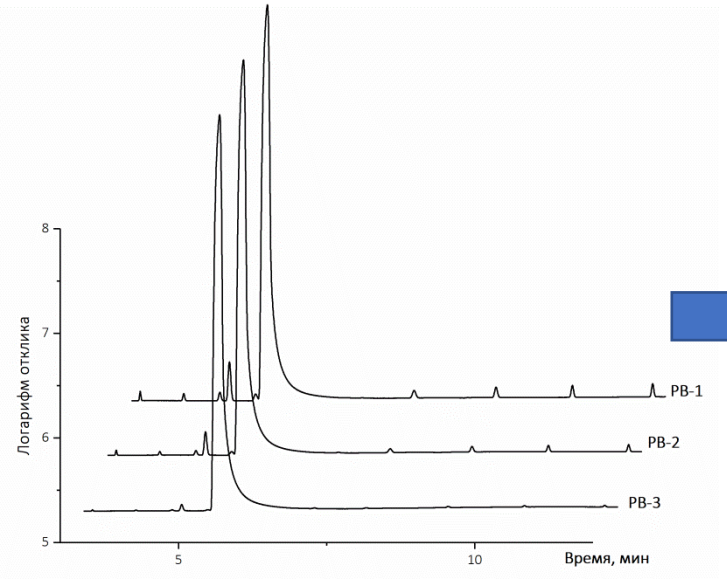
Руководство для ChemStation

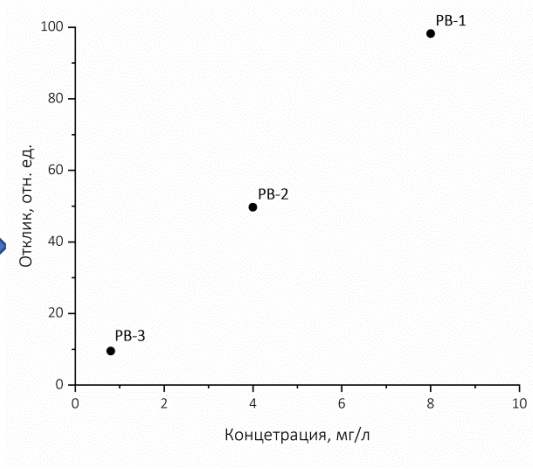
В постсоветских государствах применяется метод внешнего стандарта

- ГОСТ 30536-2013. Водка и спирт этиловый. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей.
- СТБ ГОСТ Р 51698-2001. Водка и спирт этиловый. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей.
- ГОСТ 31684-2012. Спирт этиловый-сырец из пищевого сырья. Газохроматографический метод определения содержания летучих органических примесей.
- ГОСТ 33723-2016. Дистиллят зерновой. Технические условия.
- ГОСТ Р 57893-2017. Продукты брожения и сырье для их производства. Газохроматографический метод определения массовой концентрации летучих компонентов.
- ГОСТ Р 55983-2014. Фракция головная этилового спирта. Технические условия.
- ГОСТ 33833-2016. Напитки спиртные. Газохроматографический метод определения объемной доли метилового спирта.
- ГОСТ 33834-2016. Продукция винодельческая и сырье для ее производства. Газохроматографический метод определения массовой концентрации летучих компонентов.
- ГОСТ 33408-2015. Коньяки, дистилляты коньячные, бренди. Определение содержания альдегидов, эфиров и спиртов методом газовой хроматографии.
- СТБ 1385-2013. Спирты коньячные выдержанные. Технические условия.
- СТБ 2139-2011. Дистилляты кальвадосные. Технические условия.
- ДСТУ 4222-2012. Водки, спирт этиловый и водно-спиртовые растворы. Газохроматографический метод определения содержания микрокомпонентов.
- ТУ BY 190239501.098-2005 Концентрат головных и промежуточных примесей этилового спирта из пищевого сырья.
- ТУ BY 700068910.014-2005 Спирт этиловый ректификованный технический.
- ТУ РБ 190239501.059-2004 Фракция головная этилового спирта из пищевого сырья.
- ГОСТ Р 52363-2005. Спиртосодержащие отходы спиртового и ликероводочного производства.
- ГОСТ Р 51999-2002. Спирт этиловый технический синтетический ректификованный и денатурированный. Технические условия.
- Государственная фармакопея Российской Федерации. Т. 3. – Изд. 13-е. – 2015. – С. 169 – 175.
- Государственная фармакопея Республики Беларусь. Т. 2. Общие и частные фармакопейные статьи. Минск, 2007. – С. 295 – 300.

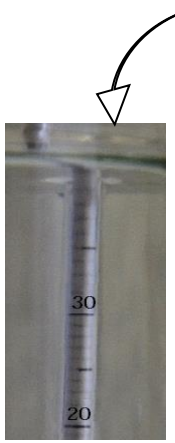
Метод внешнего стандарта

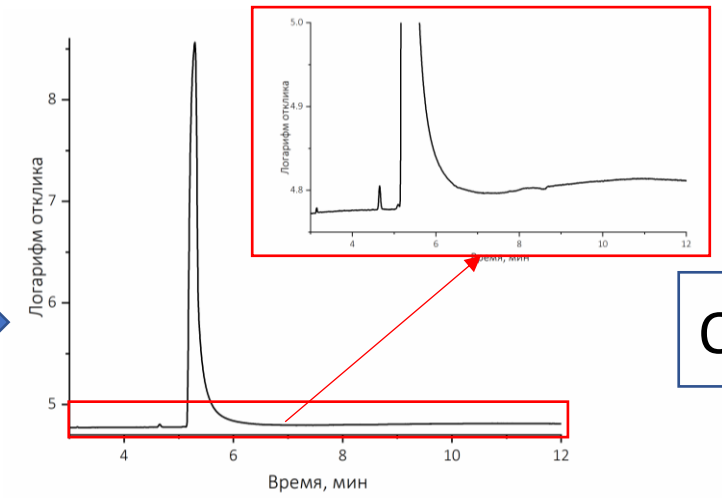
Калибровка





Анализ





Отклик

RF

Результаты
мг/л

Результаты определения количественного содержания летучих компонентов в алкогольных продуктах должны быть представлены в размерности мг/л безводного этанола

$$C_i\ (mg / L\ AA) = \frac{C_i\ (mg / L)}{strength(\%\ v / v)}$$

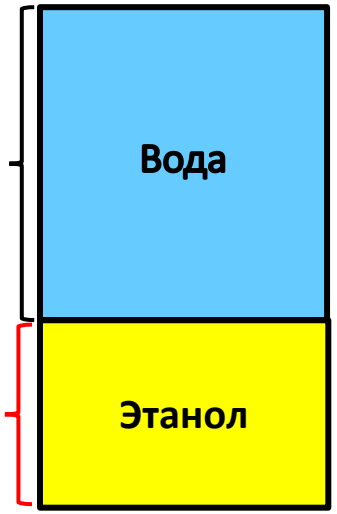
Необходимо определять объемное содержание этанола (крепость) в алкогольном продукте

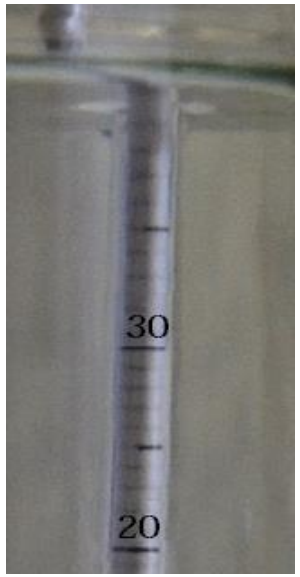
Проблема видимой крепости

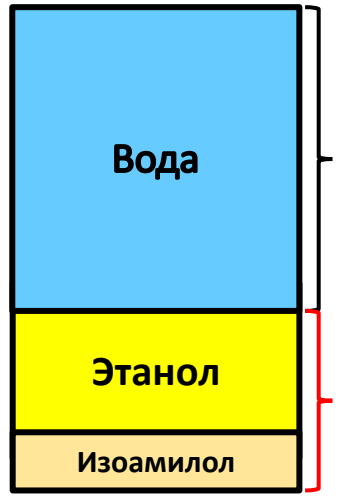
Как установить значение крепости (объемного содержания этанола) корректно?

600 мл

400 мл







600 мл

400 мл

Результат измерения плотности

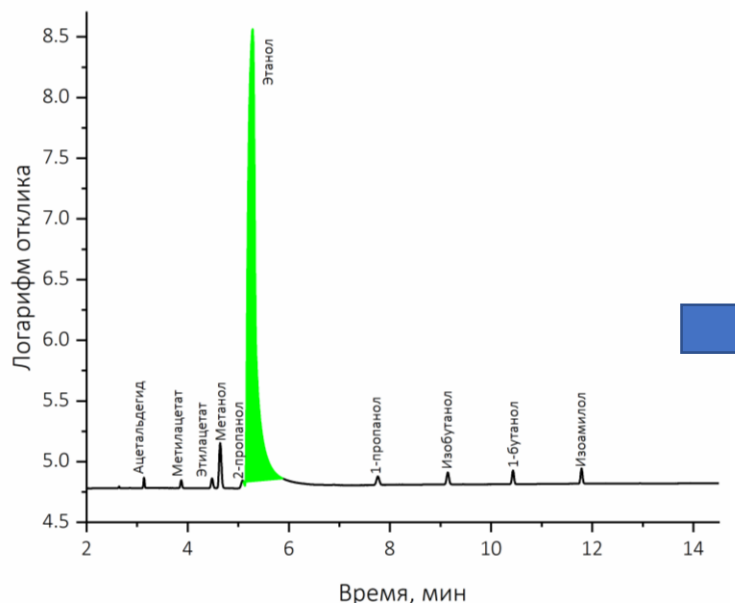
40% (об.)

✓ **Корректно**

✘ **Некорректно**

Метод «Этанол – внутренний стандарт» решает проблему видимой крепости

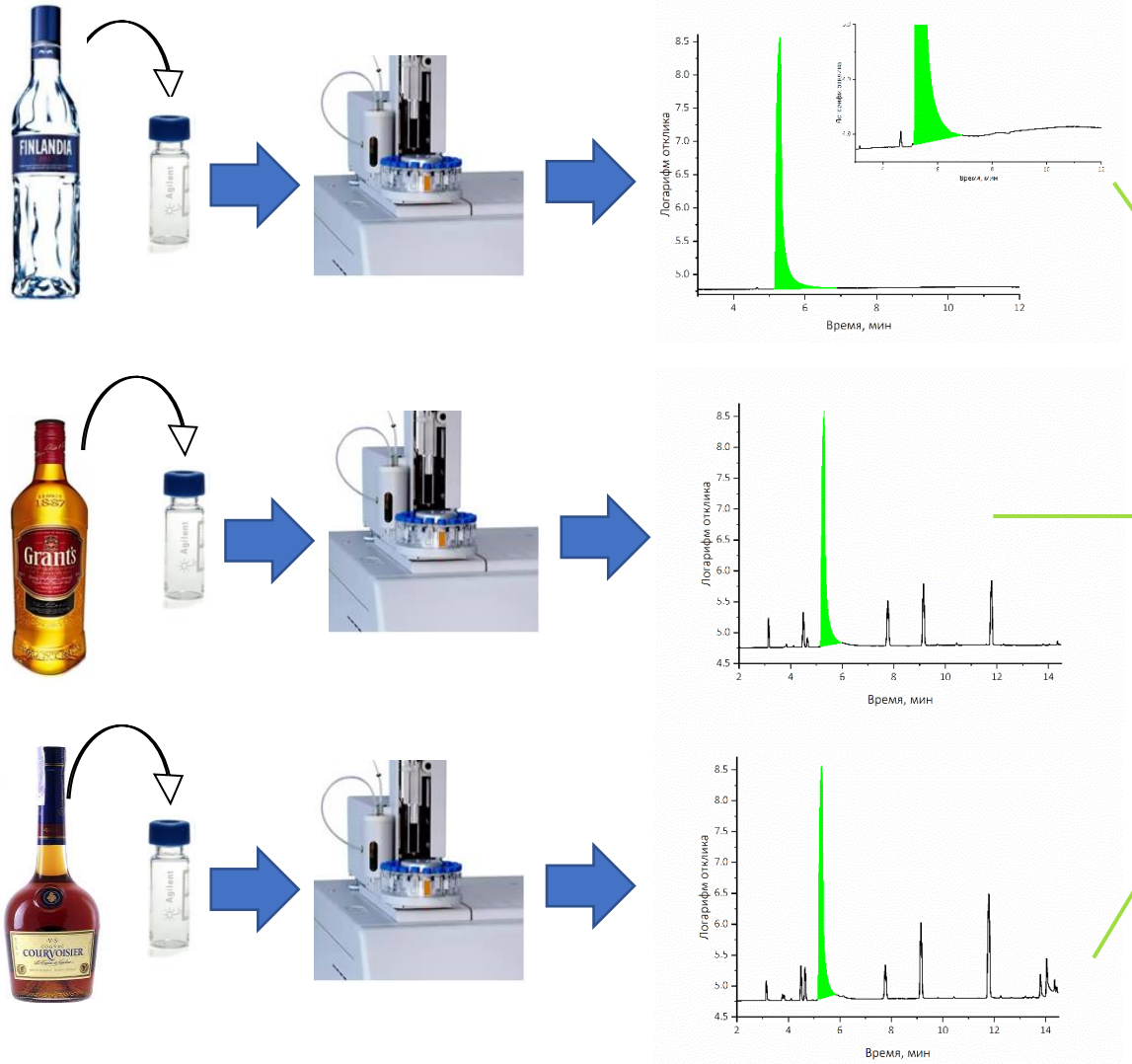
Калибровка:



$$RRF_i^{Ethanol} = \frac{C_i^{st}(mg / L\ AA)}{A_i^{st}} / \frac{\rho_{Ethanol}(mg / L\ AA)}{A_{Ethanol}^{st}}$$

* doi.org/10.1021/jf3044956; doi.org/10.25135/jcm.14.18.02.063; doi.org/10.5740/jaoacint.18-0258; doi.org/10.1016/j.foodcont.2020.107528;

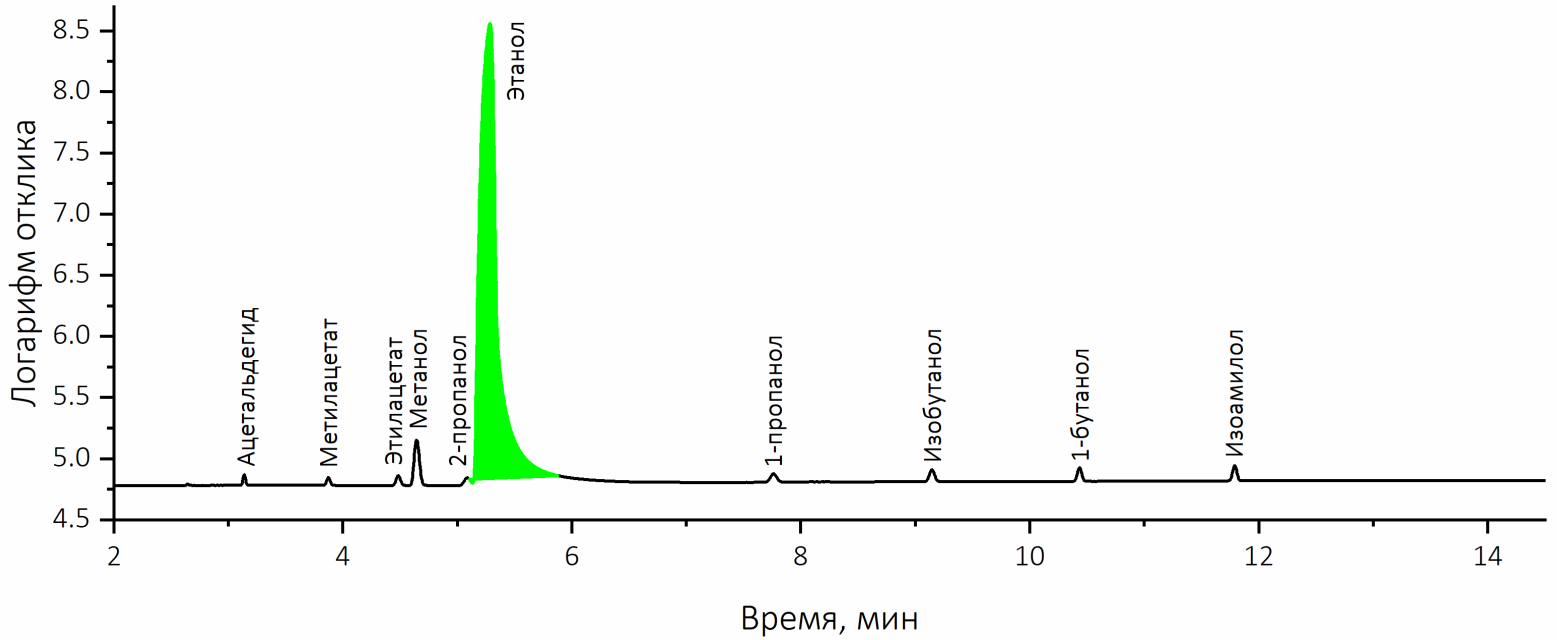
Метод «Этанол – внутренний стандарт» для анализа алкогольных напитков



$$C_i\ (mg\ /\ L\ AA) = RRF_i^{Ethanol} \cdot \frac{A_i}{A_{Ethanol}} \cdot \rho_{Ethanol}\ (mg\ /\ L\ AA)$$

* doi.org/10.1021/jf3044956; doi.org/10.25135/jcm.14.18.02.063; doi.org/10.5740/jaoacint.18-0258; doi.org/10.1016/j.foodcont.2020.107528; doi.org/10.1007/s12161-021-02047-8.

