

О валидации модифицированного метода внутреннего стандарта определения количественного содержания летучих компонентов в алкогольной продукции

Введение

На 66-ой сессии Генассамблеи Международной межправительственной организации виноградарства и виноделия (МОВВ) в сентября 2023 года принято решение включить проект СИ-SCMA 2023-09 06 (Method for determination of volatile compounds in spirituous beverages of vitivincultural origin using contained ethanol as a reference substance) в план МОВВ разработки международного стандарта на основе предложенного метода. Одним из этапов предусматривается подготовка и проведение валидации предложенного метода во многих испытательных лабораториях по контролю качества и безопасности алкогольной продукции. С целью обеспечения высокой эффективности валидации метода, устранения материальных, финансовых, трудовых и временных затрат при ее выполнении, предложен алгоритм получения результатов валидации метода на основе перерасчета уже имеющихся экспериментальных данных, полученных в лаборатории при проведении испытаний алкогольной продукции в соответствии с действующими стандартизованными методами.

Газовые хроматографы (ГХ) фирмы Hewlett-Packard (Agilent) являются наиболее распространенными по всему миру для количественного определения летучих компонентов в алкогольной продукции. В том числе, в Беларуси все производственные лаборатории ликероводочных заводов холдинга ОАО МИНСК КРИСТАЛЛ (Гродненский, Брестский, Гомельский, Могилевский, Витебский и Минский ЛВЗ), а также производственные лаборатории СООО «Малиновщизненский спиртоводочный завод – «АКВАДИВ», ООО «Завод Бульбашь», ОАО «Пинский винодельческий завод», Поречский спиртзавод производственный участок ОАО Дятловский ликёро-водочный завод «Алгонь», Мирский спиртзавод ф-л РУП "Гродненский ликеро-водочный завод "Неманофф" и т.д. оснащены хроматографами именно этого известного производителя. В работе представлен подготовленный проект алгоритма эффективной валидации метода на ГХ Agilent, оснащенных программным обеспечением ChemStation.

Теоретические основы метода внешнего стандарта, традиционного метода внутреннего стандарта и модифицированного метода внутреннего стандарта

Установление калибровочных коэффициентов

В случае применения для количественных расчетов метода внешнего стандарта (абсолютная градуировка) градуировочная характеристика измерительного прибора заключается в установлении значения коэффициента отклика детектора на i -ый летучий компонент RF_i (Response Factor – RF), устанавливаются методом одноточечной калибровки по результатам измерений стандартного водно-этанольного раствора (Water Ethanol Solution – далее WES) с объемным содержанием этилового спирта 40 % и с известной концентрацией i -го исследуемого летучего компонента по следующей формуле

$$RF_i = \frac{\sum_{j,k=1}^{M,N} \tilde{C}_{ij}^{WES} \cdot A_{ijk}^{WES}}{\sum_{j,k=1}^{M,N} (A_{ijk}^{WES})^2}, \quad (1)$$

где \tilde{C}_{ij}^{WES} – значение концентрации i -го летучего компонента в j -ом стандартном растворе, выраженное в мг/л; A_{ijk}^{WES} – величина отклика детектора на i -ый исследуемый летучий компонент, выраженная в единицах площади пика, полученная в результате k -го измерения j -го стандартного раствора WES $_j$; M – количество измерений j -го стандартного раствора WES $_j$, N – количество стандартных растворов WES, использованных при установлении калибровочных коэффициентов. Коэффициенты RF_i в данном случае не являются безразмерными величинами и имеют размерность (мг/л)/(площадь пика).

Коэффициента детерминации \tilde{R}_i^2 определяют по следующей формуле

$$\tilde{R}_i^2 = 1 - \frac{\sum_l^S (\tilde{C}_{il}^{WES} - RF_i \cdot A_{il}^{WES})^2}{\sum_l^S (\tilde{C}_{il}^{WES} - \frac{1}{S} \sum_l^S \tilde{C}_{il}^{WES})^2}, \quad (2)$$

где S – суммарное количество всех измеренных хроматограмм стандартных растворов.

В случае применения для количественных расчетов традиционного метода внутреннего стандарта градуировочная характеристика измерительного прибора заключается в установлении значения относительного коэффициента отклика детектора (Relative Response Factor – RRF) на i -ый исследуемый летучий компонент относительно отклика детектора на вещество внутреннего стандарта (Internal Standard – IS) RRF_i^{IS} . Значение коэффициента рассчитывают методом одноточечной калибровки по результатам измерений стандартного водно-этанольного раствора WES_{calibr} с объемным содержанием этилового спирта 40 % и с известной концентрацией i -го исследуемого летучего компонента по следующей формуле

$$RRF_i^{IS} = \frac{\sum_{k=1}^M (\tilde{C}_{i \text{ calibr}}^{WES} / \tilde{C}_{IS \text{ calibr}}^{WES}) \cdot (A_{i \text{ calibr } k}^{WES} / A_{IS \text{ calibr } k}^{WES})}{\sum_{k=1}^M (A_{i \text{ calibr } k}^{WES} / A_{IS \text{ calibr } k}^{WES})^2}, \quad (3)$$

где $\tilde{C}_{i \text{ calibr}}^{WES}$ и $\tilde{C}_{IS \text{ calibr}}^{WES}$ значения концентрации i -го исследуемого летучего компонента и вещества внутреннего стандарта, соответственно, в стандартном растворе WES_{calibr} , используемом при установлении калибровочных коэффициентов, выраженные в мкг/г; $A_{этанол \text{ calibr } k}^{WES}$ и $A_{i \text{ calibr } k}^{WES}$ величины отклика детектора на вещество внутреннего стандарта и на i -ый исследуемый летучий компонент, соответственно, выраженные в единицах площади пика, полученные в результате k -го измерения стандартного раствора WES_{calibr} ; M – количество измерений калибровочного стандартного раствора WES_{calibr} . Важно отметить, что в данном случае коэффициенты RRF_i^{IS} являются безразмерными величинами.

Расчеты коэффициента детерминации \tilde{R}_i^2 выполняют по следующей формуле

$$\tilde{R}_i^2 = 1 - \frac{\sum_l^S (\tilde{C}_{i,l}^{WES} - RRF_i^{IS} \cdot \tilde{C}_{IS,l}^{WES} \cdot A_{i,l}^{WES} / A_{IS}^{WES})^2}{\sum_l^S (\tilde{C}_{i,l}^{WES} - \frac{1}{S} \sum_k^S \tilde{C}_{i,k}^{WES})^2}. \quad (4).$$

В случае применения для количественных расчетов модифицированного метода внутреннего стандарта с использованием этилового спирта, присутствующего в испытуемом образце, в качестве референсного вещества, градуировочная характеристика измерительного прибора заключается в установлении значения относительного коэффициента отклика детектора (Relative Response Factor – RRF) на i -ый исследуемый летучий компонент относительно отклика детектора на этанол $RRF_i^{этанол}$. Значение коэффициента рассчитывают методом одноточечной калибровки по результатам измерений стандартного водно-этанольного раствора WES_{calibr} с объемным содержанием этилового спирта 40 % и с известной концентрацией i -го исследуемого летучего компонента по следующей формуле

$$RRF_i^{этанол} = \frac{\sum_{k=1}^M C_{i,calibr}^{WES} \cdot (A_{i,calibr k}^{WES} / A_{этанол,calibr k}^{WES})}{\rho_{этанол} \cdot \sum_{k=1}^M (A_{i,calibr k}^{WES} / A_{этанол,calibr k}^{WES})^2}, \quad (5)$$

где $C_{i,calibr}^{WES}$ значение концентрации i -го исследуемого летучего компонента в стандартном растворе WES_{calibr} , используемом при установлении калибровочных коэффициентов, выраженное в мг/л безводного спирта (Absolute Alcohol – AA); $\rho_{этанол}$ – значение концентрации этанола в стандартном растворе WES_{calibr} , выраженное в мг/л безводного спирта (Absolute Alcohol – AA), равно табличному значению плотности безводного этанола, $\rho_{этанол} = 789270$ мг/л; $A_{этанол,calibr k}^{WES}$ и $A_{i,calibr k}^{WES}$ – величина отклика детектора на этанол и на i -ый исследуемый летучий компонент, выраженная в единицах площади пика, полученная в результате k -го измерения стандартного раствора WES_{calibr} ; M – количество измерений калибровочного стандартного раствора WES_{calibr} . Важно отметить, что в данном случае коэффициенты $RRF_i^{этанол}$ являются безразмерными величинами.

Расчеты коэффициента детерминации R_i^2 выполняют по следующей формуле

$$R_i^2 = 1 - \frac{\sum_l^S (C_{i,l}^{WES} - RRF_i \cdot \rho_{\text{этанол}} \cdot A_{i,l}^{WES} / A_{\text{этанол calibr l}}^{WES})^2}{\sum_l^S (C_{i,l}^{WES} - \frac{1}{S} \sum_k^S C_{i,k}^{WES})^2} \quad (6)$$

Установление концентрации летучих компонентов в образце

В случае применения для количественных расчетов метода внешнего стандарта концентрацию летучих компонентов, выраженную в мг/л, в испытуемом образце рассчитывают по следующей формуле,

$$\tilde{C}_i [\text{мг/л}] = RRF_i \cdot A_i \quad (7)$$

где A_i – величины отклика детектора на i -ый исследуемый летучий компонент.

В случае применения для количественных расчетов метода внутреннего стандарта концентрацию летучих компонентов, выраженную в мкг/г, в испытуемом образце рассчитывают по следующей формуле,

$$C_i [\text{мкг/г}] = RRF_i^{IS} \cdot C^{IS} \cdot \frac{A_i}{A_{IS}} \quad (8)$$

где C^{IS} – величина концентрации вещества внутреннего стандарта в испытуемом образце в размерности мкг/г; A_i и A_{IS} – величина отклика детектора на i -ый исследуемый летучий компонент и на вещество внутреннего стандарта, соответственно, выраженная в единицах площади пика.

В случае применения для количественных расчетов модифицированного метода внутреннего стандарта с использованием этилового спирта, присутствующего в испытуемом образце, в качестве референсного вещества, концентрацию летучих компонентов, выраженную в мг/л АА (Absolute Alcohol – АА), в испытуемом образце рассчитывают по следующей формуле,

$$C_i [\text{мг/л АА}] = RRF_i^{\text{этанол}} \cdot \rho_{\text{этанол}} \cdot \frac{A_i}{A_{\text{этанол}}}, \quad (9)$$

где A_i и $A_{\text{этанол}}$ – величина отклика детектора на i -ый исследуемый летучий компонент и на этанол, соответственно, выраженная в единицах площади пика.

Из анализа формулы (9) следует, что концентрация i -го исследуемого летучего компонента, равна в точности табличному значению плотности

этанола, умноженному на величину отношения скорректированного отклика детектора на исследуемый i -ый летучий компонент к отклику детектора на этанол. Как следствие, формула (9) может быть представлена в следующем простом виде

$$C_i = 789270 \cdot \frac{RRF_i^{\text{этанол}} \cdot A_i}{A_{\text{этанол}}} \quad (10)$$

Концентрация метилового спирта, выраженная в объемных процентах % (v/v) и в объемных процентах в перечете на безводный спирт (этиловый), может быть пересчитана по следующей формуле

$$C_{\text{метанол}} [\%, v/v] = C_{\text{метанол}} [\text{мг/л}] / \rho_{\text{метанол}} [\text{мг/л}] \cdot 100\%, \quad (11)$$

$$C_{\text{метанол}} [\%, v/v \text{ AA}] = C_{\text{метанол}} [\text{мг/л AA}] / \rho_{\text{метанол}} [\text{мг/л}] \cdot 100\%, \quad (12)$$

где $\rho_{\text{этанол}} = 792000$ мг/л.

Контроль правильности полученных результатов

Контроль правильности результатов, полученных для модельных растворов, считают приемлемой в случае, когда выполняется условие

$$\delta_i \leq K_i, \quad (13)$$

где δ_i – относительное смещение полученного экспериментального значения концентрации i -го исследуемого летучего компонента в проанализированном модельном растворе или образце алкогольного продукта с добавкой, %; K_i – контрольное значение параметра для оценки относительного смещения, %.

В случае модельных растворов относительное смещение рассчитывают по формуле

$$\delta_i^j = \frac{|C_i - \mu_i|}{\mu_i} \cdot 100\%, \quad (14)$$

где C_i – концентрации i -го летучего компонента в проанализированном модельном растворе, рассчитанная по данным хроматографического измерения, мг/л безводного спирта; μ_i – известное приписанное значение концентрации i -го летучего компонента в проанализированном модельном растворе, мг/л безводного спирта.

В случае проб алкогольных и спиртосодержащих продуктов относительное смещение рассчитывают по формуле

$$\delta_i^{\text{доб}} = \frac{|\Delta C_i - \Delta \mu_i|}{\Delta \mu_i} \cdot 100 \%, \quad (15)$$

где

$$\Delta C_i = C_i^{\text{добавка}} - C_i^{\text{без добавки}}, \quad (16)$$

где ΔC_i – концентрация добавки i -го летучего компонента в образец алкогольного продукта с добавкой, мг/л безводного спирта; $\Delta \mu_i$ – известное приписанное значение концентрации добавки в образце алкогольного продукта с добавкой, мг/л безводного спирта; $C_i^{\text{добавка}}$ и $C_i^{\text{без добавки}}$ – концентрация i -го летучего компонента в образце алкогольного продукта с добавкой и без добавки, рассчитанная по данным хроматографического измерения, мг/л безводного спирта.

Оценка эффективности выполненной перегонки

Оценка эффективности выполненной перегонки выполнялась путем оценки параметра Rec , который рассчитывался по формуле

$$Rec = \frac{C_{\text{метанол}}^{\text{перегнанный}}}{C_{\text{метанол}}^{\text{исходный}}} \cdot 100 \%, \quad (17)$$

где $C_{\text{метанол}}^{\text{перегнанный}}$ и $C_{\text{метанол}}^{\text{исходный}}$ – концентрация метилового спирта в дистилляте и в исходном образце алкогольного напитка, соответственно, мг/л безводного спирта.

В случае, если значение Rec находилось в диапазоне от 95 до 105 %, перегонка алкогольного напитка признавалась эффективной.

Расчет концентраций по модифицированному методу внутреннего стандарта при работе с программным обеспечением ChemStation и Хроматэк Аналитик

Программное обеспечение современных хроматографических комплексов позволяет экспортировать полученные значения измеренных хроматограмм стандартных растворов и испытуемых образцов алкогольной продукции в широко используемые вычисляемые таблицы, например, в таблицы MS Excel. Это обстоятельство предоставляет удобную возможность выполнять расчет количественного содержания летучих компонентов с помощью модифицированного метода внутреннего стандарта на основе данных

измеренных хроматограмм при выполнении испытаний по принятым в лаборатории нормативным документам. Таким образом, на основании полученных исходных экспериментальных данных можно синхронно получать отчет выполненных испытаний по методу внешнего стандарта или по традиционному методу внутреннего стандарта и по модифицированному методу внутреннего стандарта.

Определение количественного содержания летучих компонентов в алкогольной продукции в производственных лабораториях спиртовых, ликероводочных и вино-водочных заводов в Республике Беларусь, а также в испытательных лабораториях по контролю качества и безопасности импортируемой алкогольной продукции выполняется на газовых хроматографах Agilent (HP) и Хроматэк-Кристалл, работающих под управлением программного обеспечения ChemStation и Хроматэк Аналитик, соответственно. Ниже представлены алгоритмы выполнения опробования и валидации предложенного метода при работе на выше указанных приборах.

Численные значения относительных коэффициентов отклика RRF рассчитывают по данным трех измеренных хроматограмм стандартного раствора с количественным содержанием исследуемых летучих компонентов как указано для стандартного раствора РВ-1 из набора ГСО 8405-2003.

Работа в программном обеспечении ChemStation

Папку с размещенными в ней измеренными хроматограммами стандартных растворов РВ-3, РВ-2 и РВ-1 переименовывают в папку **C:\Chem32\1\DATA\Калибровка_по_РВ_8405-2003**.

В папку **C:\Chem32\1\DATA** размещают рабочий файл формата **.xls** с названием **Intelligent_use_of_Ethanol_GOST.xls**.

Выполняют экспорт данных измеренных хроматограмм стандартных растворов РВ-3, РВ-2 и РВ-1 в файл формата ***.xls**. По умолчанию этому файлу присваивается имя **REPORT01.xls** и размещается он в папке, где ранее была записана измеренная хроматограмма. Если файл градуировочной хроматограммы назывался **“101F0301.D”**, то файл **REPORT01.xls** с данными будет находиться по адресу **C:\Chem32\1\DATA\Калибровка_по_РВ_8405-2003/101F0301.D**. При экспорте данных в файл формата ***.xls** одновременно происходит экспорт данных в файл формата ***.pdf** по умолчанию с названием папки данных измеренной хроматограммы.

Пример расположения папок измеренных хроматограмм градуировочных растворов и расположение в них экспортированных файлов приведен на Рис. 1.