Хроматограмма калибровочного раствора РВ-1 (ГСО 8405)



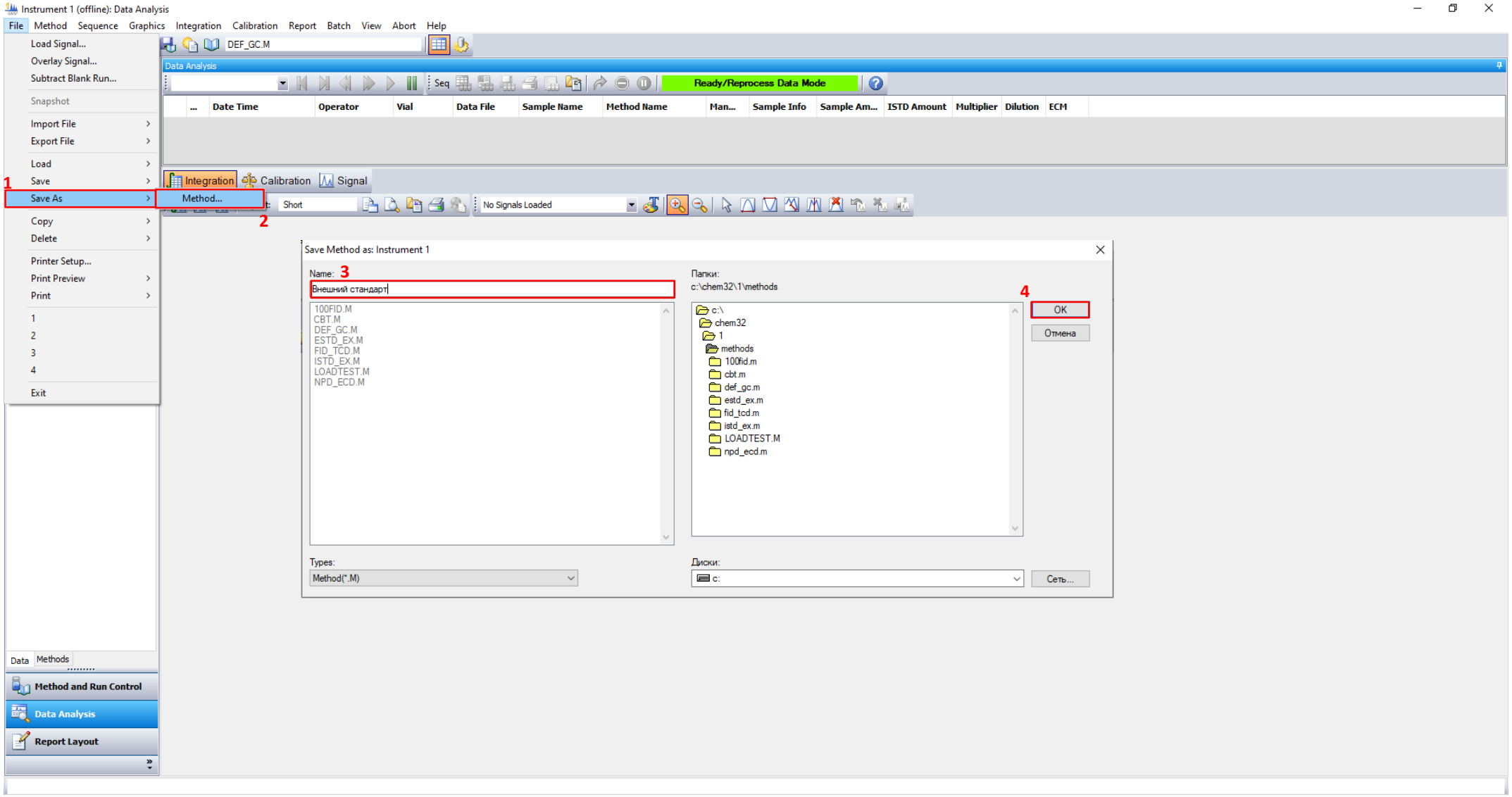
No	Compound	t, min	Response, pA*min	C, mg/L AA	C, mg/L	RF, mg/(L*min*pA)	$RRF^{Ethanol}$
1	Ацетальдегид	3.146	45,917	24,5	9,8	0,213	2,132
2	Метилацетат	3.839	46,641	23,0	9,2	0,197	1,971
3	Этилацетат	4.493	75,386	22,5	9	0,119	1,193
4	Метанол	4.652	509,391	202,2	80,9	0,159	1,586
5	2-пропанол	5.098	79,891	21,8	8,7	0,109	1,088
6	Этанол	5.302	3154441	789300			1,000
7	1-пропанол	7.771	97,732	20,0	8	0,082	0,818
8	Изобутанол	9.151	116,459	20,0	8	0,069	0,686
9	1-бутанол	10.438	115,092	20,3	8,1	0,070	0,703
10	Изоамилол	11.789	123,517	20,3	8,1	0,066	0,655

$$RRF_i^{Ethanol} = \frac{C_i^{st}(mg/L\ AA)}{A_i^{st}} / \frac{\rho_{Ethanol}(mg/L\ AA)}{A_{Ethanol}^{st}}$$

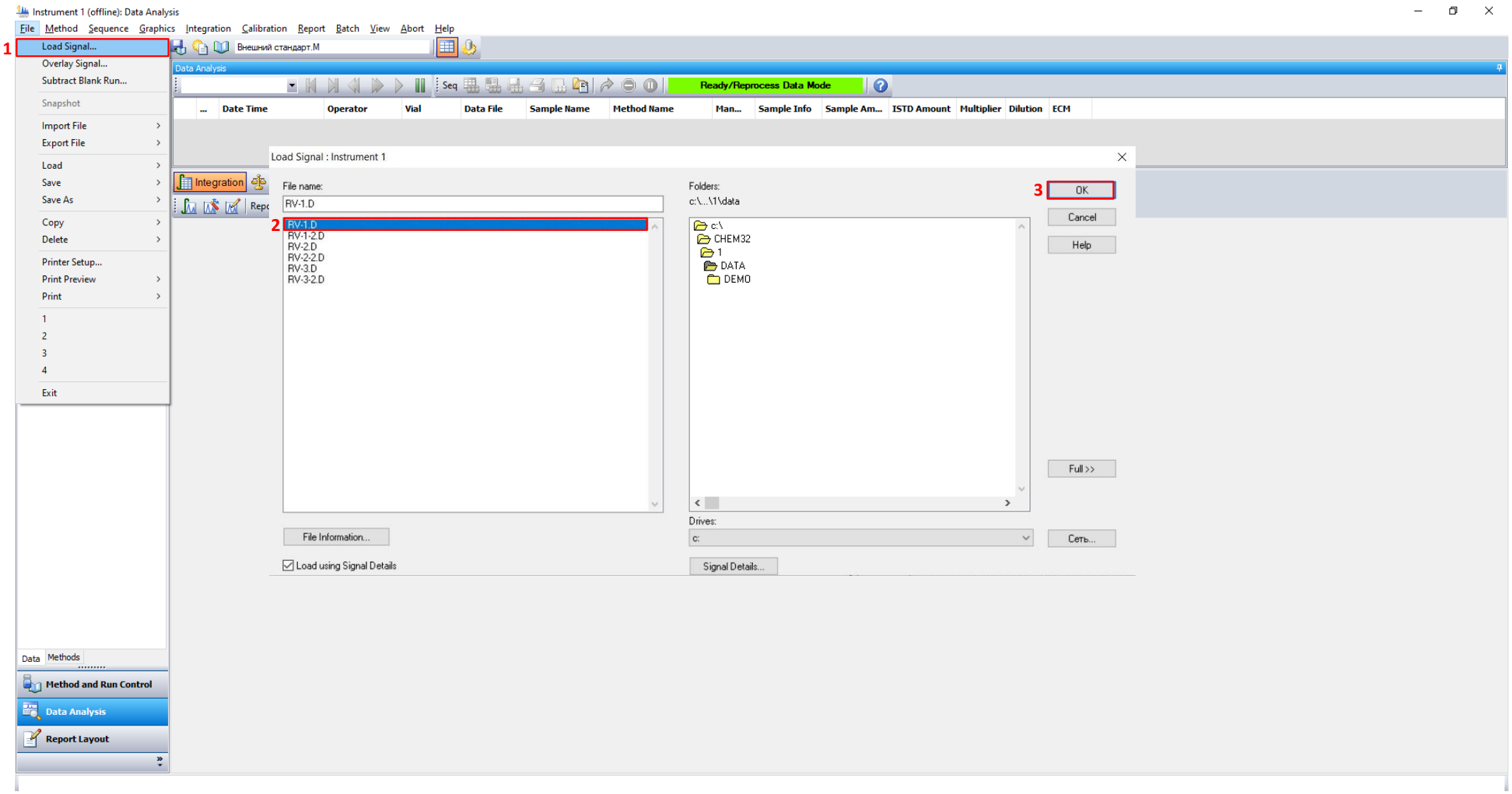
$$RF_i\ (mg/(L \cdot pA \cdot min)) = \frac{C_i^{st}(mg/L)}{A_i^{st}(pA \cdot min)}$$

Анализ алкогольных напитков методом Абсолютной градуировки (Внешнего стандарта)

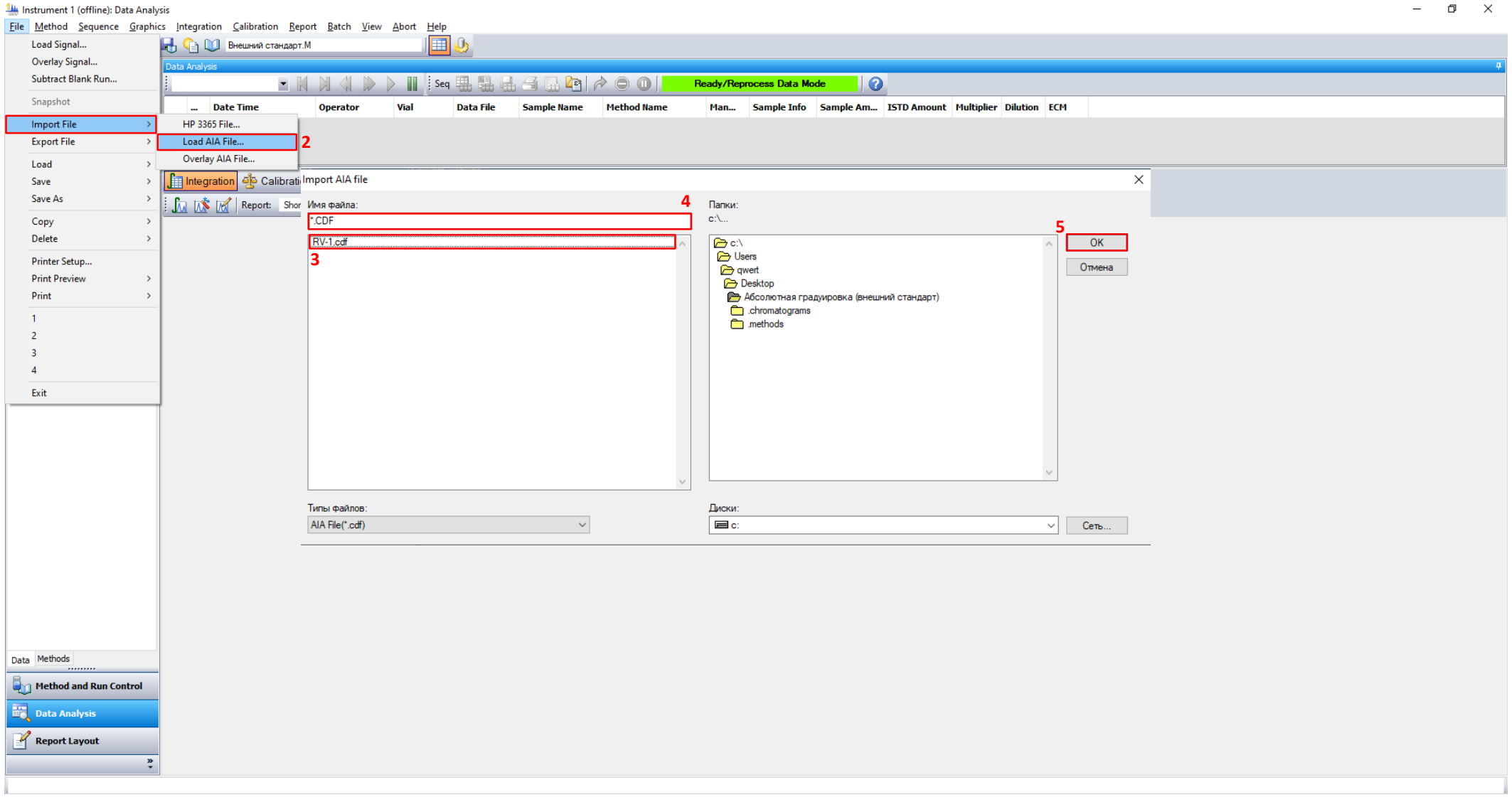
1. Создайте новый метод



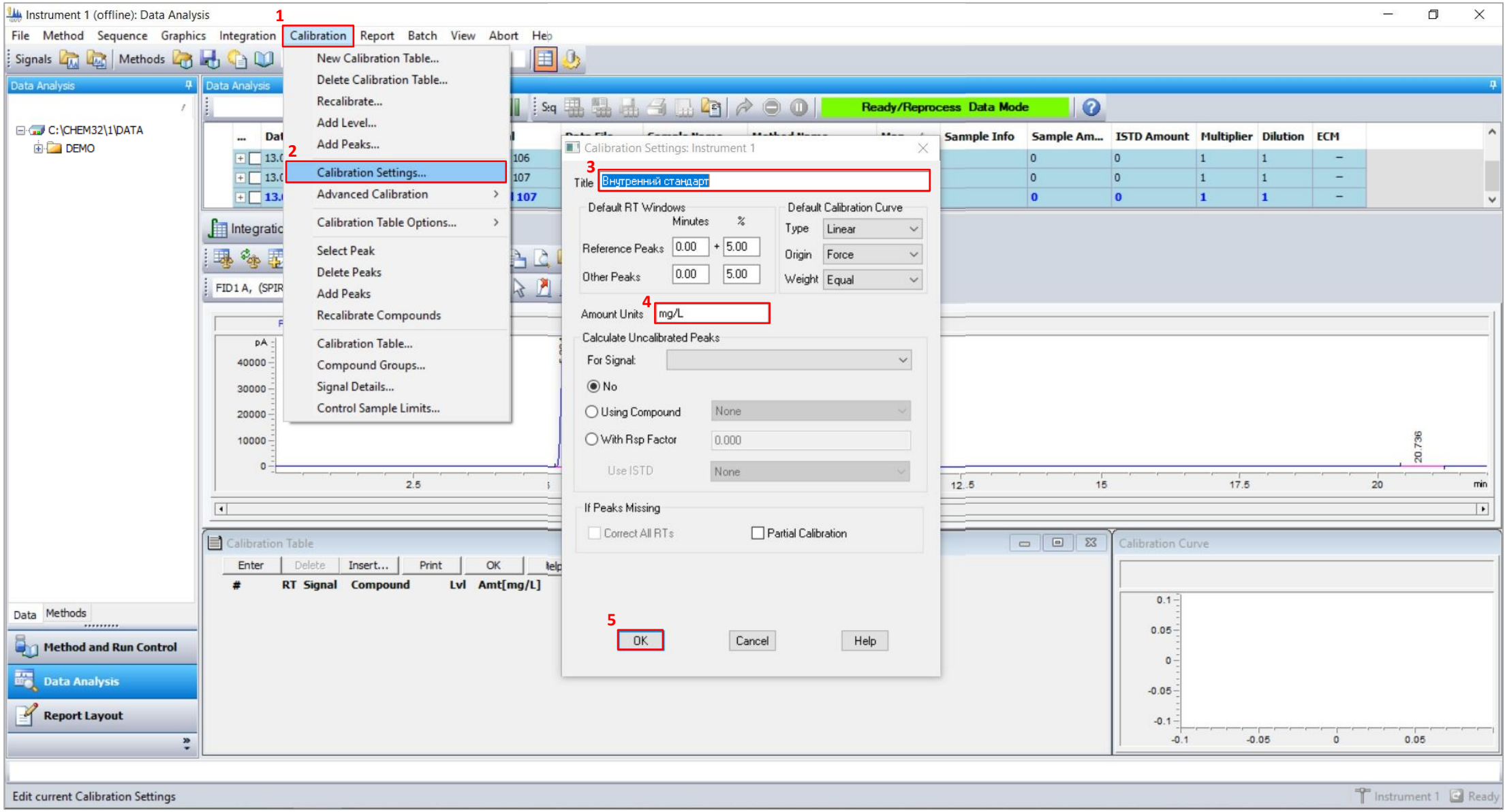
2. Загрузите все измерения калибровочных растворов



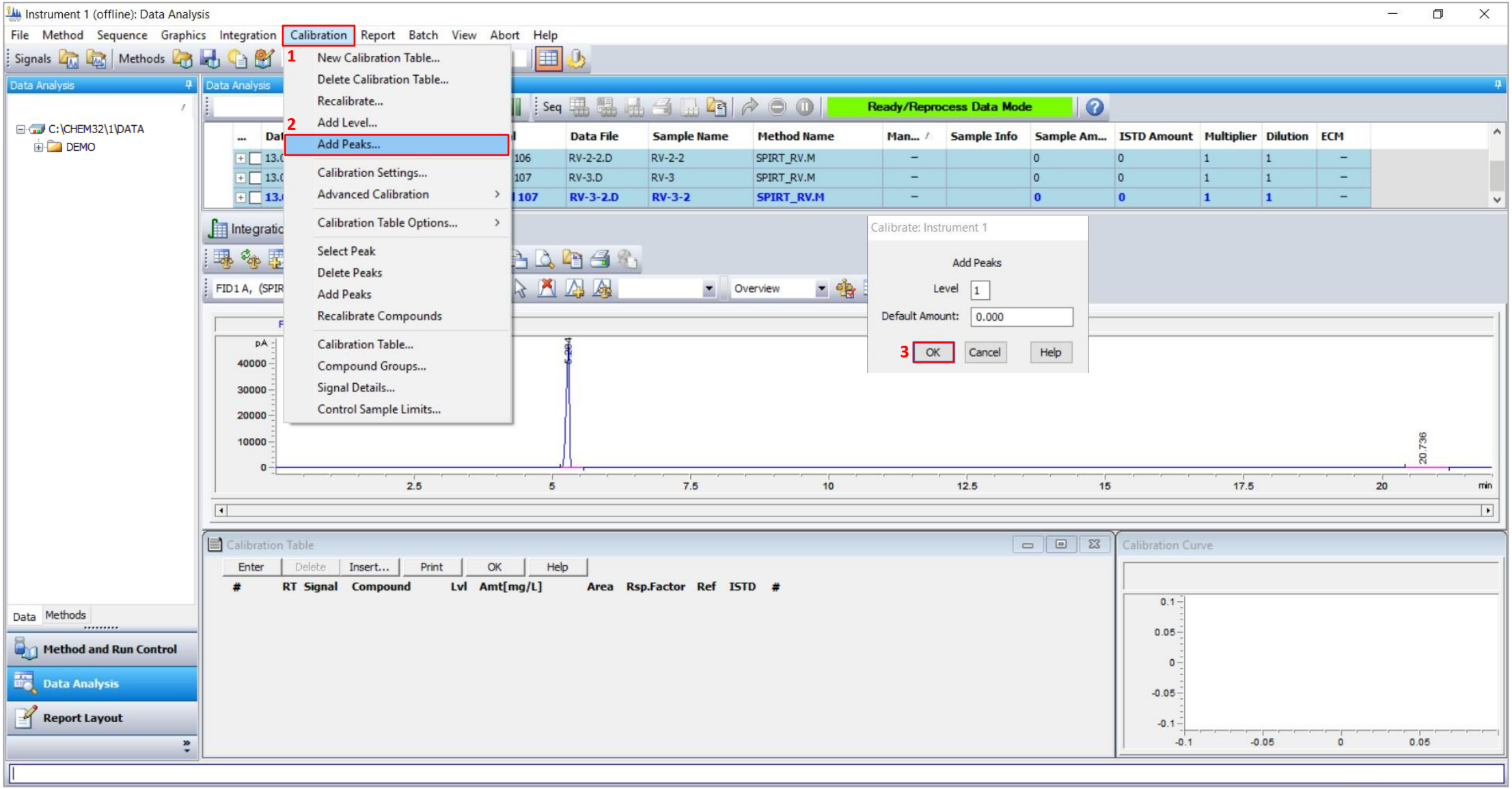
2a. При необходимости – импортируйте данные



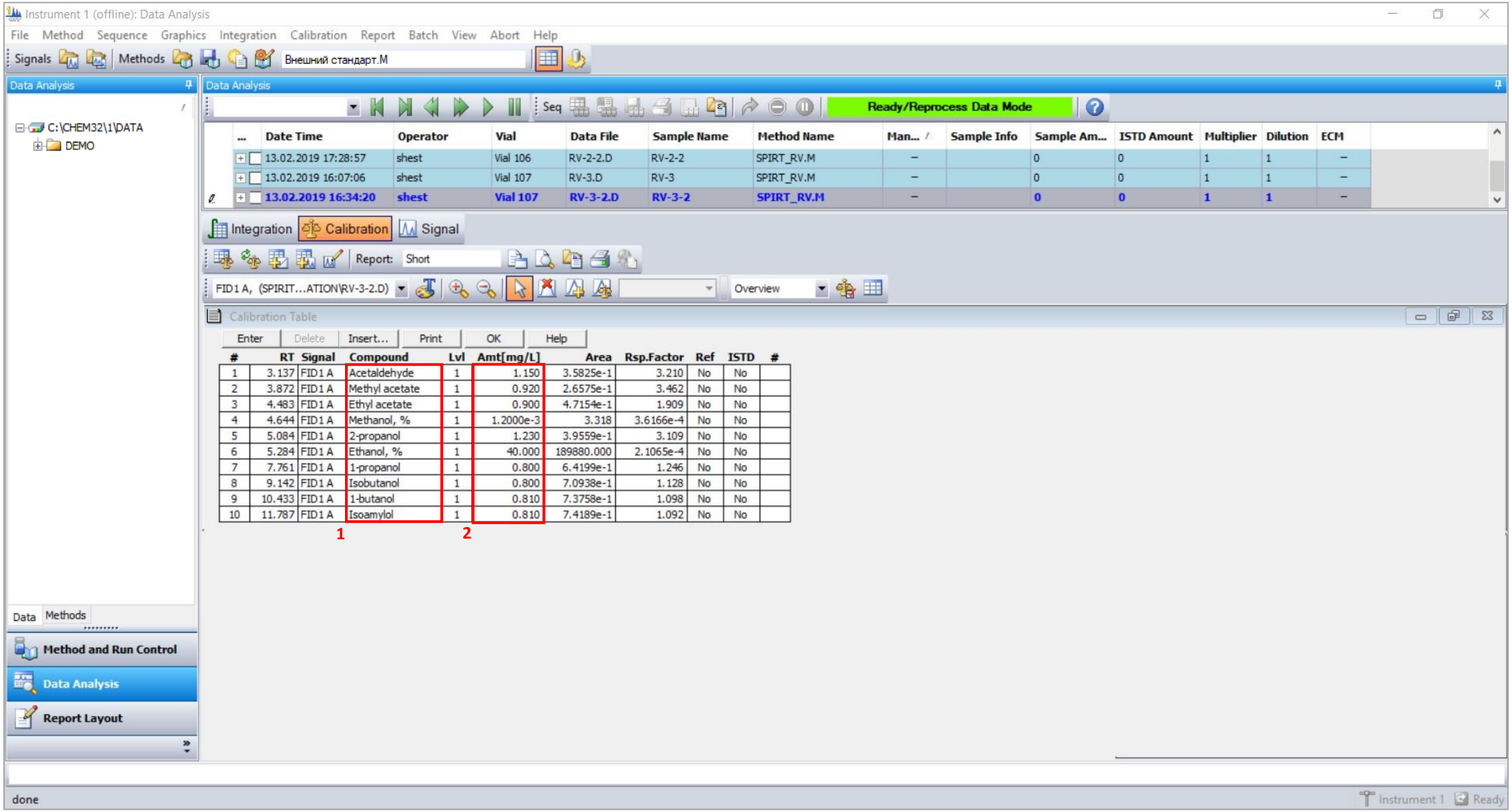
3. Настройте калибровку



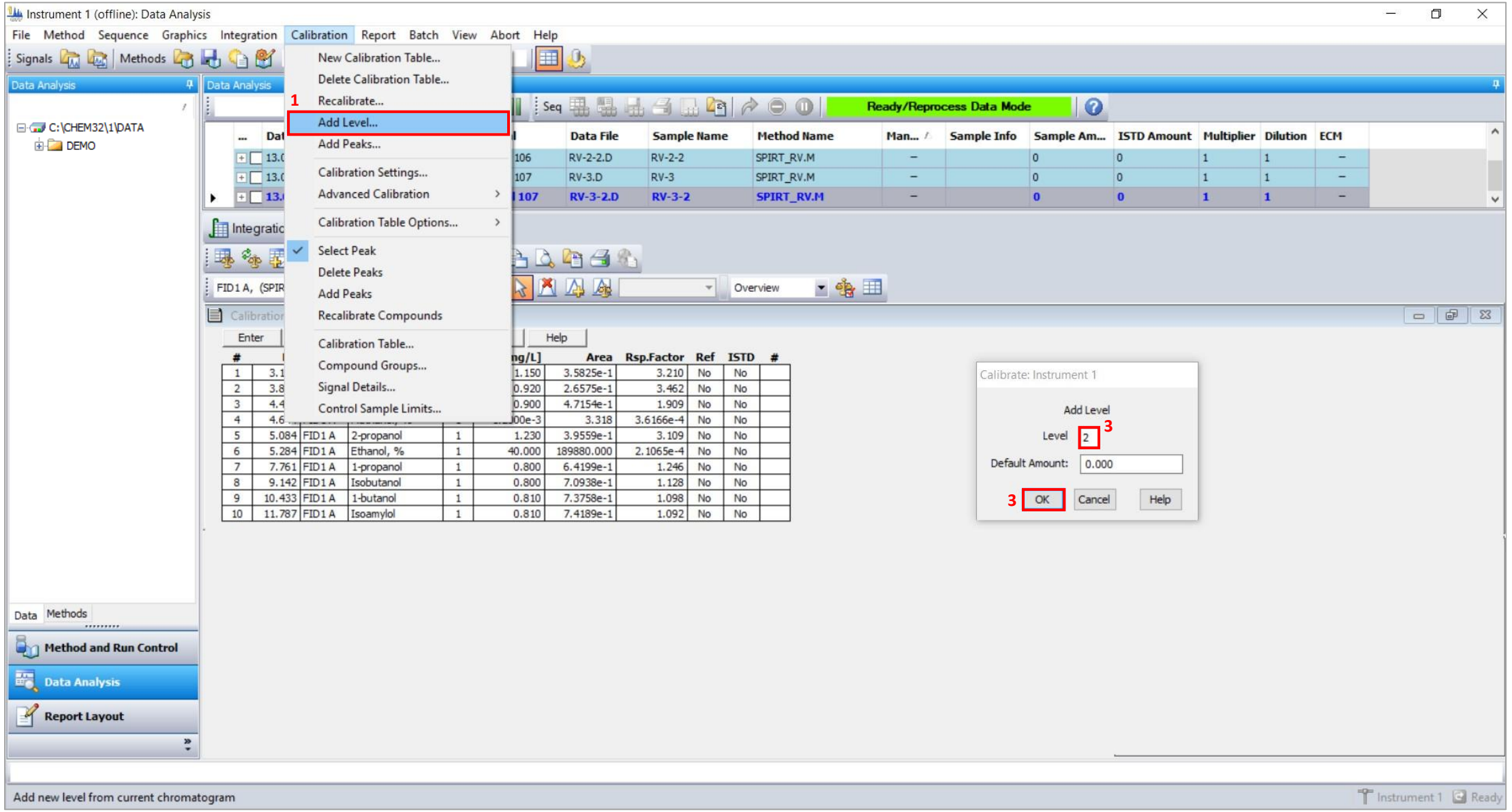
4. Создайте калибровочную таблицу



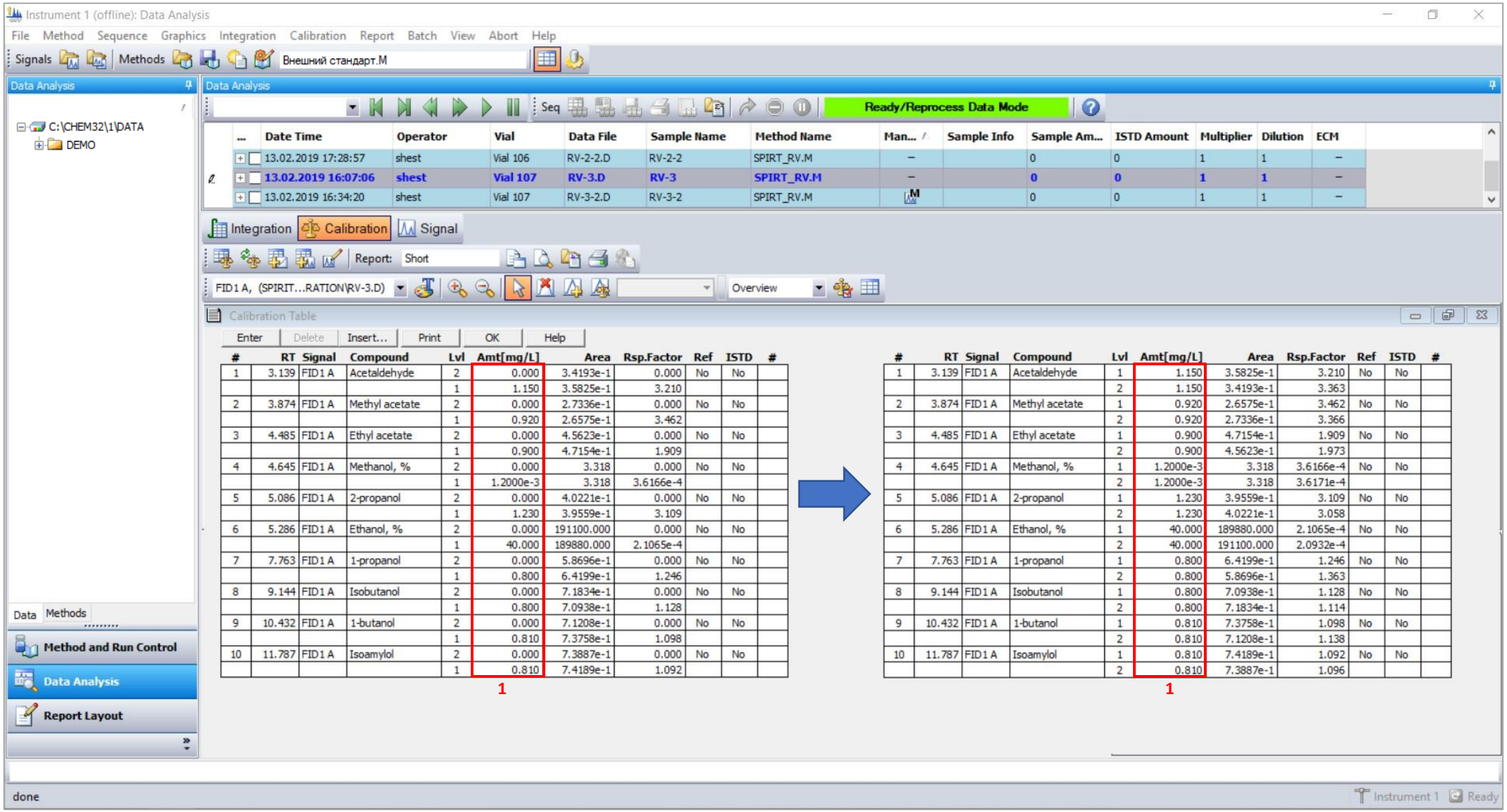
4a. Введите паспортные данные для раствора РВ-3



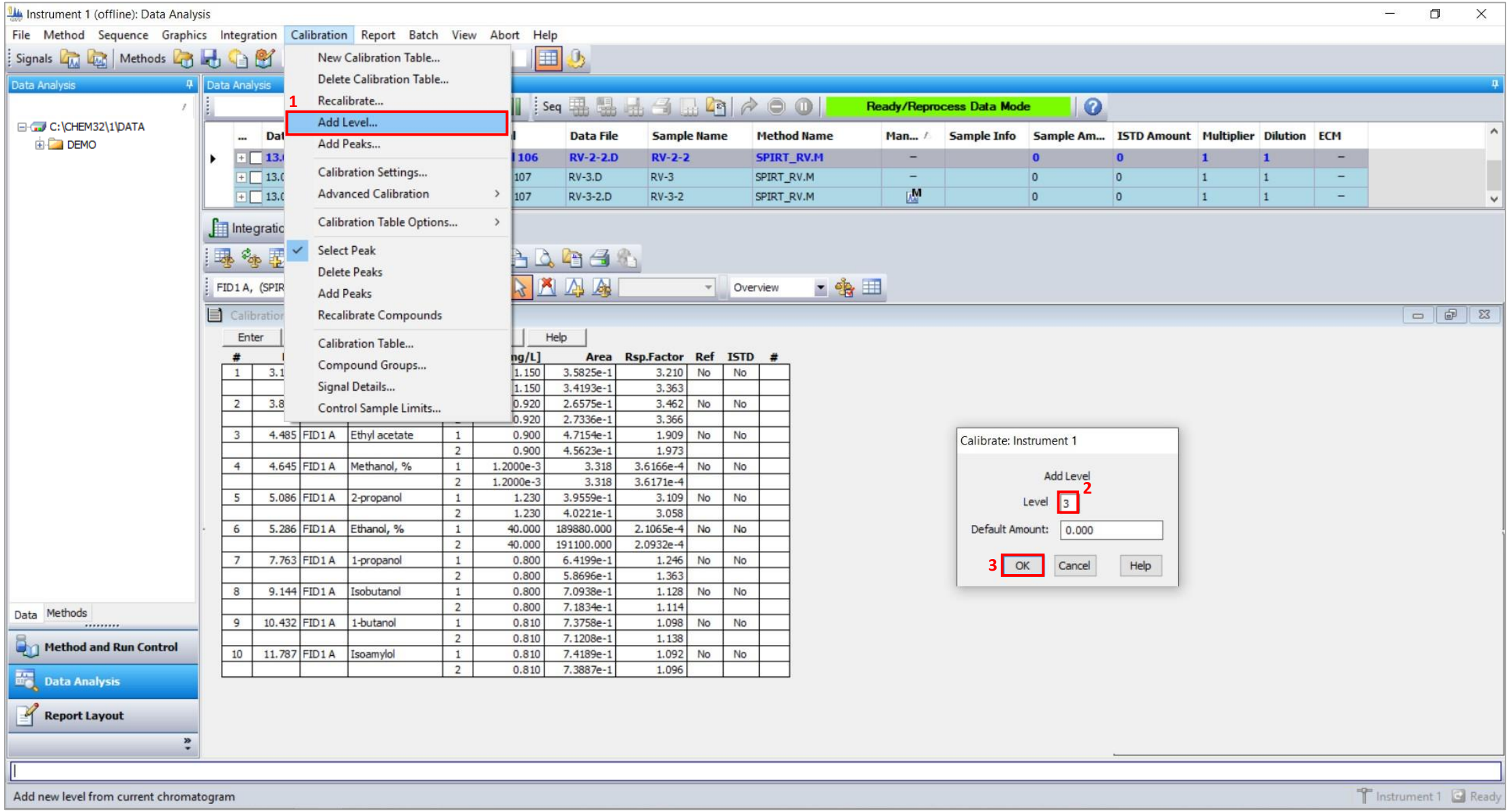
5. Добавьте второе измерение раствора PB-3