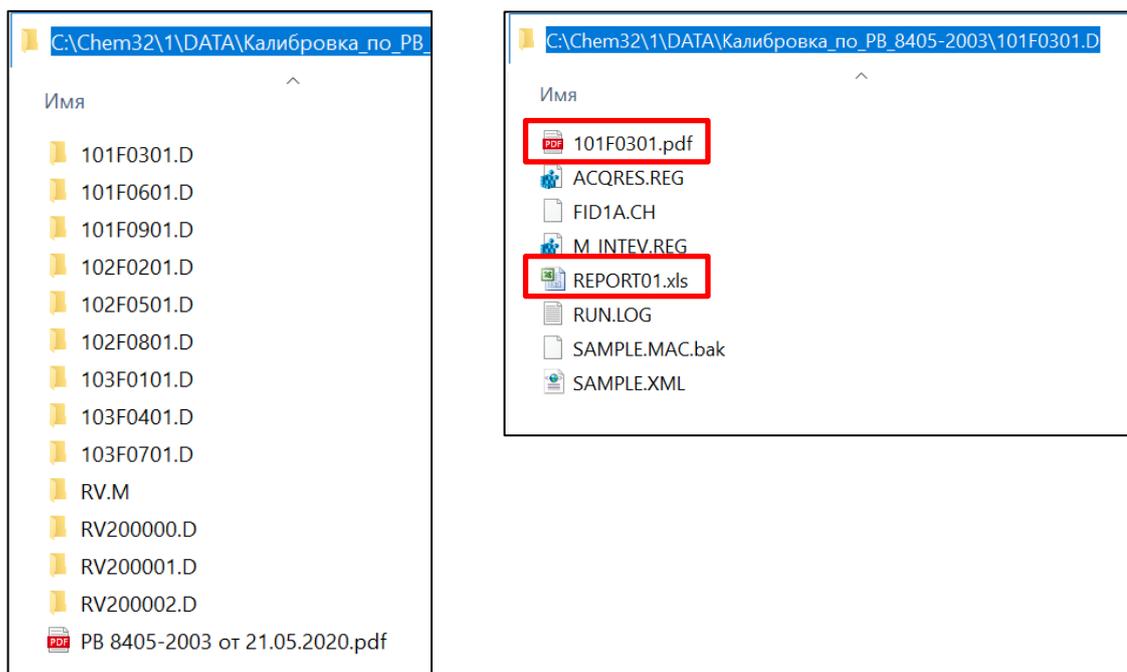


Рис. 1. Перечень измеренных по три раза хроматограмм градуировочных растворов РВ-3, РВ-2 и РВ-1 и расположение в них экспортированных файлов, которые выделены красной рамкой.

Во всех папках переименовывают экспортированные файлы **REPORT01.xls** на названия соответствующих экспортированных отчетов с расширением **pdf**.

Для расчета относительных коэффициентов отклика RRF открывают рабочий файл с названием **Intelligent_use_of_Ethanol_GOST.xls** и экспортированные файлы с отчетами трех измеренных хроматограмм градуировочного раствора РВ-1: **101F0301.xls**, **101F0601.xls** и **101F0901.xls**.

На Рис. 2 представлена экранная копия страницы “**RRF этанол**” открытой книги **Intelligent_use_of_Ethanol_GOST.xls** с результатами расчета коэффициентов RRF.

Компонент	Имя образца PB-1	Сертификат Конц-ия мг/л	Сертификат Конц-ия мг/л AA	Площадь 1	Площадь 2	Площадь	RRF этанол
ацетальдегид		9.6	24	4.9744	5.0799	5.017	1.757
метилацетат		9.2	23	4.8259	4.8156	4.825	1.754
этилацетат		9	22.5	6.1785	6.1652	6.195	1.339
метанол		0.0105	207.9	51.2715	51.3377	51.542	1.488
2-пропанол		7.9	19.75	5.4995	5.9041	5.687	1.274
этанол		40	789270	289707.8	290284.9	290725	1.000
1-пропанол		8	20	8.5394	8.1016	9.288	0.848
изобутанол		8	20	11.4901	11.5116	11.542	0.639
1-бутанол		8.1	20.25	10.0154	10.1095	10.094	0.739
изоамилпол		8.1	20.25	11.8417	11.8261	11.850	0.629

Рис. 2. Значения рассчитанных коэффициентов RRF приведены в ячейках H0:H19.

На Рис. 3 представлена экранная копия страницы “Отчет через этанол” открытой книги **Intelligent_use_of_Ethanol_GOST.xls** с результатами расчета

Компонент	Площадь	RRF этанол	Концентрация [мг/л AA]
ацетальдегид	2.085	1.7566	10.24
метилацетат	2.284	1.7539	11.19
этилацетат	3.105	1.3389	11.62
метанол	24.920	1.4878	103.63
2-пропанол	2.189	1.2738	7.79
этанол	282382.1	1.0000	789270.0
1-пропанол	2.529	0.8483	6.00
изобутанол	5.439	0.6387	9.71
1-бутанол	4.765	0.7392	9.85
изоамилпол	5.665	0.6290	9.96
метанол, % (v/v)			0.0131

Рис. 3. Значения рассчитанных величин количественного содержания летучих компонентов в испытуемом образце PB-2 по алгоритму с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта в размерности “мг/л AA” представлены в ячейках D10:D19.

На Рис. 4 представлена экранная копия страницы “Правильность через PB-2” открытой книги **Intelligent_use_of_Ethanol_GOST.xls** с результатами контроля правильности

выполнения измерений по алгоритму с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта.

Компонент	RRF этанол	Сертификат		1-ое изм. PB-2		Относит. смещение, %	2-ое изм. PB-2		Относит. смещение, %	3-ее изм. PB-2		Относит. смещение, %
		конц-ия [мг/л]	конц-ия [мг/л AA]	Площадь	Измеренная конц-ия [мг/л AA]		Площадь	Измеренная конц-ия [мг/л AA]		Площадь	Измеренная конц-ия [мг/л AA]	
ацетальдегид	1.7566	4.90	12.25	2.46	11.59	-5.5	2.26	12.10	-1.2	2.52	11.99	-2.1
метилпропанол	1.7539	4.60	11.50	2.34	10.98	-4.5	2.46	11.63	1.1	2.39	11.34	-1.4
этилпропанол	1.3389	4.50	11.25	3.14	11.25	0.0	3.13	11.29	0.4	2.95	10.67	-5.1
метанол	1.4878	0.0053	104.04	26.43	105.26	0.3	26.58	106.48	1.5	26.27	105.77	0.8
2-пропанол	1.2738	4.10	10.25	2.14	7.29	-28.9	2.76	9.47	-7.6	2.34	8.08	-21.2
этанол	1.0000	40	789270	294854.8	789270.0	0.0	293154.4	789270.00	0.0	291724.1	789270.00	0.0
1-пропанол	0.8483	4.00	10.0	4.25	9.66	-3.4	4.49	10.26	2.6	4.30	9.87	-1.3
изобутанол	0.6387	4.00	10.0	5.87	10.04	0.4	5.81	10.00	0.0	5.75	9.94	-0.6
1-бутанол	0.7392	4.00	10.0	5.18	10.24	2.4	5.01	9.97	-0.3	5.15	10.31	3.1
изоамилол	0.6290	4.00	10.0	6.12	10.30	3.0	6.02	10.19	1.9	5.95	10.12	1.2
метанол, % (v/v)		0.0053	0.01325		0.01329	0.3		0.01344	1.5		0.01336	0.8

Рис. 4. Значения рассчитанных величин количественного содержания летучих компонентов в испытуемом образце PB-2 в соответствии с техническим регламентом ТР ЕАЭС 047/2018 требуемой размерности “мг/л AA” и сравнение с соответствующими значениями из сертификата на испытуемый образец. Величины рассчитанных относительных смещений обозначены красной рамкой.

Работа в программном обеспечении Хроматэк Аналитик, способ 1

На основании измеренных хроматограмм стандартных образцов ГСО-8405 и испытуемых образцов алкогольной продукции возможно одновременно получать протоколы расчетов количественного определения летучих компонентов в алкогольной продукции по методу внешнего стандарта и по модифицированному методу внутреннего стандарта с помощью программы Excel.

При проведении испытаний алкогольной продукции по ГОСТам стран ЕАЭС получают следующий набор измеренных хроматограмм стандартных растворов ГСО 8405-2001.

Три уровня концентраций летучих компонентов в стандартных растворах ГСО-3, ГСО-2 и ГСО-1.

6 измеренных хроматограмм: ГСО-3-1, ГСО-3-2, ГСО-2-2, ГСО-2-3, ГСО-1-1, ГСО-1-3.