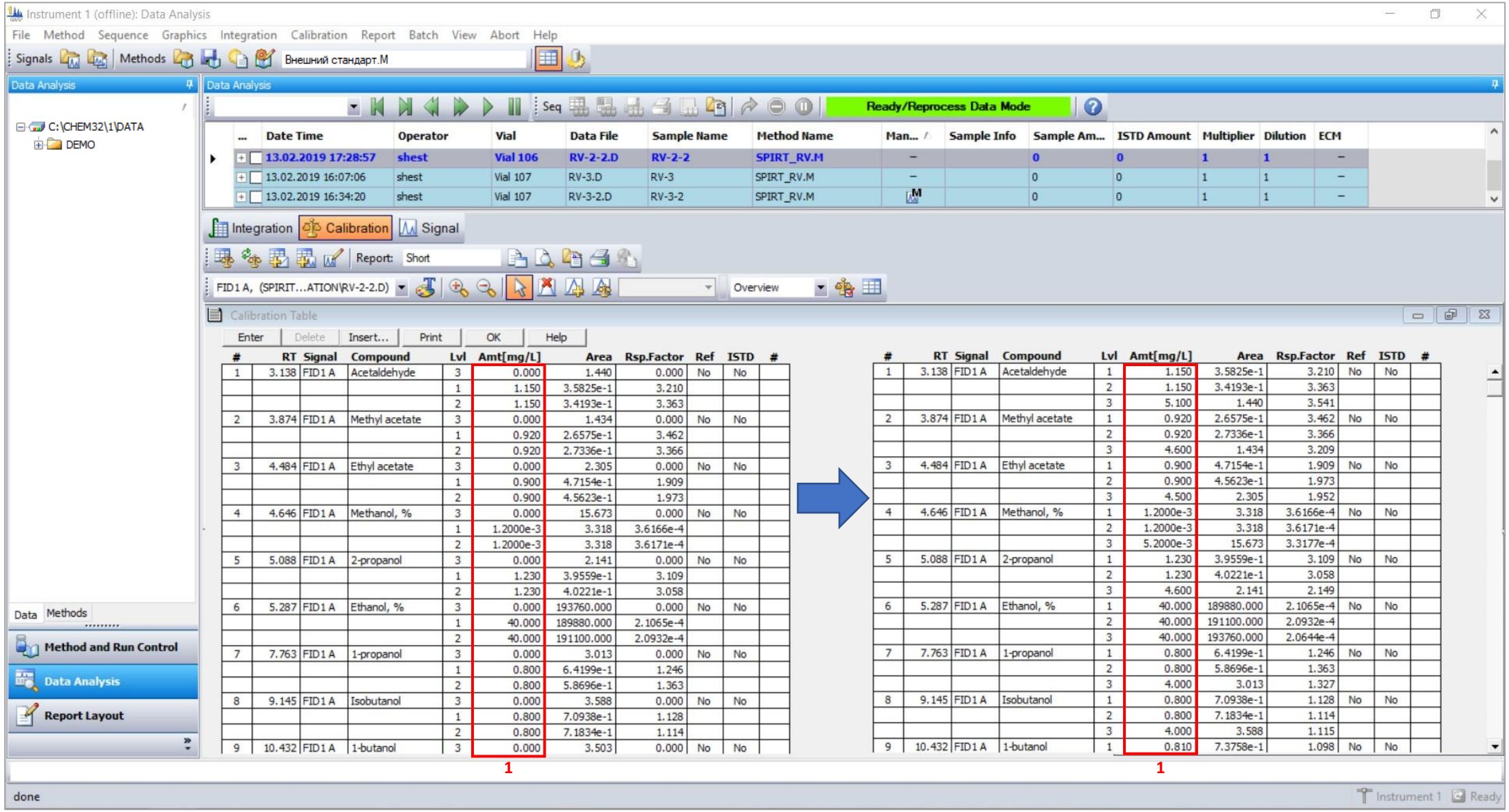
6. Введите паспортные данные для раствора РВ-3



7. Добавьте первое измерение раствора PB-2

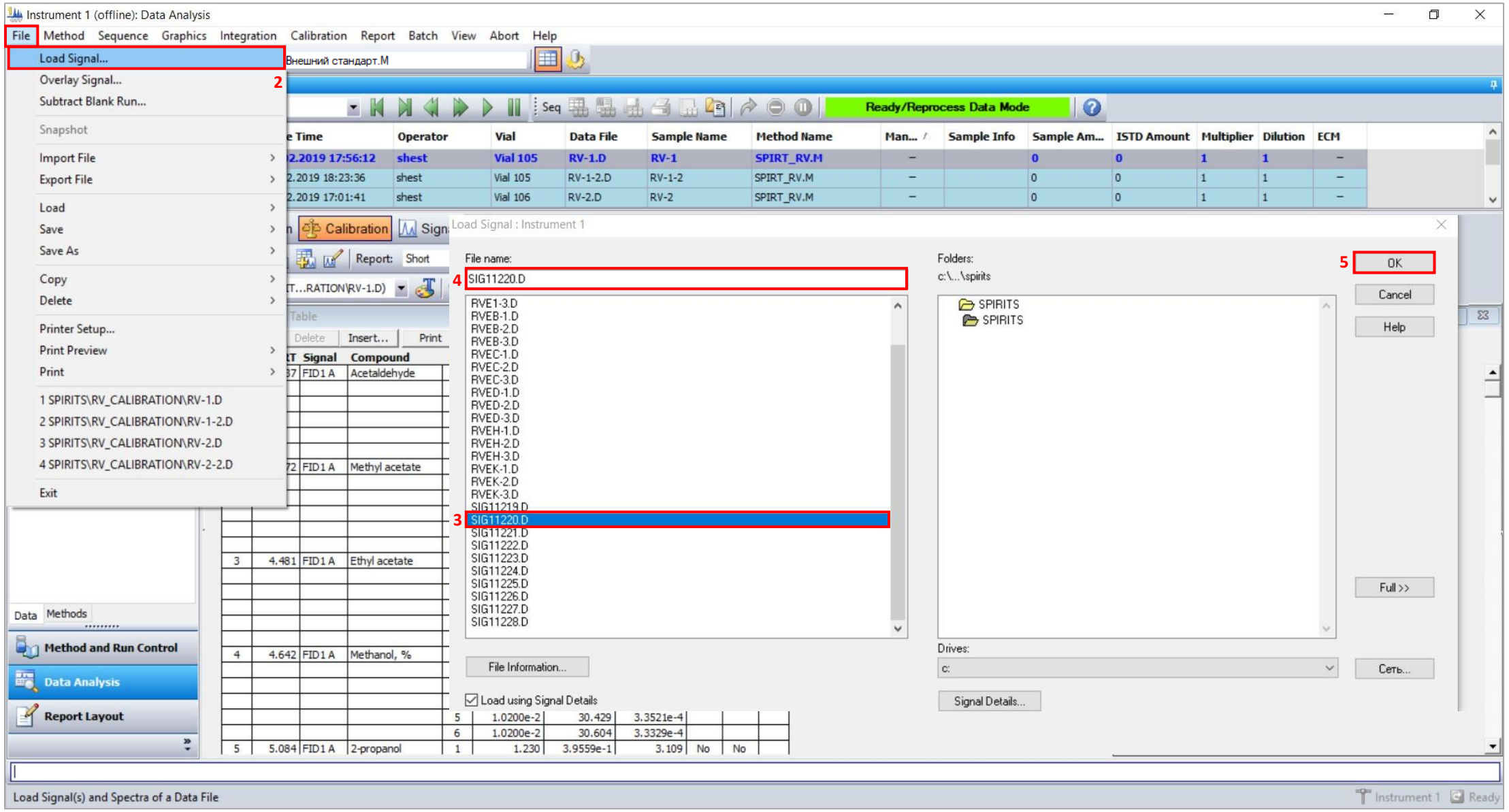


8. Введите паспортные данные для раствора РВ-2

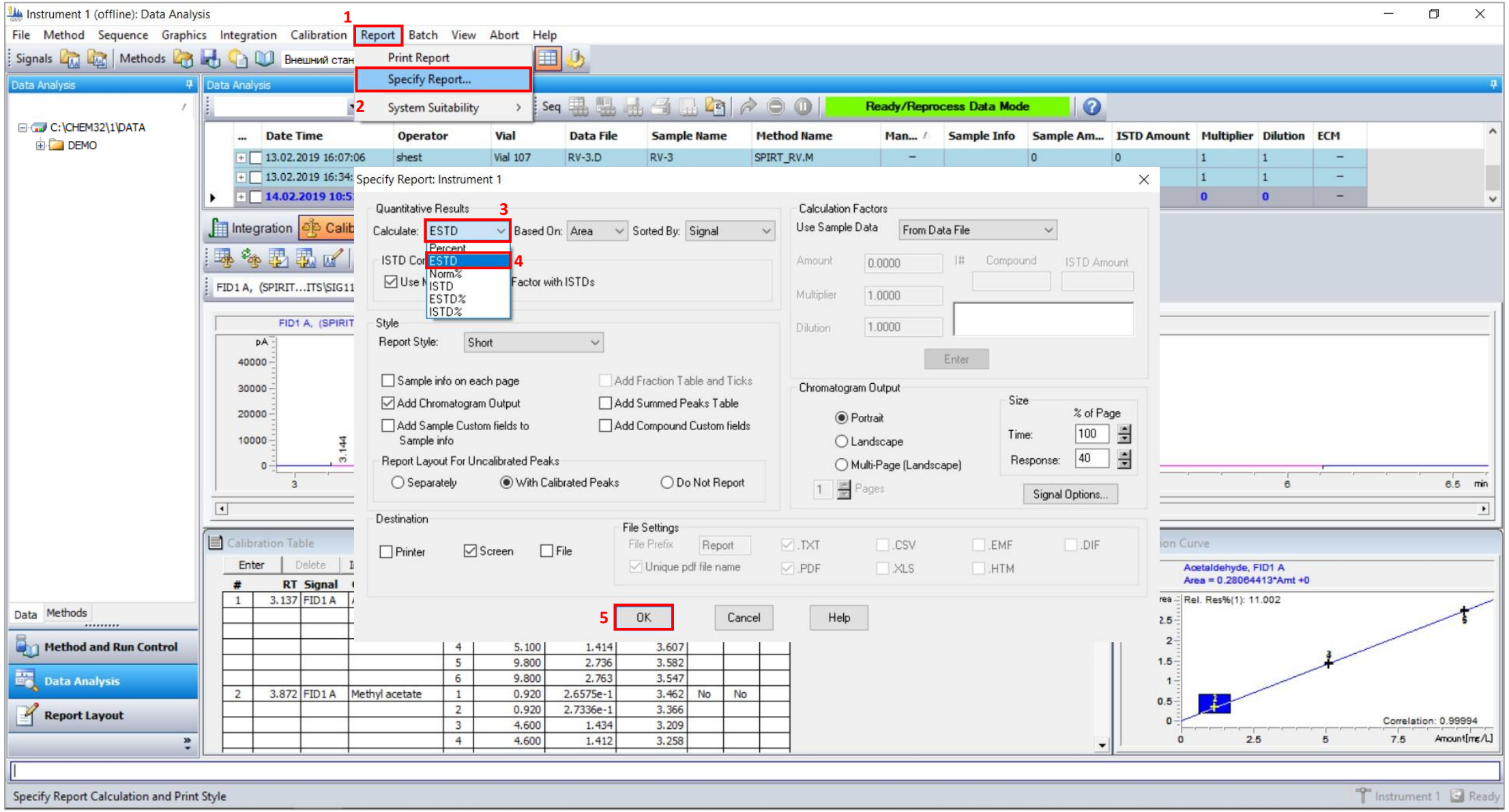


9. Способом, аналогичным п. 4-8, добавьте в калибровочную таблицу измерения растворов РВ-2 и РВ-1 и укажите их паспортные данные

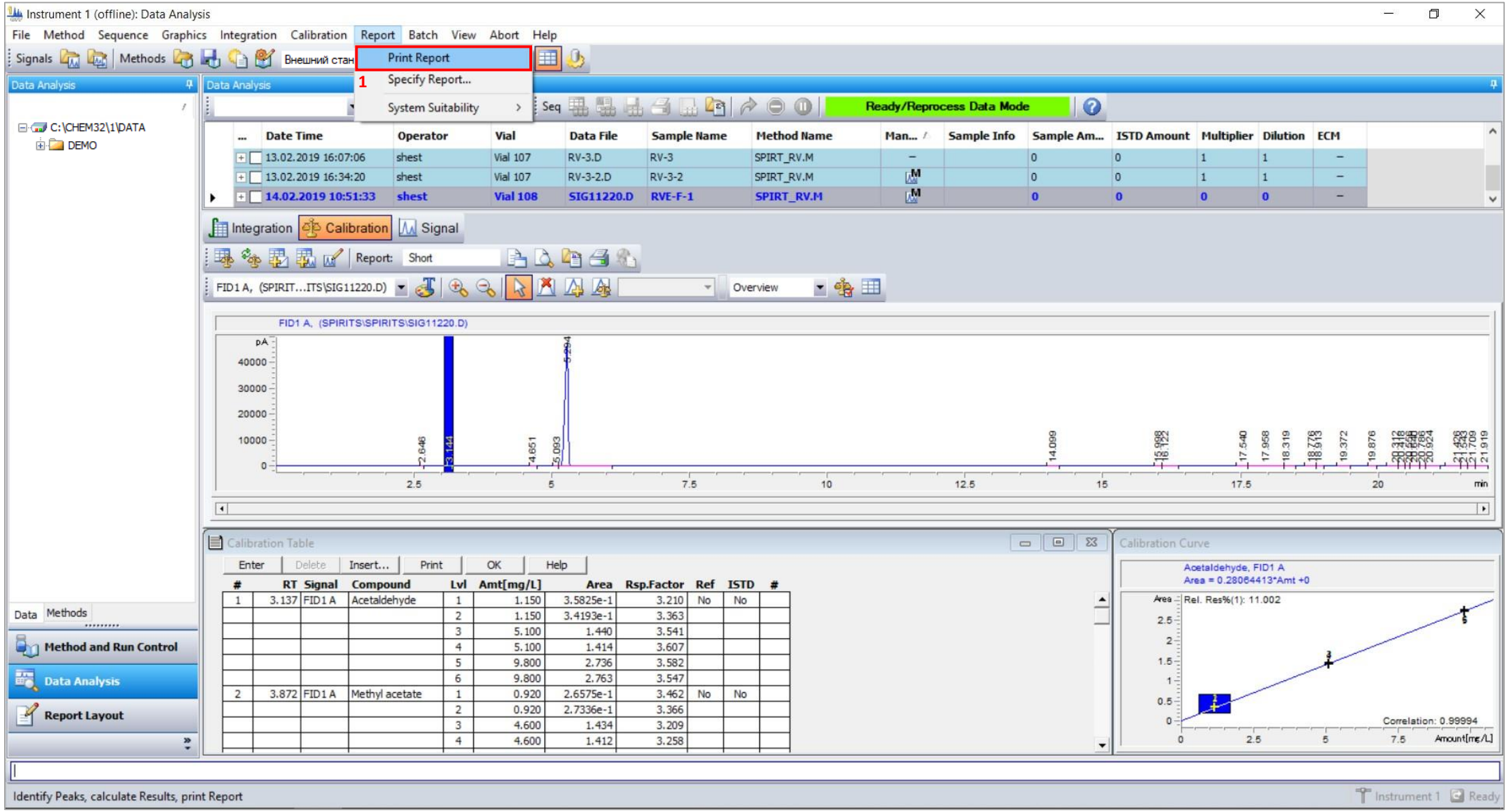
10. Загрузите файлы измерений водки



11. Настройте необходимые параметры отчёта



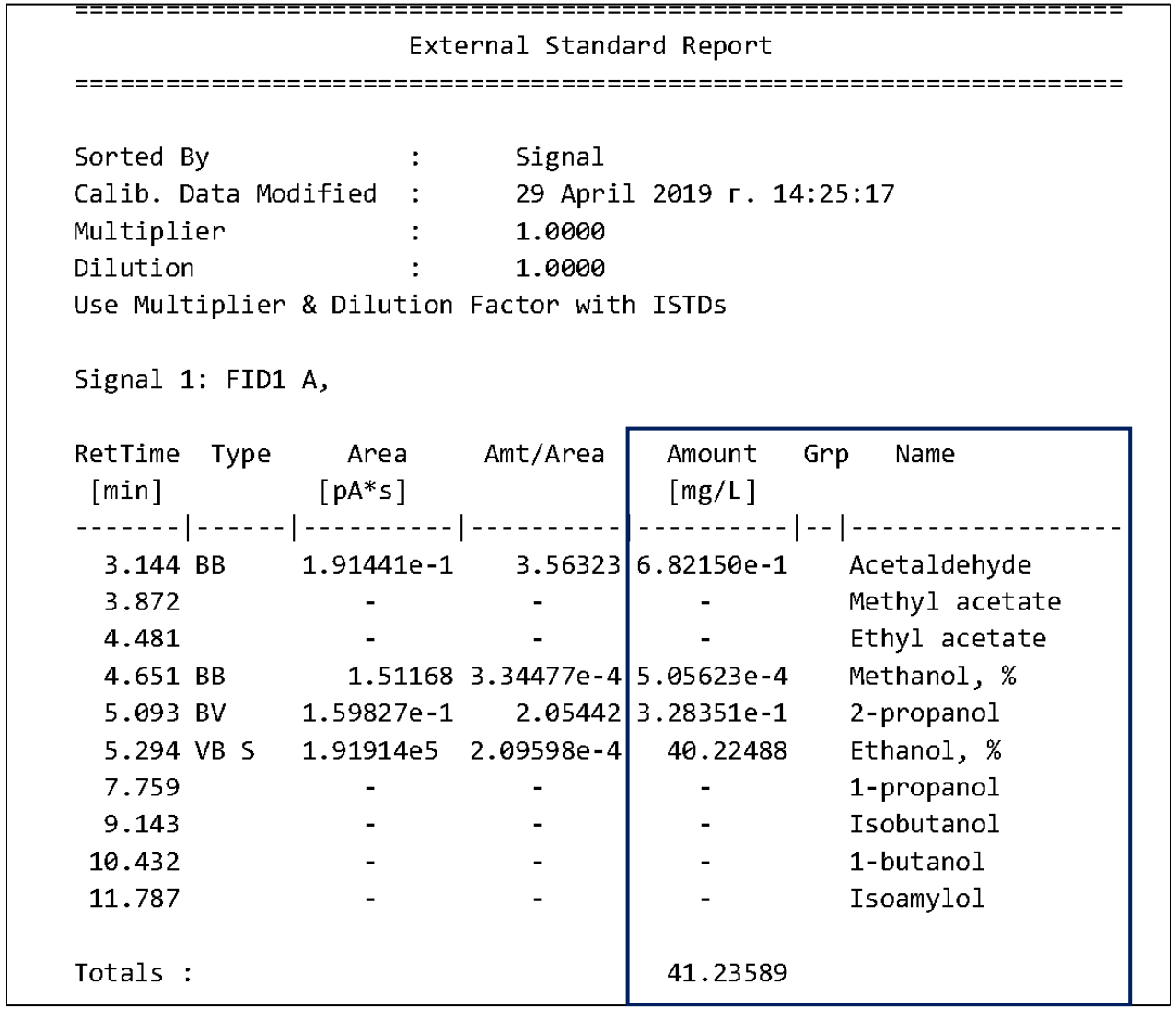
12. Создайте итоговый отчёт



Data File C:\CHEM32\1\DATA\SPIRITS\SPIRITS\SIG11220.D
Sample Name: RVE-F-1

```
================================================================
Acq. Operator   : shest
Acq. Instrument : Instrument 1                  Location : Vial 108
Injection Date  : 14.02.2019 10:51:33               Inj :   1
                                                Inj Volume : 1 µl
Acq. Method     : C:\HPCHEM\1\METHODS1\SPIRT_RV.M
Last changed    : 14.02.2019 21:05:08 by shest
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\EXTERNAL_STANDARD_RV.M
Last changed    : 29.04.2019 14:27:14
                  (modified after loading)
Additional Info : Peak(s) manually integrated
================================================================
                      External Standard Report
================================================================

Sorted By             :      Signal
Calib. Data Modified  :      29 April 2019 r. 14:25:17
Multiplier            :      1.0000
Dilution              :      1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: FID1 A,

RetTime  Type     Area     Amt/Area    Amount   Grp   Name
 [min]          [pA*s]                 [mg/L]
-------|------|----------|----------|----------|--|------------------
  3.144 BB     1.91441e-1    3.56323 6.82150e-1    Acetaldehyde
  3.872           -          -          -         Methyl acetate
  4.481           -          -          -         Ethyl acetate
  4.651 BB        1.51168 3.34477e-4 5.05623e-4    Methanol, %
  5.093 BV     1.59827e-1    2.05442 3.28351e-1    2-propanol
  5.294 VB S   1.91914e5  2.09598e-4   40.22488    Ethanol, %
  7.759           -          -          -         1-propanol
  9.143           -          -          -         Isobutanol
 10.432           -          -          -         1-butanol
 11.787           -          -          -         Isoamylol

Totals :                               41.23589


2 Warnings or Errors :

Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)
Warning : Calibrated compound(s) not found

================================================================
                         *** End of Report ***
```

Instrument 1 29.04.2019 14:27:21 Page 1 of 1



External Standard Report

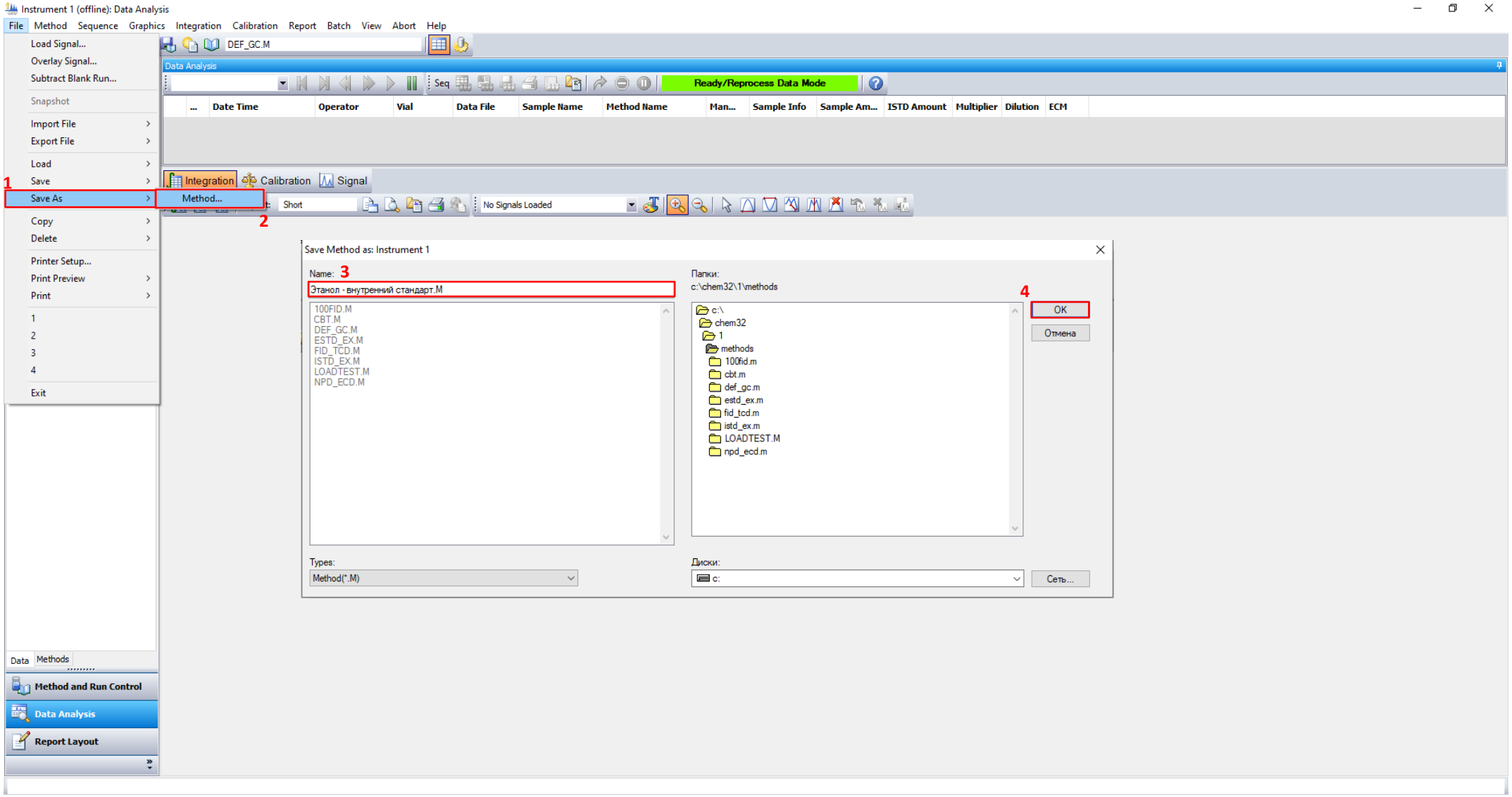
Sorted By : Signal
Calib. Data Modified : 29 April 2019 r. 14:25:17
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: FID1 A,

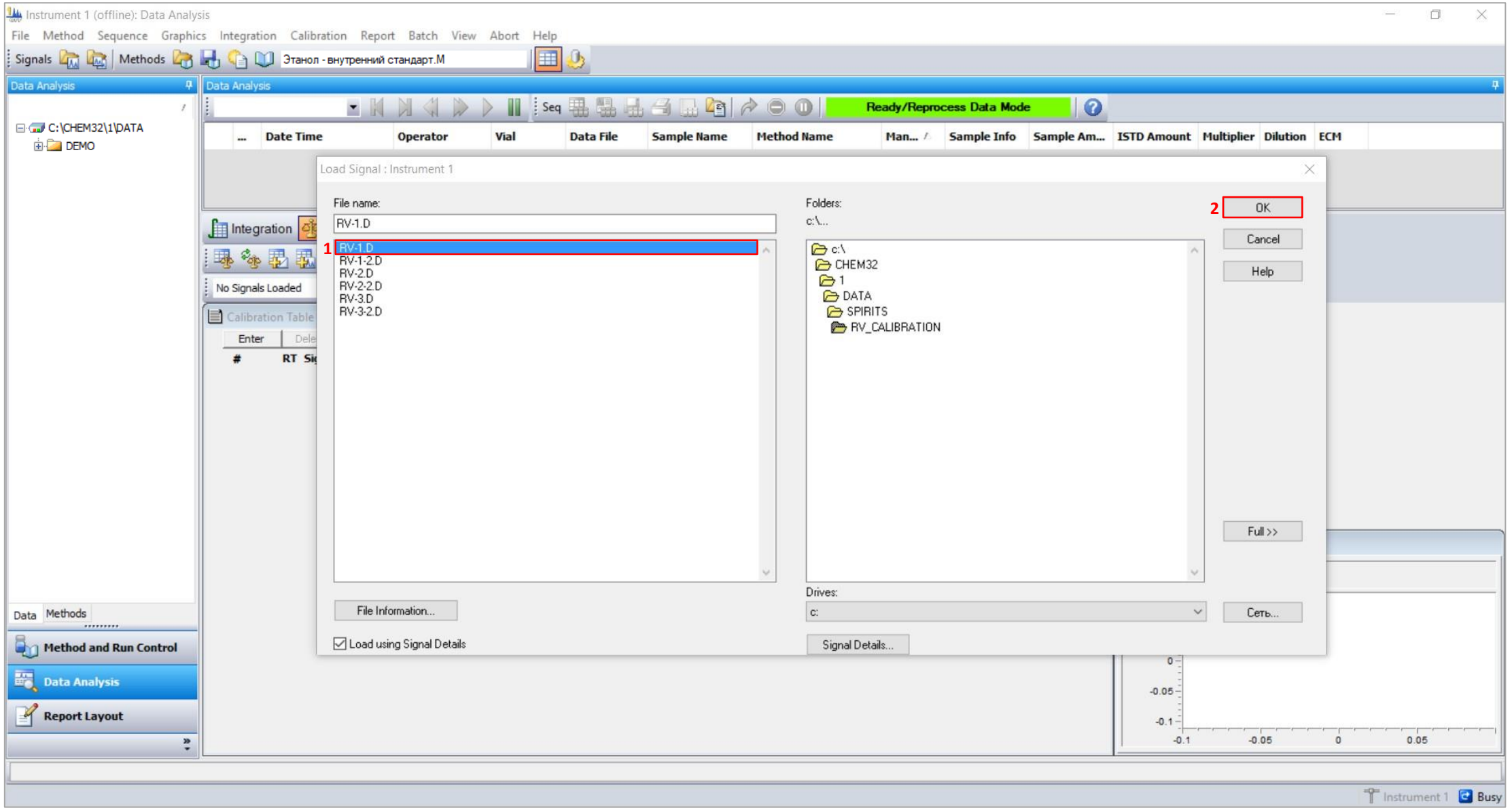
RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Amount [mg/L]	Grp	Name
3.144	BB	1.91441e-1	3.56323	6.82150e-1		Acetaldehyde
3.872		-	-	-		Methyl acetate
4.481		-	-	-		Ethyl acetate
4.651	BB	1.51168	3.34477e-4	5.05623e-4		Methanol, %
5.093	BV	1.59827e-1	2.05442	3.28351e-1		2-propanol
5.294	VB S	1.91914e5	2.09598e-4	40.22488		Ethanol, %
7.759		-	-	-		1-propanol
9.143		-	-	-		Isobutanol
10.432		-	-	-		1-butanol
11.787		-	-	-		Isoamylol
Totals :				41.23589		

Анализ алкогольных напитков методом «Этанол – внутренний стандарт»