Открыть хроматограмму

Хроматограммы E:\Toktaev\Analytic 3\Projects\Водка3\chromatograms

Номер	Дата и время	Проба	Операт	Назначение	Объём	Метод	Тип
36	19.10.2016 8:25:02	ГСО-3-1	Титова	Градуировка	1	D1DB43CB016E47818C38E28CCF68F94	
37	19.10.2016 8:47:26	ГСО-3-2	Титова	Градуировка	1	2016-10-19 08-25-02 0036	
41	19.10.2016 10:17:18	ГСО-2-2	Титова	Градуировка	1	2016-10-19 09-54-42 0040	
42	19.10.2016 10:39:53	ГСО-2-3	Титова	Градуировка	1	2016-10-19 10-17-18 0041	
44	19.10.2016 11:25:00	ГСО-1-1	Голоднова	Градуировка	1	2016-10-19 11-02-22 0043	
46	19.10.2016 12:08:13	ГСО-1-3	Голоднова	Градуировка	1	2016-10-19 11-45-39 0045	
53	19.10.2016 14:56:08	Водка Градус	клеева	Анализ	1	Водка 2-125	
54	19.10.2016 15:18:40	Водка Градус	клеева	Анализ	1	Водка 2-125	
69	19.10.2016 21:14:38	Водка Путинка	Голоднова	Анализ	1	2016-10-19 15-18-40 0054	
70	19.10.2016 21:37:04	Водка Путинка	Голоднова	Анализ	1	2016-10-19 21-14-38 0069	
74	20.10.2016 12:33:11	Водка 5 Озер	Клеева	Анализ	1	2016-10-19 21-37-04 0070	
75	20.10.2016 12:55:38	Водка 5 Озер	Клеева	Анализ	1	2016-10-20 12-33-11 0074	

E:\Toktaev\Analytic 3\Projects\Водка3\chromatograms\2016-10-19 21-37-04 0070.chrx

Открыть Отмена

Рис. 5. Список хроматограмм.

Для последующих определений калибровочных коэффициентов по методу внешнего стандарта (абсолютная градуировка) и по модифицированному методу внутреннего стандарта (этанол в качестве внутреннего стандарта) необходимо на страницу в таблице MS Excel передать (экспортировать) из указанных шести хроматограмм значения площадей (откликов детектора) и концентраций (паспортные значения концентраций, занесенные ранее оператором из паспорта на ГСО) исследуемых летучих компонентов и этанола.

Снимки экрана с хроматограммами градуировочных растворов. В них имеются данные значений паспортных концентраций исследуемых летучих компонентов.

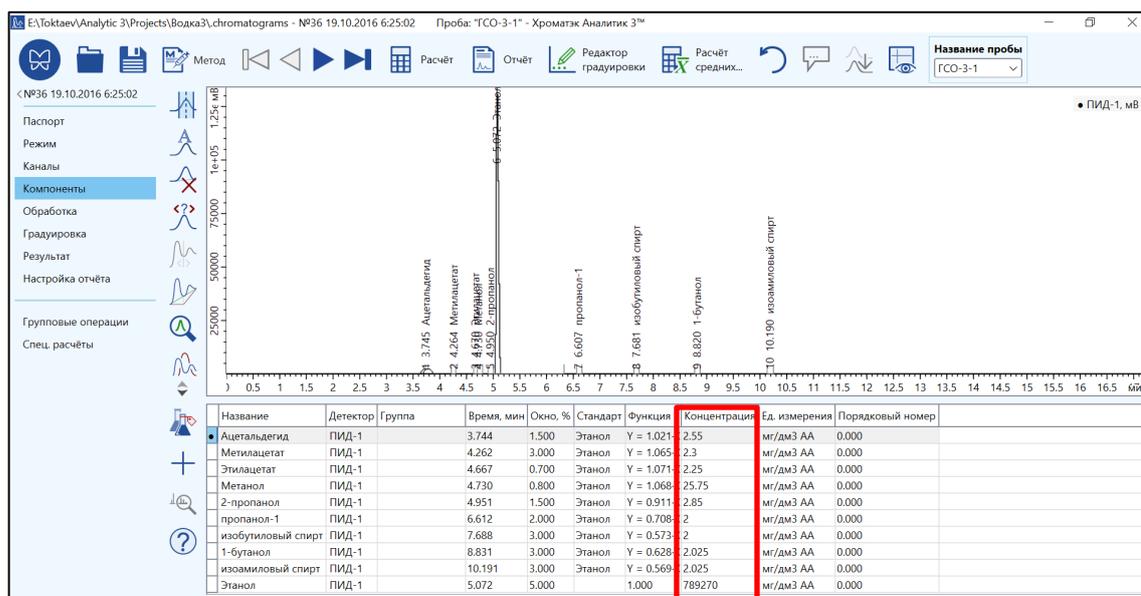


Рис. 6. Концентрации летучих компонентов в ГСО-3. Измерения ГСО-3-1 и ГСО-3-2.

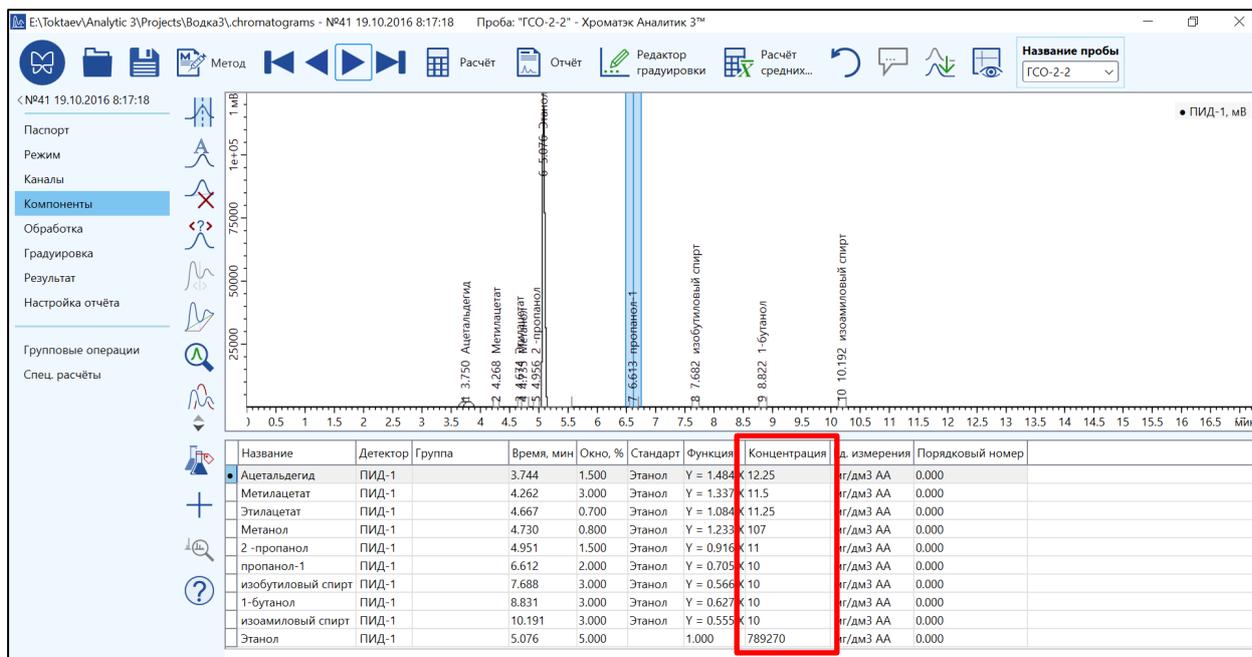


Рис. 7. Концентрации летучих компонентов в ГСО-2. Измерения ГСО-2-2 и ГСО-2-3.