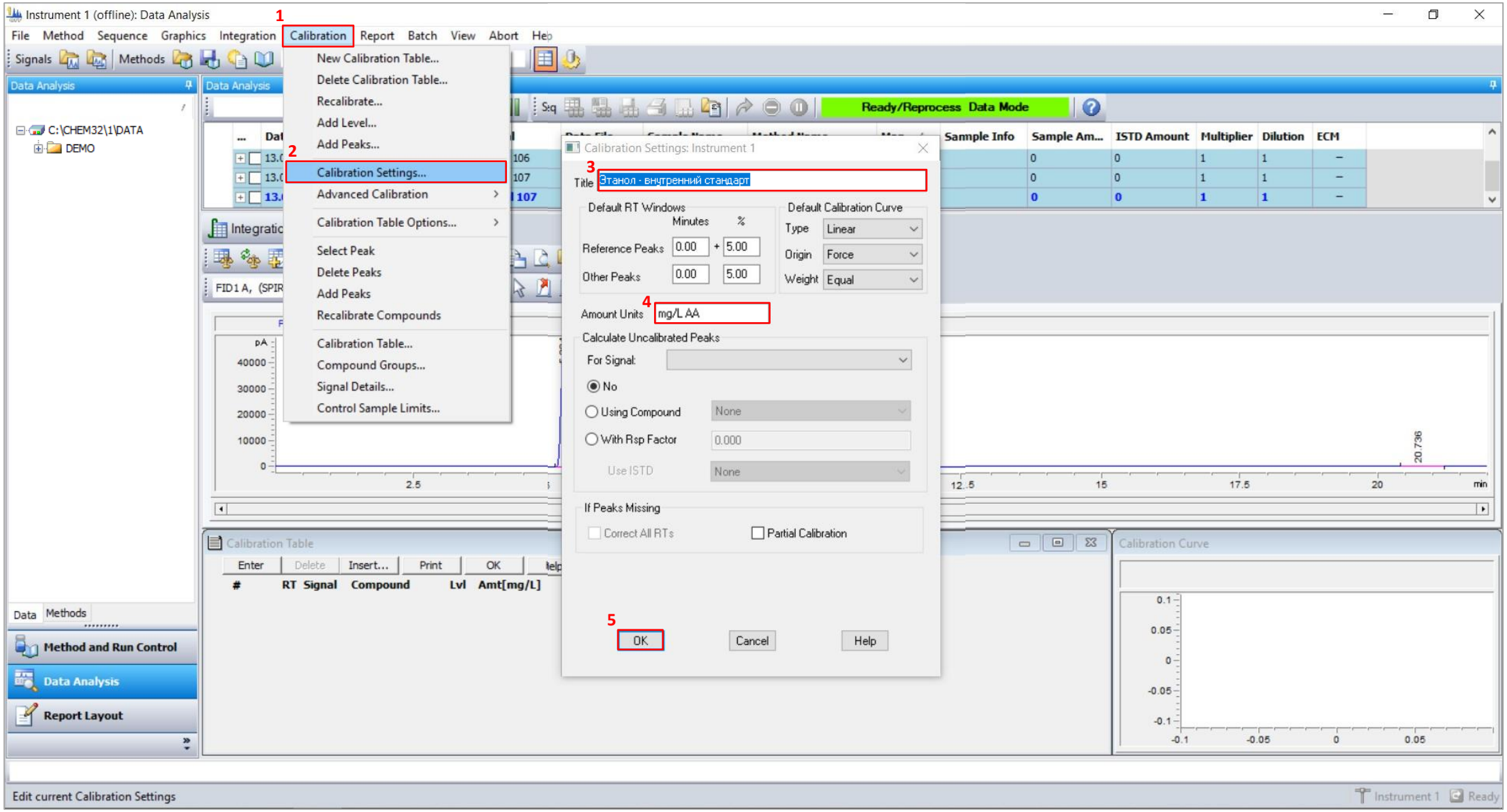
1. Создайте новый метод



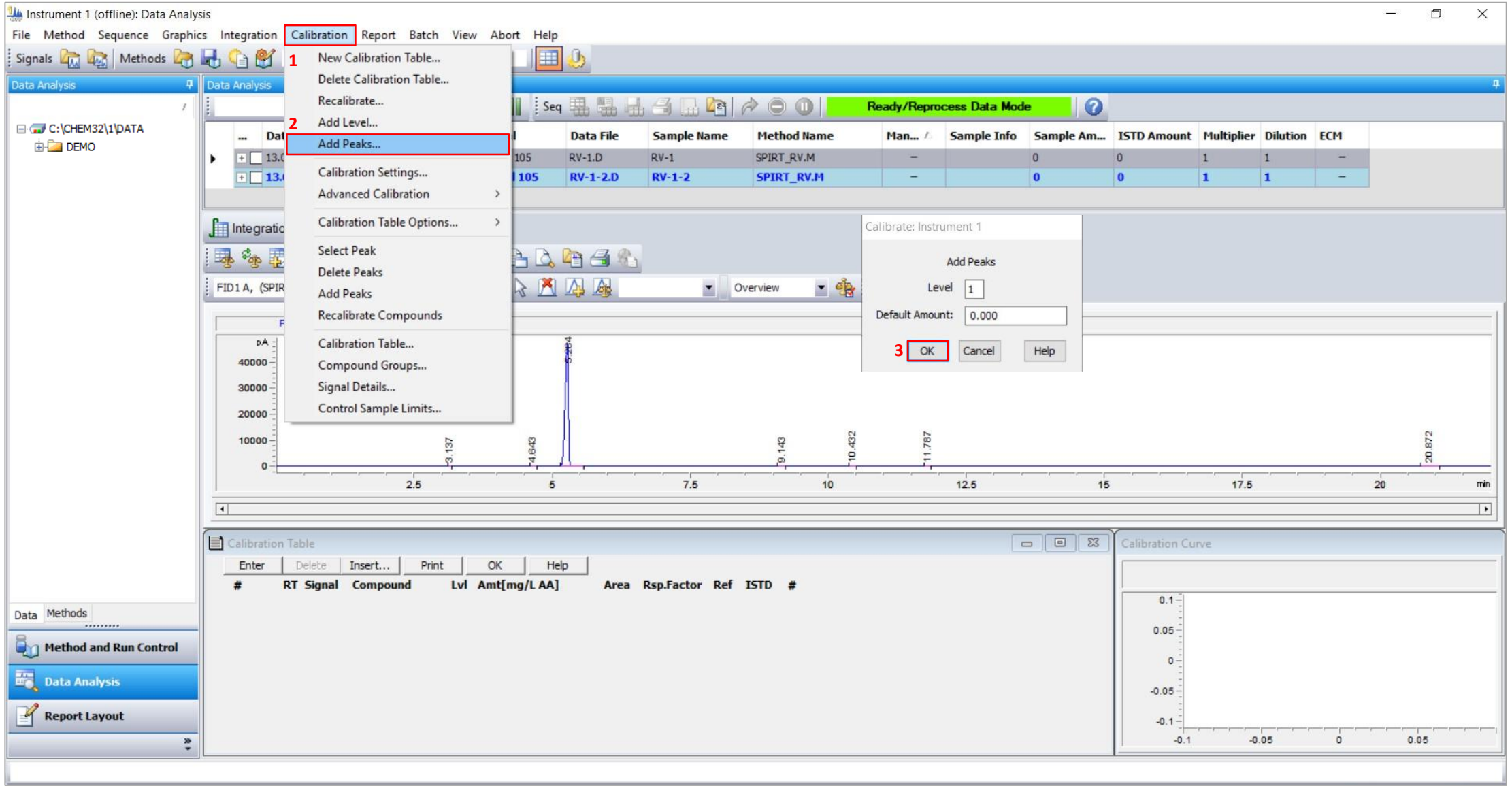
2. Загрузите все измерения раствора РВ-1



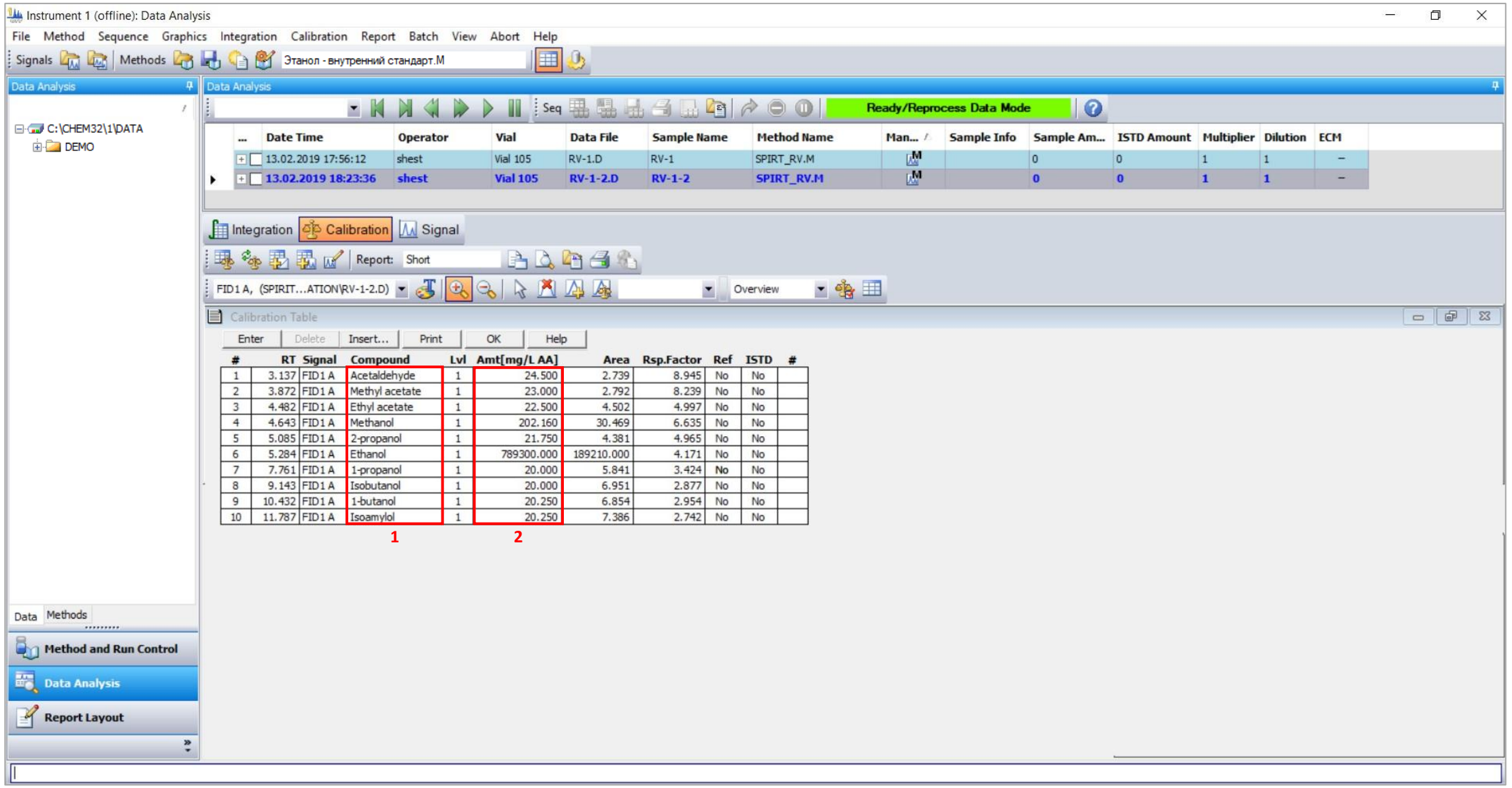
3. Настройте калибровку



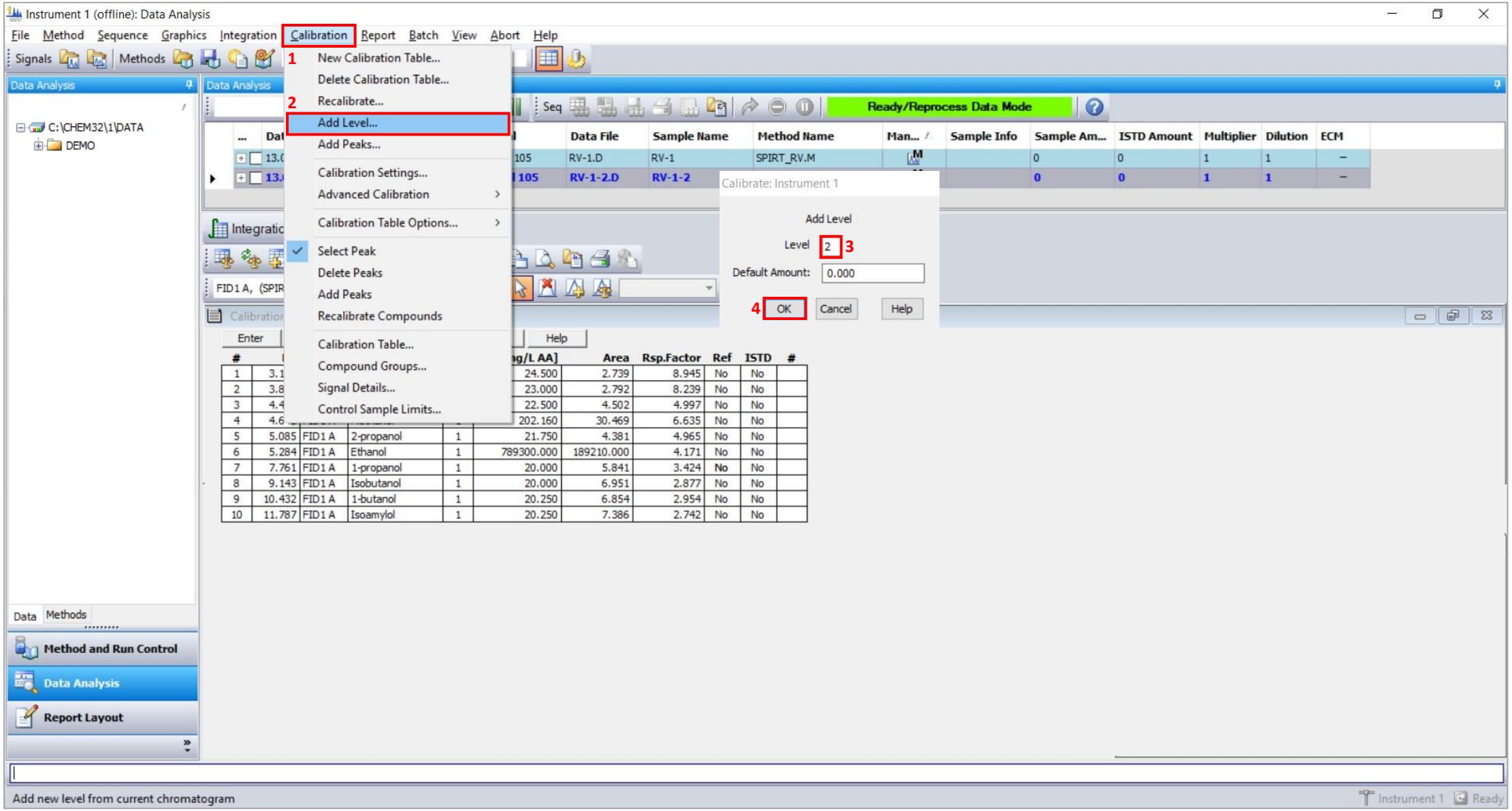
4. Создайте калибровочную таблицу



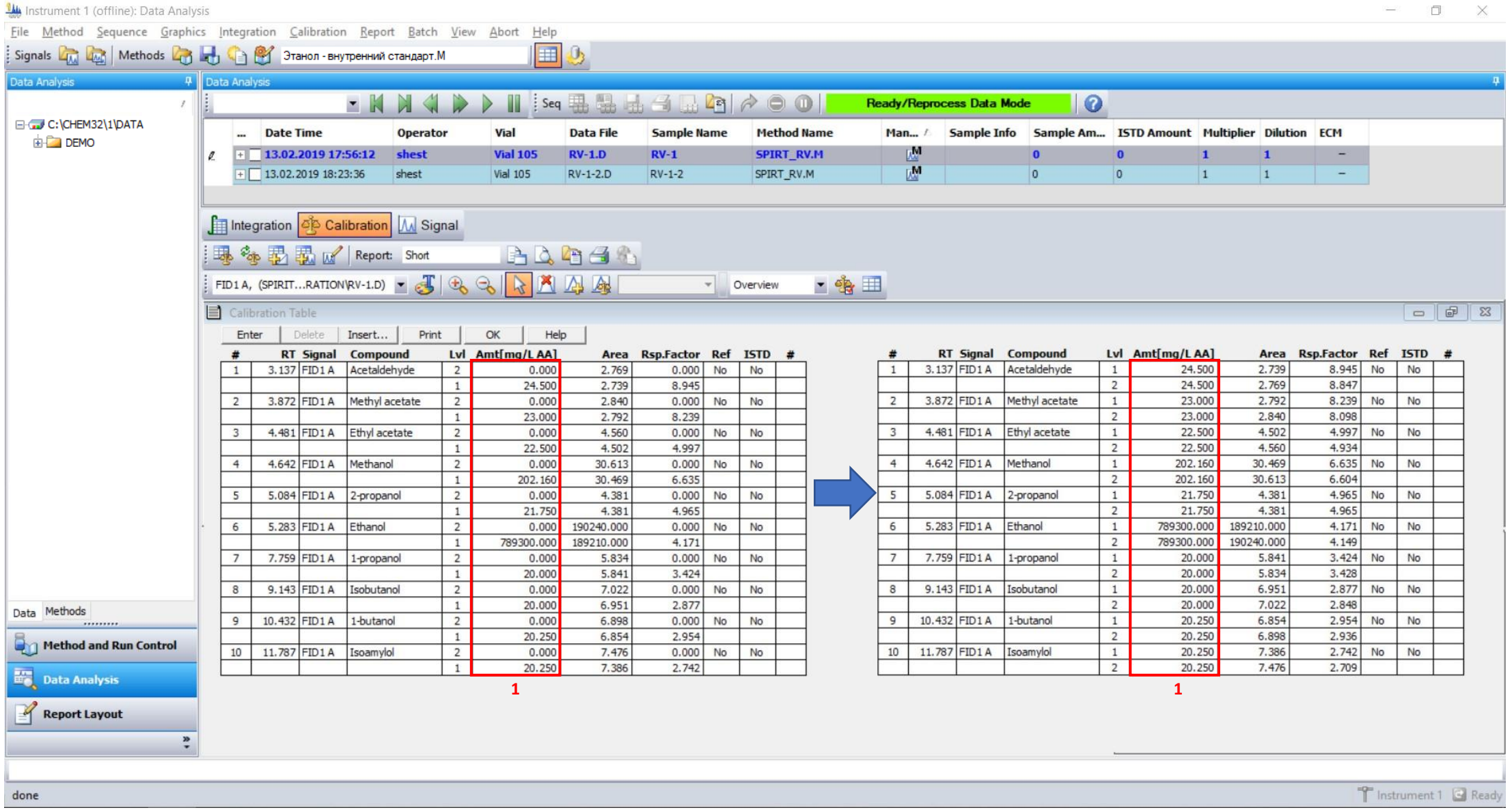
5. Введите паспортные данные для раствора РВ-1



6. Добавьте второе измерение раствора PB-1



7. Введите паспортные данные для раствора РВ-1



...	Date Time	Operator	Vial	Data File	Sample Name	Method Name	Man...	Sample Info	Sample Am...	ISTD Amount	Multiplier	Dilution	ECM
	13.02.2019 17:56:12	shest	Vial 105	RV-1.D	RV-1	SPIRT_RV.M	M		0	0	1	1	–
	13.02.2019 18:23:36	shest	Vial 105	RV-1-2.D	RV-1-2	SPIRT_RV.M	M		0	0	1	1	–

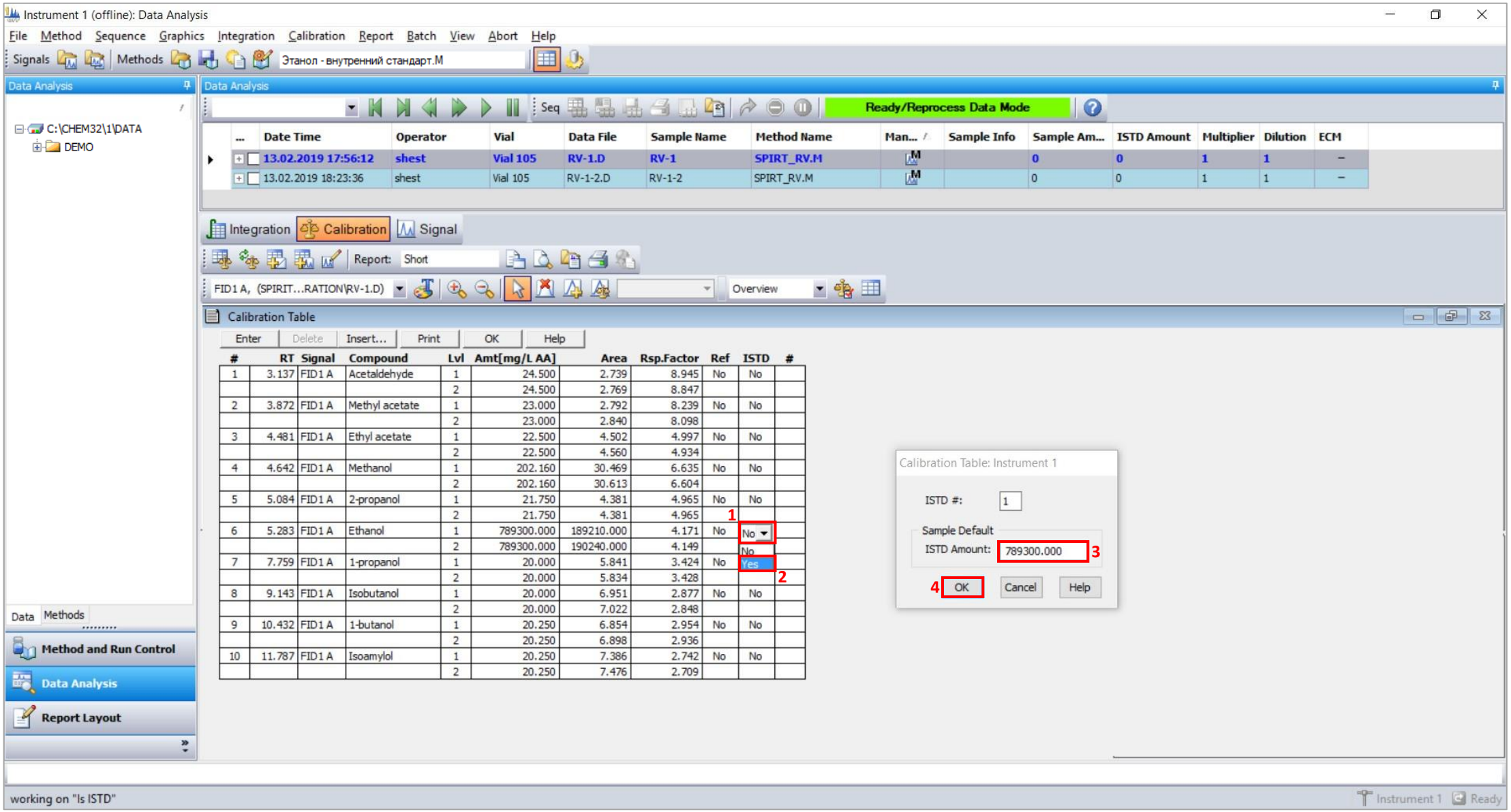
#	RT	Signal	Compound	Lvl	Amt[mg/L AA]	Area	Rsp.Factor	Ref	ISTD	#
1	3.137	FID1 A	Acetaldehyde	2	0.000	2.769	0.000	No	No	
				1	24.500	2.739	8.945			
2	3.872	FID1 A	Methyl acetate	2	0.000	2.840	0.000	No	No	
				1	23.000	2.792	8.239			
3	4.481	FID1 A	Ethyl acetate	2	0.000	4.560	0.000	No	No	
				1	22.500	4.502	4.997			
4	4.642	FID1 A	Methanol	2	0.000	30.613	0.000	No	No	
				1	202.160	30.469	6.635			
5	5.084	FID1 A	2-propanol	2	0.000	4.381	0.000	No	No	
				1	21.750	4.381	4.965			
6	5.283	FID1 A	Ethanol	2	0.000	190240.000	0.000	No	No	
				1	789300.000	189210.000	4.171			
7	7.759	FID1 A	1-propanol	2	0.000	5.834	0.000	No	No	
				1	20.000	5.841	3.424			
8	9.143	FID1 A	Isobutanol	2	0.000	7.022	0.000	No	No	
				1	20.000	6.951	2.877			
9	10.432	FID1 A	1-butanol	2	0.000	6.898	0.000	No	No	
				1	20.250	6.854	2.954			
10	11.787	FID1 A	Isoamylol	2	0.000	7.476	0.000	No	No	
				1	20.250	7.386	2.742			

1

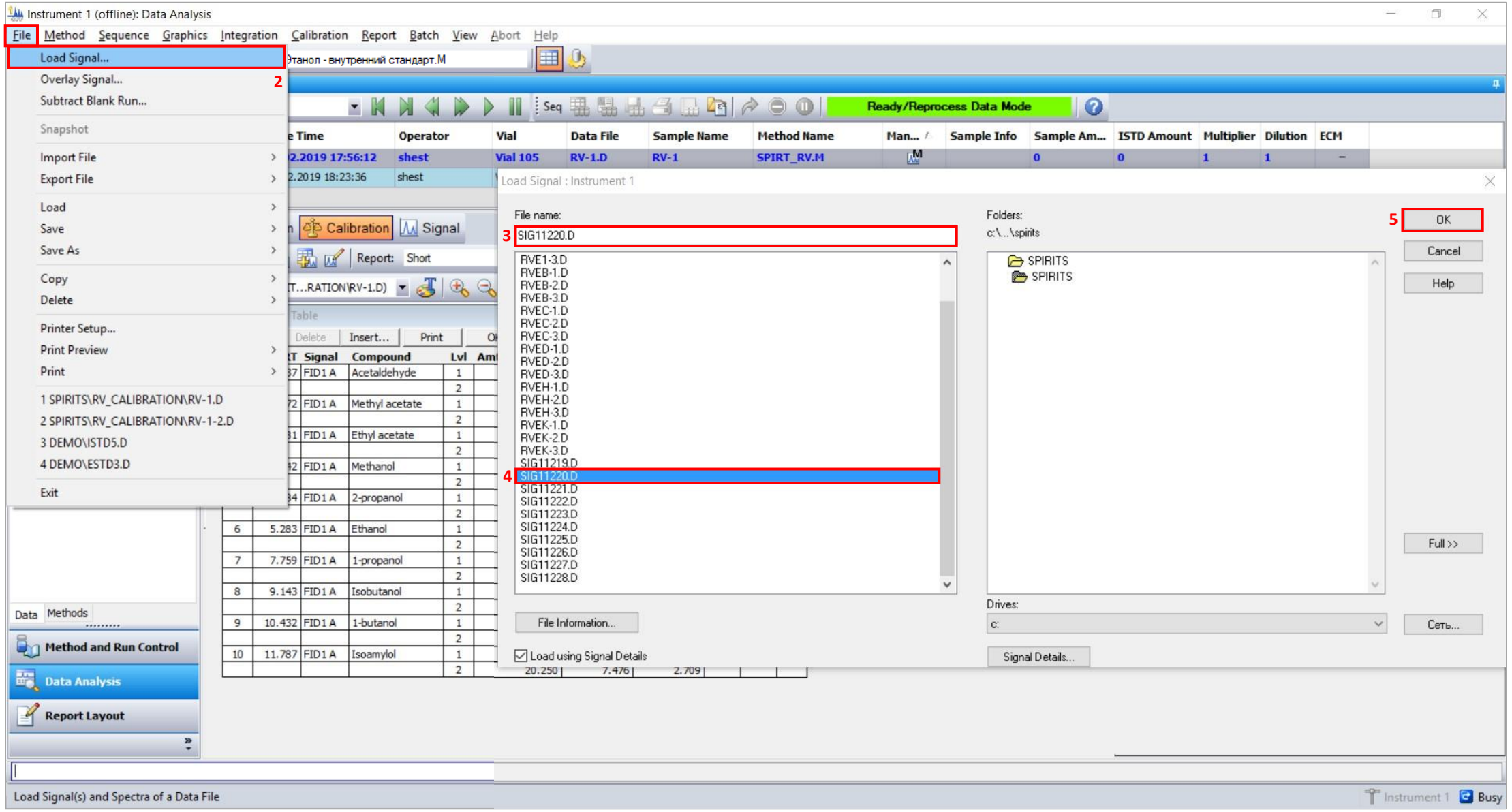
#	RT	Signal	Compound	Lvl	Amt[mg/L AA]	Area	Rsp.Factor	Ref	ISTD	#
1	3.137	FID1 A	Acetaldehyde	1	24.500	2.739	8.945	No	No	
				2	24.500	2.769	8.847			
2	3.872	FID1 A	Methyl acetate	1	23.000	2.792	8.239	No	No	
				2	23.000	2.840	8.098			
3	4.481	FID1 A	Ethyl acetate	1	22.500	4.502	4.997	No	No	
				2	22.500	4.560	4.934			
4	4.642	FID1 A	Methanol	1	202.160	30.469	6.635	No	No	
				2	202.160	30.613	6.604			
5	5.084	FID1 A	2-propanol	1	21.750	4.381	4.965	No	No	
				2	21.750	4.381	4.965			
6	5.283	FID1 A	Ethanol	1	789300.000	189210.000	4.171	No	No	
				2	789300.000	190240.000	4.149			
7	7.759	FID1 A	1-propanol	1	20.000	5.841	3.424	No	No	
				2	20.000	5.834	3.428			
8	9.143	FID1 A	Isobutanol	1	20.000	6.951	2.877	No	No	
				2	20.000	7.022	2.848			
9	10.432	FID1 A	1-butanol	1	20.250	6.854	2.954	No	No	
				2	20.250	6.898	2.936			
10	11.787	FID1 A	Isoamylol	1	20.250	7.386	2.742	No	No	
				2	20.250	7.476	2.709			

1

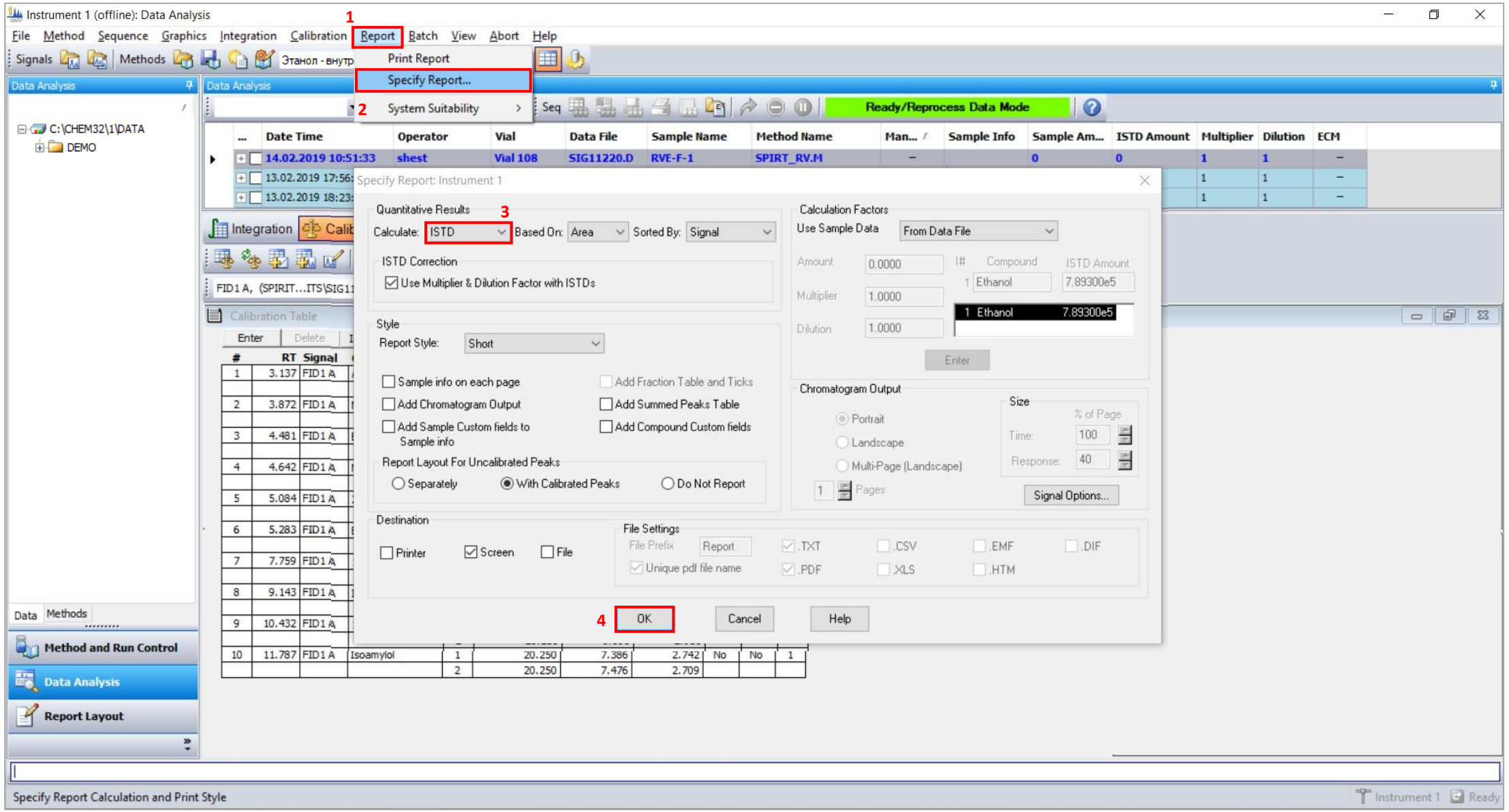
8. Выберите Этанол внутренним стандартом (ISTD)