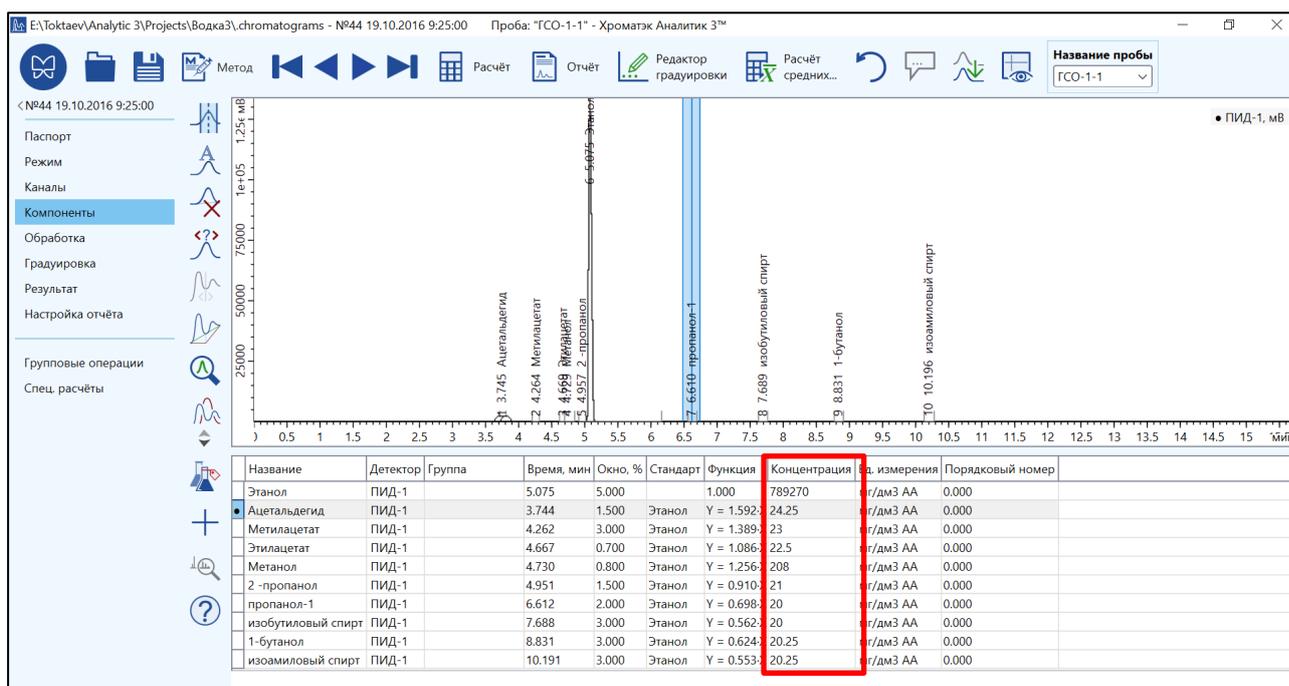


Рис. 8. Концентрации летучих компонентов в ГСО-1. Измерения ГСО-1-1 и ГСО-1-3.

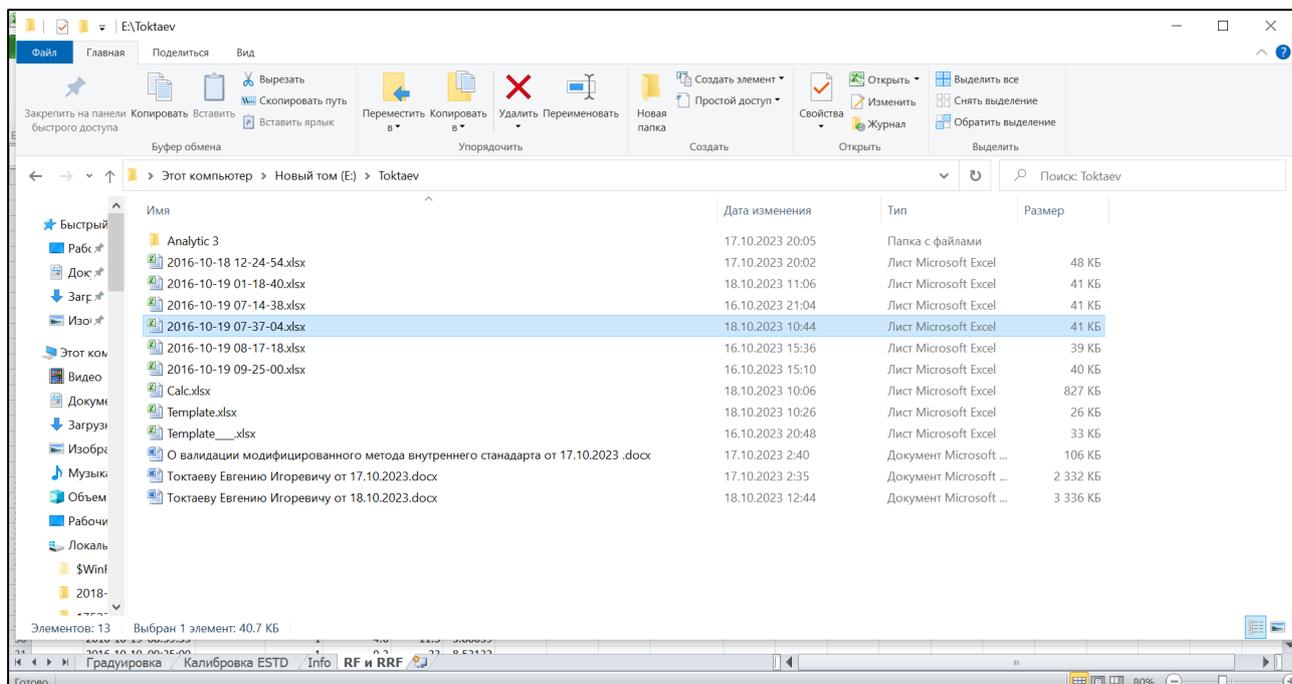


Рис. 9. В рабочей папке размещен штатный шаблон “Template.xlsx” и заготовленный шаблон “Calc.xlsx”. В последнем выполнены расчеты коэффициентов RF и RRF, используемых в формируемых при запуске шаблона “Template.xlsx” расчетах количественного содержания летучих компонентов в образцах алкогольной продукции.

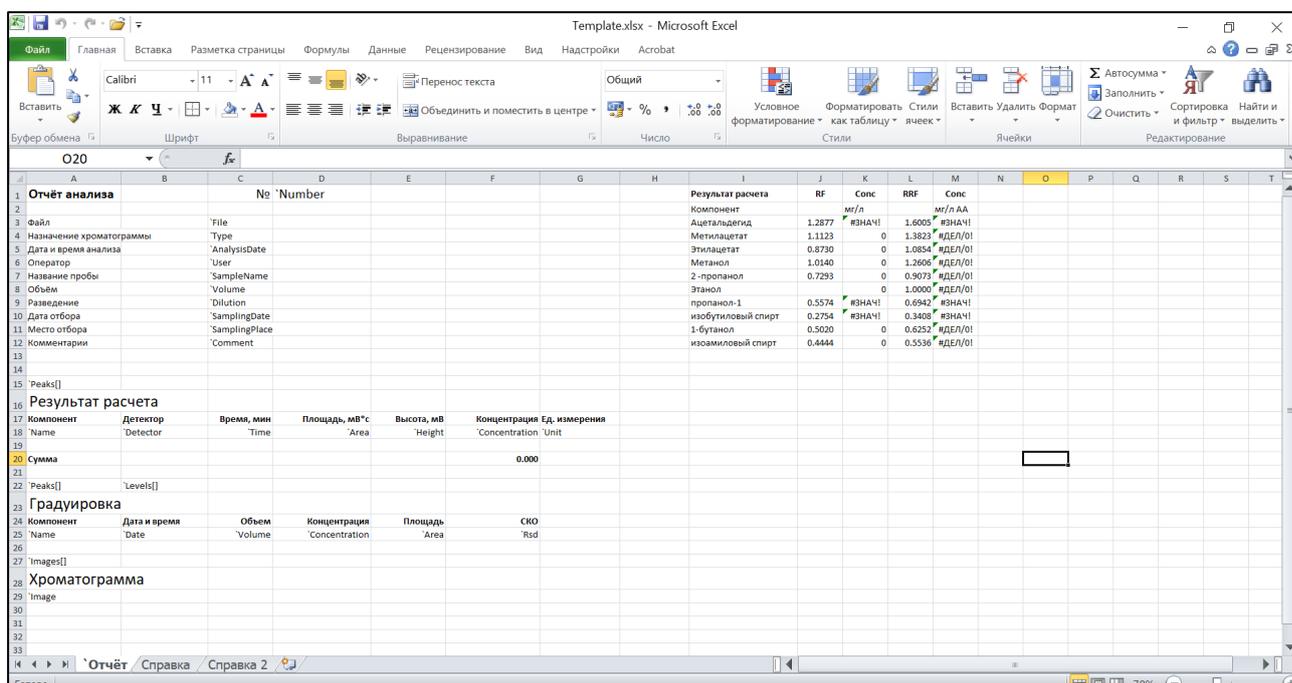


Рис. 10. В штатный шаблон “Template.xlsx” для экспорта данных в MS Excel внесен блок выполняемых ячеек I1:M12. В этом блоке рассчитывается концентрация летучих компонентов в образце алкогольной продукции по методу внешнего стандарта и по модифицированному методу внутреннего стандарта. Коэффициенты RF и RRF импортируются из файла “Calc.xlsx”.