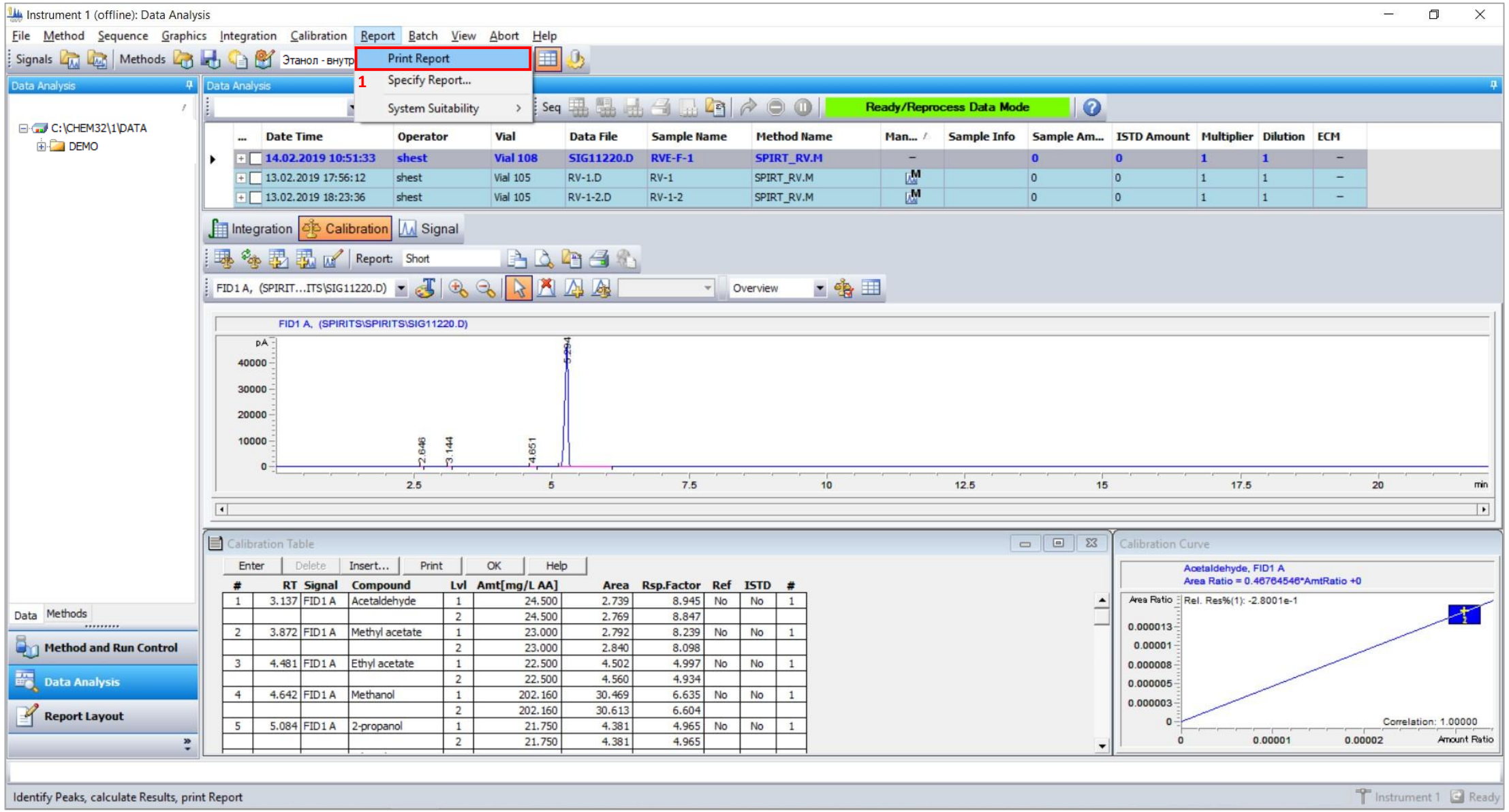
9. Добавьте файлы измерений водки



10. Настройте необходимые параметры отчёта



11. Создайте отчёт



Data File C:\CHEM32\1\DATA\SPIRITS\SPIRITS\SIG11220.D
Sample Name: RVE-F-1

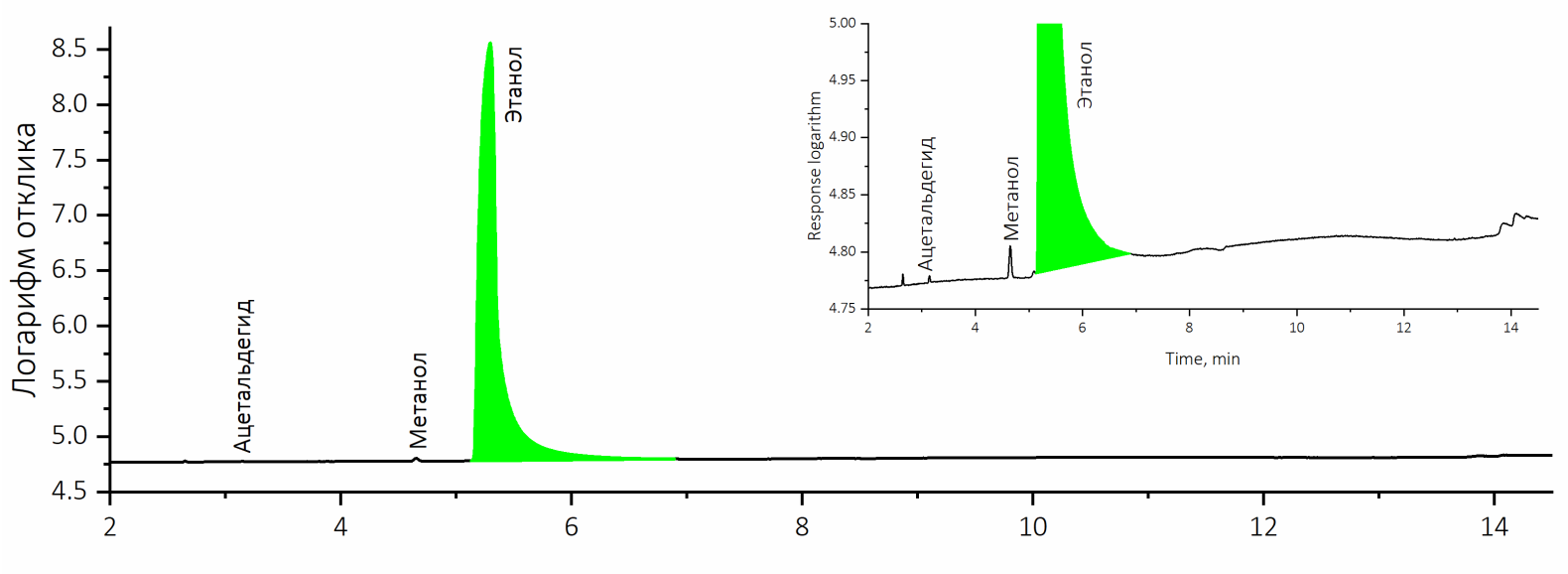
```
    ======================================================================
    Acq. Operator   : shest
    Acq. Instrument : Instrument 1                    Location : Vial 108
    Injection Date  : 14.02.2019 10:51:33                  Inj :   1
                                                     Inj Volume : 1 µl
    Acq. Method     : C:\HPCHEM\1\METHODS1\SPIRT_RV.M
    Last changed    : 14.02.2019 21:05:08 by shest
    Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\ETHANOL_AS_INTERNAL_STANDARD.M
    Last changed    : 29.04.2019 12:04:57
                      (modified after loading)
    Additional Info : Peak(s) manually integrated
    ======================================================================
                           Internal Standard Report
    ======================================================================

    Sorted By             :      Signal
    Calib. Data Modified  :      29.04.2019 11:59:26
    Multiplier            :      1.0000
    Dilution              :      1.0000
    Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
    Sample ISTD Information:
    ISTD  ISTD Amount   Name
      #   [mg/L AA]
    ----|-------------|-------------------------
      1   7.89300e5    Ethanol


    Signal 1: FID1 A,

    RetTime  Type  ISTD    Area     Amt/Area    Amount   Grp   Name
     [min]         used  [pA*s]      ratio    [mg/L AA]
    -------|------|----|----------|----------|----------|--|------------------
      3.144 BB        1 1.92595e-1    2.13837    1.69381    Acetaldehyde
      3.872           1     -          -          -        Methyl acetate
      4.481           1     -          -          -        Ethyl acetate
      4.651 BB        1    1.51070    1.59112    9.88586    Methanol
      5.061 MM R      1 2.00066e-1    1.19343 9.81986e-1    2-propanol
      5.294 VB S I    1 1.91914e5     1.00000 7.89300e5     Ethanol
      7.759           1     -          -          -        1-propanol
      9.143           1     -          -          -        Isobutanol
     10.432           1     -          -          -        1-butanol
     11.787           1     -          -          -        Isoamylol

    Totals without ISTD(s) :               12.56165


    2 Warnings or Errors :

    Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)
    Warning : Calibrated compound(s) not found

    ======================================================================
                             *** End of Report ***
```



```
    ======================================================================
                           Internal Standard Report
    ======================================================================

Sorted By             :      Signal
Calib. Data Modified  :      29.04.2019 11:59:26
Multiplier            :      1.0000
Dilution              :      1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
Sample ISTD Information:
ISTD  ISTD Amount   Name
  #   [mg/L AA]
----|-------------|-------------------------
  1   7.89300e5    Ethanol


Signal 1: FID1 A,

RetTime  Type  ISTD    Area     Amt/Area    Amount   Grp   Name
 [min]         used  [pA*s]      ratio    [mg/L AA]
-------|------|----|----------|----------|----------|--|------------------
  3.144 BB        1 1.92595e-1    2.13837    1.69381    Acetaldehyde
  3.872           1     -          -          -        Methyl acetate
  4.481           1     -          -          -        Ethyl acetate
  4.651 BB        1    1.51070    1.59112    9.88586    Methanol
  5.061 MM R      1 2.00066e-1    1.19343 9.81986e-1    2-propanol
  5.294 VB S I    1 1.91914e5     1.00000 7.89300e5     Ethanol
  7.759           1     -          -          -        1-propanol
  9.143           1     -          -          -        Isobutanol
 10.432           1     -          -          -        1-butanol
 11.787           1     -          -          -        Isoamylol

Totals without ISTD(s) :               12.56165
```

12. Способом, аналогичным п. 8-10, добавьте измерения виски и коньяка и создайте отчеты

Хроматограмма образца водки “Finsky”



Внутренний стандарт (Этанол)

RetTime [min]	Type	ISTD used	Area [pA*s]	Amt/Area ratio	Amount [mg/L AA]	Grp	Name
3.144	BB	1	1.92595e-1	2.13837	1.69381		Acetaldehyde
3.872		1	-	-	-		Methyl acetate
4.481		1	-	-	-		Ethyl acetate
4.651	BB	1	1.51070	1.59112	9.88586		Methanol
5.061	MM R	1	2.00066e-1	1.19343	9.81986e-1		2-propanol
5.294	VB S I	1	1.91914e5	1.00000	7.89300e5		Ethanol
7.759		1	-	-	-		1-propanol
9.143		1	-	-	-		Isobutanol
10.432		1	-	-	-		1-butanol
11.787		1	-	-	-		Isoamylol

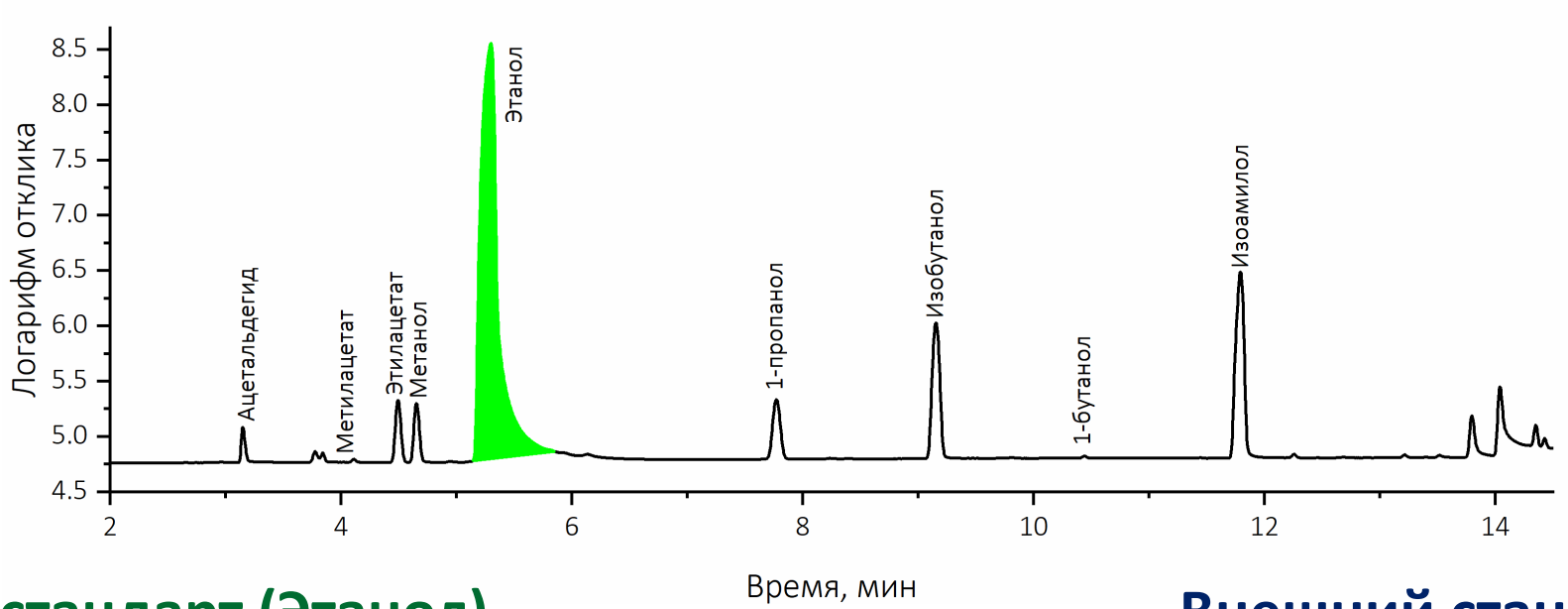
Totals without ISTD(s) : 12.56165

Внешний стандарт

RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Amount [mg/L]	Grp	Name
3.144	BB	1.91441e-1	3.56323	6.82150e-1		Acetaldehyde
3.872		-	-	-		Methyl acetate
4.481		-	-	-		Ethyl acetate
4.651	BB	1.51168	3.34477e-4	5.05623e-4		Methanol, %
5.093	BV	1.59827e-1	2.05442	3.28351e-1		2-propanol
5.294	VB S	1.91914e5	2.09598e-4	40.22488		Ethanol, %
7.759		-	-	-		1-propanol
9.143		-	-	-		Isobutanol
10.432		-	-	-		1-butanol
11.787		-	-	-		Isoamylol

Totals : 41.23589

Хроматограмма образца коньяка “Courvoisier”



Внутренний стандарт (Этанол)

RetTime [min]	Type	ISTD used	Area [pA*s]	Amt/Area ratio	Amount [mg/L AA]	Grp	Name
3.148	BB	1	17.73493	2.13837	158.37769		Acetaldehyde
3.841	VB	1	3.78571	1.96342	31.04139		Methyl acetate
4.493	BV	1	56.87724	1.19359	283.51427		Ethyl acetate
4.652	VB	1	51.86232	1.59112	344.61609		Methanol
5.084		1	-	-	-		2-propanol
5.297	VB S I	1	1.89000e5	1.00000	7.89300e5		Ethanol
7.771	BB	1	78.85472	8.23617e-1	271.22801		1-propanol
9.153	BB	1	421.85425	6.88149e-1	1212.34556		Isobutanol
10.439	BB	1	1.07133	7.07897e-1	3.16720		1-butanol
11.791	BB	1	1211.15601	6.55055e-1	3313.28708		Isoamylol

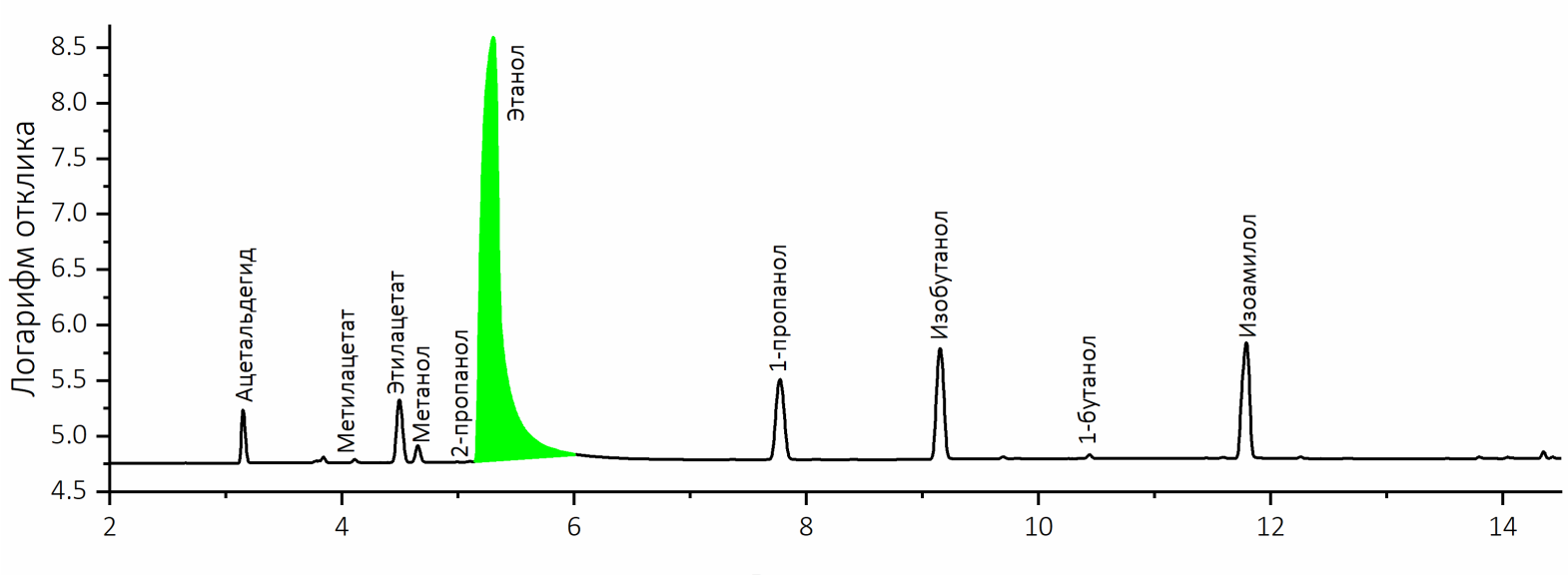
Totals without ISTD(s) : 5617.57729

Внешний стандарт

RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Amount [mg/L]	Grp	Name
3.148	BB	17.70635	3.56323	63.09183		Acetaldehyde
3.841	VB	3.74441	3.26572	12.22820		Methyl acetate
4.493	BV	56.87840	1.98489	112.89747		Ethyl acetate
4.652	VB	51.86296	3.34477e-4	1.73470e-2		Methanol, %
5.084		-	-	-		2-propanol
5.297	VB S	1.88999e5	2.09598e-4	39.61389		Ethanol, %
7.771	BB	78.85083	1.36310	107.48153		1-propanol
9.153	BB	421.74683	1.14250	481.84638		Isobutanol
10.439	BB	1.07213	1.17048	1.25491		1-butanol
11.791	BB	1211.08069	1.08505	1314.08262		Isoamylol

Totals : 2132.51416

Хроматограмма образца виски “Grant’s”



Внутренний стандарт (Этанол)

RetTime [min]	Type	ISTD used	Area [pA*s]	Amt/Area ratio	Amount [mg/L AA]	Grp	Name
3.145	BB	1	28.38794	2.13837	237.17331		Acetaldehyde
3.838	VB	1	2.41633	1.96342	18.53606		Methyl acetate
4.492	BV	1	57.39063	1.19359	267.63611		Ethyl acetate
4.650	VB	1	8.40122	1.59112	52.22678		Methanol
5.099	VV	1	2.69554e-1	1.19343	1.25688		2-propanol
5.298	VB S I	1	2.02020e5	1.00000	7.89300e5		Ethanol
7.770	BB	1	127.91264	8.23617e-1	411.61158		1-propanol
9.148	BB	1	220.70325	6.88149e-1	593.38973		Isobutanol
10.438	BB	1	1.88682	7.07897e-1	5.21855		1-butanol
11.790	BB	1	253.89352	6.55055e-1	649.79731		Isoamylol

Totals without ISTD(s) : 2236.84630

Внешний стандарт

RetTime [min]	Type	Area [pA*s]	Amt/Area	Amount [mg/L]	Grp	Name
3.146	BB	30.36502	3.56323	108.19758		Acetaldehyde
3.839	BB	3.21587	3.26572	10.50212		Methyl acetate
4.493	BV	60.57589	1.98489	120.23659		Ethyl acetate
4.652	VB	8.93475	3.34477e-4	2.98847e-3		Methanol, %
5.098	BV	2.01038e-1	2.05442	4.13015e-1		2-propanol
5.302	VB S	2.14053e5	2.09598e-4	44.86516		Ethanol, %
7.771	BB	135.63293	1.36310	184.88118		1-propanol
9.151	BB	234.27811	1.14250	267.66309		Isobutanol
10.438	BB	2.01285	1.17048	2.35599		1-butanol
11.789	BB	269.12677	1.08505	292.01589		Isoamylol

Totals : 1031.13360

elab@inp.bsu.by