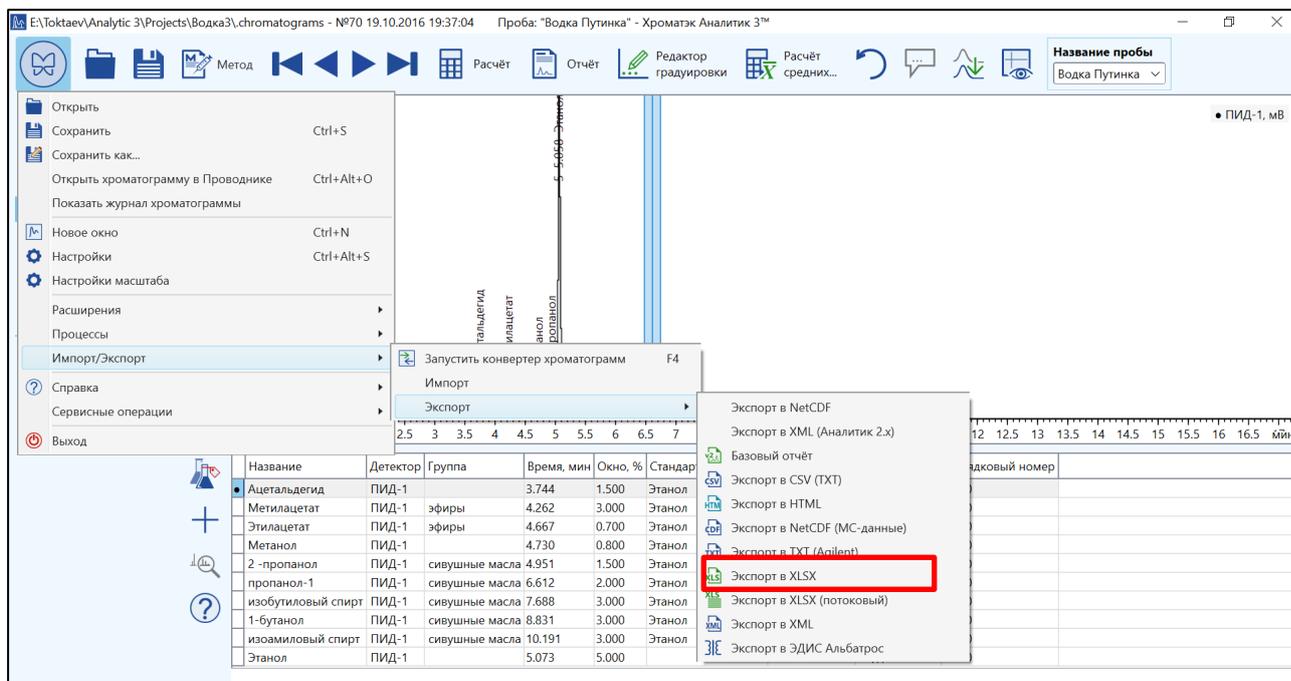


Рис. 11. Путь к экспорту хроматограммы в формат .xlsx

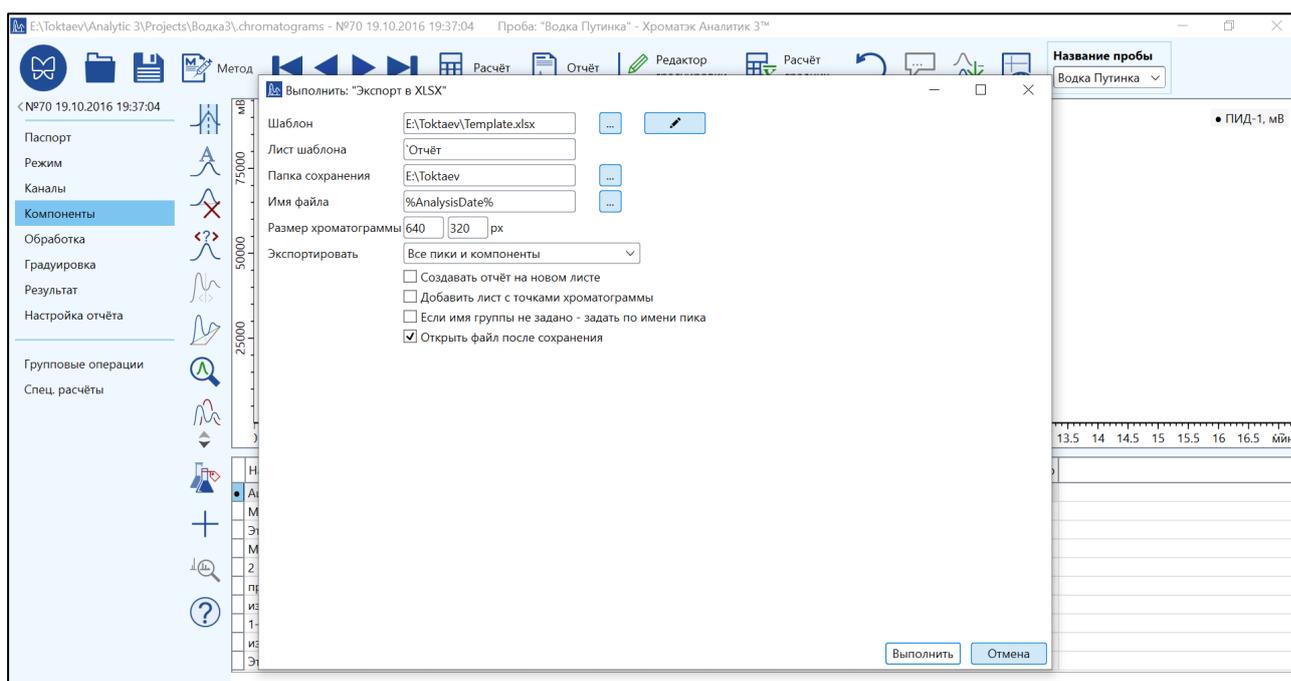


Рис.12. Всплывающее окно при экспорте хроматограммы в .xlsx

2016-10-20 10-33-11.xlsx - Microsoft Excel

Общий

W32

1 Отчёт анализа № 74				Результат расчета			
2	File:	E:\Toklav\Analytic 3\Projects\Водка 3\chromatograms\2016-10-20 12-33-11 0074.chrx		Компонент	RF	Conc	Conc
3	Назначение хроматограммы	Анализ		Ацетальдегид	1.2877	0.85286	2.13215
4	Дата и время анализа	2016-10-20 10:33:11		Метилацетат	1.1123	0	0
5	Оператор	Клева		Этилацетат	0.8730	0	0
6	Название пробы	Водка 5 Озер		Метанол	1.0140	24.5685	61.4213
7	Объем	1		2-пропанол	0.7293	0.9626	2.40651
8	Разведение	2.5		Этанол		1.0000	789270
9	Дата отбора	2016-10-17 13:00:53		пропанол-1	0.5574	0	0
10	Место отбора			изобутиловый спирт	0.2754	0	0
11	Комментарии			1-бутанол	0.5020	0	0
12				изовмиловый спирт	0.4444	0	0
13							
14							
15							
16	Результат расчета						
17	Компонент	Детектор	Время, мин	Площадь, мВ*с	Высота, мВ	Концентрация	Ед. измерения
18	Ацетальдегид	ПИД-1	3.740	0.662	0.581	2.544	мг/дм ³ АА
19	Метилацетат	ПИД-1	4.262	0.000	0.000	0.000	мг/дм ³ АА
20	Этилацетат	ПИД-1	4.667	0.000	0.000	0.000	мг/дм ³ АА
21	Метанол	ПИД-1	4.724	24.230	13.434	73.187	мг/дм ³ АА
22	2-пропанол	ПИД-1	4.942	1.320	0.465	2.869	мг/дм ³ АА
23	Этанол	ПИД-1	5.066	329399.121	118336.370	789270.000	мг/дм ³ АА
24	пропанол-1	ПИД-1	6.612	0.000	0.000	0.000	мг/дм ³ АА
25	изобутиловый спирт	ПИД-1	7.688	0.000	0.000	0.000	мг/дм ³ АА
26	1-бутанол	ПИД-1	8.831	0.000	0.000	0.000	мг/дм ³ АА
27	изовмиловый спирт	ПИД-1	10.191	0.000	0.000	0.000	мг/дм ³ АА
28							
29	Сумма					789348.600	
30							
31							
32	Градуировка						
33	Компонент	Дата и время	Объем	Концентрация	Площадь	СКО	
34	Ацетальдегид	2016-10-19 06:25:	1.000	0.000	1.286	0.000	
35		2016-10-19 06:47:	1.000	2.377	1.102		
36		2016-10-19 08:17:	1.000	11.413	3.523		
37		2016-10-19 08:39:	1.000	11.851	3.519		
38		2016-10-19 09:25:	1.000	23.650	7.254		
39		2016-10-19 10:08:	1.000	24.142	7.410		
40		2016-10-19 06:25:	1.000	0.000	1.112	0.000	

Рис. 13. Отчет о 1-ом измерении образца «Водка 5 Озер».

2016-10-20 10-55-38.xlsx - Microsoft Excel

Общий

H22

1 Отчёт анализа № 75				Результат расчета			
2	File:	E:\Toklav\Analytic 3\Projects\Водка 3\chromatograms\2016-10-20 12-55-38 0075.chrx		Компонент	RF	Conc	Conc
3	Назначение хроматограммы	Анализ		Ацетальдегид	1.2877	0.80329	2.00822
4	Дата и время анализа	2016-10-20 10:55:38		Метилацетат	1.1123	0	0
5	Оператор	Клева		Этилацетат	0.8730	0	0
6	Название пробы	Водка 5 Озер		Метанол	1.0140	22.2156	55.5391
7	Объем	1		2-пропанол	0.7293	0.79695	1.99338
8	Разведение	2.5		Этанол		1.0000	789270
9	Дата отбора	2016-10-17 13:00:53		пропанол-1	0.5574	0	0
10	Место отбора			изобутиловый спирт	0.2754	0	0
11	Комментарии			1-бутанол	0.5020	0	0
12				изовмиловый спирт	0.4444	0	0
13							
14							
15							
16	Результат расчета						
17	Компонент	Детектор	Время, мин	Площадь, мВ*с	Высота, мВ	Концентрация	Ед. измерения
18	Ацетальдегид	ПИД-1	3.744	0.624	0.508	2.665	мг/дм ³ АА
19	Метилацетат	ПИД-1	4.262	0.000	0.000	0.000	мг/дм ³ АА
20	Этилацетат	ПИД-1	4.667	0.000	0.000	0.000	мг/дм ³ АА
21	Метанол	ПИД-1	4.729	21.910	11.487	73.616	мг/дм ³ АА
22	2-пропанол	ПИД-1	4.947	1.093	0.411	2.643	мг/дм ³ АА
23	Этанол	ПИД-1	5.068	296117.955	111576.264	789270.000	мг/дм ³ АА
24	пропанол-1	ПИД-1	6.612	0.000	0.000	0.000	мг/дм ³ АА
25	изобутиловый спирт	ПИД-1	7.688	0.000	0.000	0.000	мг/дм ³ АА
26	1-бутанол	ПИД-1	8.831	0.000	0.000	0.000	мг/дм ³ АА
27	изовмиловый спирт	ПИД-1	10.191	0.000	0.000	0.000	мг/дм ³ АА
28							
29	Сумма					789348.924	
30							
31							
32	Градуировка						
33	Компонент	Дата и время	Объем	Концентрация	Площадь	СКО	
34	Ацетальдегид	2016-10-19 06:25:	1.000	0.000	1.286	0.000	
35		2016-10-19 06:47:	1.000	2.377	1.102		
36		2016-10-19 08:17:	1.000	11.413	3.523		
37		2016-10-19 08:39:	1.000	11.851	3.519		
38		2016-10-19 09:25:	1.000	23.650	7.254		
39		2016-10-19 10:08:	1.000	24.142	7.410		
40		2016-10-19 06:25:	1.000	0.000	1.112	0.000	

Рис. 14. Отчет о 2-ом измерении образца «Водка 5 Озер».

2016-10-19 07-14-38.xlsx - Microsoft Excel

Файл Главная Вставка Разметка страницы Формулы Данные Рецензирование Вид Настройки Acrobat

Calibri 11 A⁺ Шрифт

Буфер обмена Вставить Ж К У Выравнивание

Числовой Число

Условное форматирование Форматировать как таблицу Стили Вставить Удалить Формат Ячейки

Автосумма Заполнить Очистить Сортировка и фильтр Найти и выделить Редактирование

D37 11.8513619989309

Отчет анализа				№ 69				Результат расчета				
1	File:	E:\Yoklav\Analytic 3\Projects\Водна3\chromatograms\2016-10-19 21-14-38 0069.chrx		Компонент	RF	Conc	RRF	Conc				
2	Назначение хроматограммы	Анализ		Ацетальдегид	1.2877	6.18993	15.475	1.6005	24.420			
3	Дата и время анализа	2016-10-19 19:14:38		Метилацетат	1.1123	3.1908	7.977	1.3823	12.586			
4	Оператор	Голодинова		Этилацетат	0.8730	0	0.000	1.0854	0.000			
5	Название пробы	Водна Путинка		Метанол	1.0140	7.42463	18.562	1.2606	29.298			
6	Объем	1		2-пропанол	0.7293	0.60799	1.520	0.9073	2.401			
7	Разведение	2.5		Этанол				1.0000	789270			
8	Дата отбора	2016-10-17 13:00:53		пропанол-1	0.5574	0	0.000	0.6942	0.000			
9	Место отбора			изобутиловый спирт	0.2754	0	0.000	0.3408	0.000			
10	Комментарии			1-бутанол	0.5020	0	0.000	0.6152	0.000			
11				изовмиловый спирт	0.4444	0	0.000	0.5536	0.000			
12				Метанол, % (v/v)			0.00234		0.00370			
13												
14												
15												
16	Результат расчета											
17	Компонент	Детектор	Время, мин	Площадь, мВ ² с	Высота, мВ	Концентрация	Ед. измерения					
18	Ацетальдегид	ПВД-1	3.742	4.807	3.787	24.457	мг/дм ³ АА					
19	Метилацетат	ПВД-1	4.220	2.869	1.965	12.586	мг/дм ³ АА					
20	Этилацетат	ПВД-1	4.667	0.000	0.000	0.000	мг/дм ³ АА					
21	Метанол	ПВД-1	4.726	7.322	3.689	29.298	мг/дм ³ АА					
22	2-пропанол	ПВД-1	4.945	0.834	0.325	2.401	мг/дм ³ АА					
23	Этанол	ПВД-1	5.062	248666.906	99958.334	789270.000	мг/дм ³ АА					
24	пропанол-1	ПВД-1	6.612	0.000	0.000	0.000	мг/дм ³ АА					
25	изобутиловый спирт	ПВД-1	7.688	0.000	0.000	0.000	мг/дм ³ АА					
26	1-бутанол	ПВД-1	8.831	0.000	0.000	0.000	мг/дм ³ АА					
27	изовмиловый спирт	ПВД-1	10.191	0.000	0.000	0.000	мг/дм ³ АА					
28												
29	Сумма					789338.741						
30												
31												
32	Градуировка											
33	Компонент	Дата и время	Объем	Концентрация	Площадь	СКО						
34	Ацетальдегид	2016-10-19 06:25:1	1.000	0.000	1.286	0.000						
35		2016-10-19 06:47:1	1.000	2.377	1.102							
36		2016-10-19 08:17:1	1.000	11.413	3.523							
37		2016-10-19 08:39:1	1.000	11.851	3.519							
38		2016-10-19 09:25:1	1.000	23.650	7.754							
39		2016-10-19 10:08:1	1.000	24.142	7.410							
40		2016-10-19 06:25:1	1.000	0.000	1.112	0.000						

Отчет Справка Справка 2

Рис. 15. Отчет о 1-ом измерении образца «Путинка».

Работа в программном обеспечении Хроматэк Аналитик, способ 2

Раз в полгода необходимо совершать калибровку хроматографа. Для этого используются стандартные растворы ГСО 8405. Значение полученных концентраций заносится в файл Помощь.xlsx, который прикреплен с данным руководством. Значения заносятся в лист “Градуировка”, в столбец E21-E80 заносится значение концентраций, а в столбец G21-G80 полученные значения площадей пиков ГСО 1, 2, 3. Подробнее на рисунке 6-8.

Компонент	RF	RRF
Ацетальдегид	1.288	1.601
Метилацетат	1.112	1.382
Этилацетат	0.873	1.085
Метанол	1.014	1.261
2-пропанол	0.729	0.907
Этанол	0.000	1.000
пропанол-1	0.557	0.694
изобутиловый спирт	0.275	0.341
1-бутанол	0.502	0.625
изоамиловый спирт	0.444	0.554

Градуировка	Компонент	Дата и время	Имя СО	Концентрация мг/л	Концентрация мг/л АА	Площадь	RF	RRF	RFmodified
21	Ацетальдегид	2016-10-19 06:25:02	ГСО-3-1	0.9	2.25	1.286387	1.288	1.601	1.574
22		2016-10-19 06:47:26	ГСО-3-2	0.9	2.25	1.101702			
23		2016-10-19 08:17:18	ГСО-2-2	4.9	12.25	3.523072			
24		2016-10-19 08:39:53	ГСО-2-3	4.9	12.25	3.51914			
25		2016-10-19 09:25:00	ГСО-1-1	9.7	24.25	7.753724			
26		2016-10-19 10:08:13	ГСО-1-3	9.7	24.25	7.409973			
27	Метилацетат	2016-10-19 06:25:02	ГСО-3-1	0.92	2.3	1.112208	1.112	1.382	1.392
28		2016-10-19 06:47:26	ГСО-3-2	0.92	2.3	1.037488			
29		2016-10-19 08:17:18	ГСО-2-2	4.6	11.5	3.823395			
30		2016-10-19 08:39:53	ГСО-2-3	4.6	11.5	3.86039			
31		2016-10-19 09:25:00	ГСО-1-1	9.2	23	8.531319			
32		2016-10-19 10:08:13	ГСО-1-3	9.2	23	8.210452			
33	Этилацетат	2016-10-19 06:25:02	ГСО-3-1	0.9	2.25	1.082205	0.873	1.085	1.090
34		2016-10-19 06:47:26	ГСО-3-2	0.9	2.25	1.059672			
35		2016-10-19 08:17:18	ГСО-2-2	4.5	11.25	4.740026			
36		2016-10-19 08:39:53	ГСО-2-3	4.5	11.25	4.85929			
37		2016-10-19 09:25:00	ГСО-1-1	9	22.5	10.76028			
38		2016-10-19 10:08:13	ГСО-1-3	9	22.5	10.15724			
39	Метанол	2016-10-19 06:25:02	ГСО-3-1	10.3	25.75	12.41843	1.014	1.261	1.266
40		2016-10-19 06:47:26	ГСО-3-2	10.3	25.75	11.16571			
41		2016-10-19 08:17:18	ГСО-2-2	42.8	107	38.99089			
42		2016-10-19 08:39:53	ГСО-2-3	42.8	107	38.85843			
43		2016-10-19 09:25:00	ГСО-1-1	83.2	208	85.76884			
44		2016-10-19 10:08:13	ГСО-1-3	83.2	208	80.78859			
45	2-пропанол	2016-10-19 06:25:02	ГСО-3-1	1.14	2.85	1.610553	0.729	0.907	0.905

$$RRF_i^{\text{Эксп}} = \frac{\sum_{k=1}^M C_{i \text{ calibr } k}^{WES} \cdot (A_{i \text{ calibr } k}^{WES} / A_{\text{Эксп}}^{WES \text{ calibr } k})}{\rho_{\text{Эксп}} \cdot \sum_{k=1}^M (A_{i \text{ calibr } k}^{WES} / A_{\text{Эксп}}^{WES \text{ calibr } k})^2}$$

$$RF_i = \frac{\sum_{j,k=1}^{M,N} \tilde{C}_{ij}^{WES} \cdot A_{ijk}^{WES}}{\sum_{j,k=1}^{M,N} (A_{ijk}^{WES})^2}$$

Рис 16. Лист “Градуировка” в таблице Отчёт.xlsx

Далее открывается ПО Хроматэк Аналитик и выбирается исследуемая хроматограмма. В ней обозначаются все исследуемые пики.

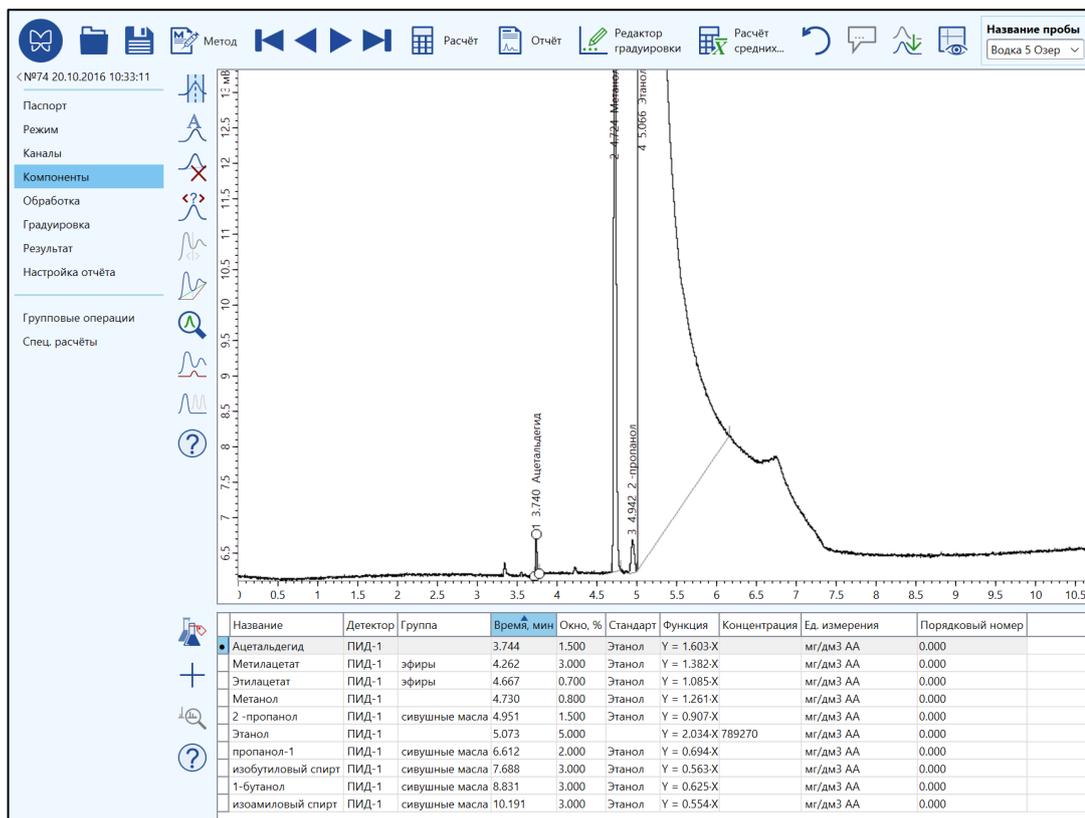


Рис 17. Исследуемая хроматограмма в ПО Хроматэк Аналитик.

Далее нажимается значок “Хроматэк” – “Импорт/Экспорт” – “Экспорт” – “Экспорт в XLSX (поточковый)”.

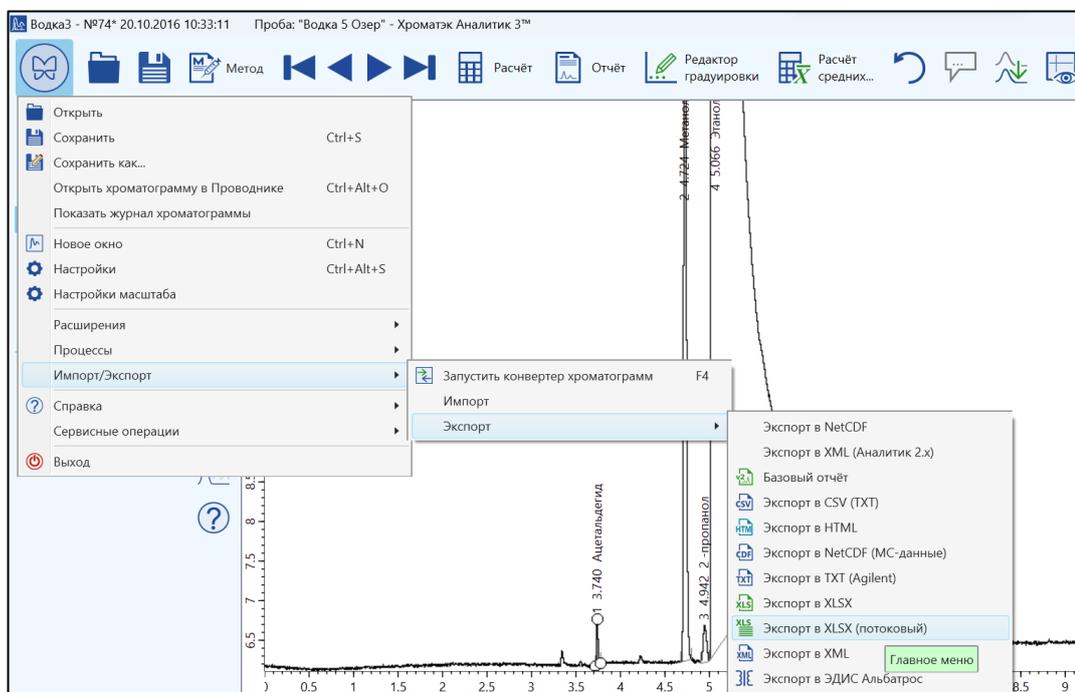


Рис 18. Путь к экспорту хроматограммы.

В открывшемся окне нажимается на значок “+” и добавляются значения площадей пиков через подменю “Параметр пика” – “Площадь” – “Компонет”.

Добавляются значения всех площадей пиков, что есть в ГСО 8405-2003 в порядке времени выхода. В том числе этанола.

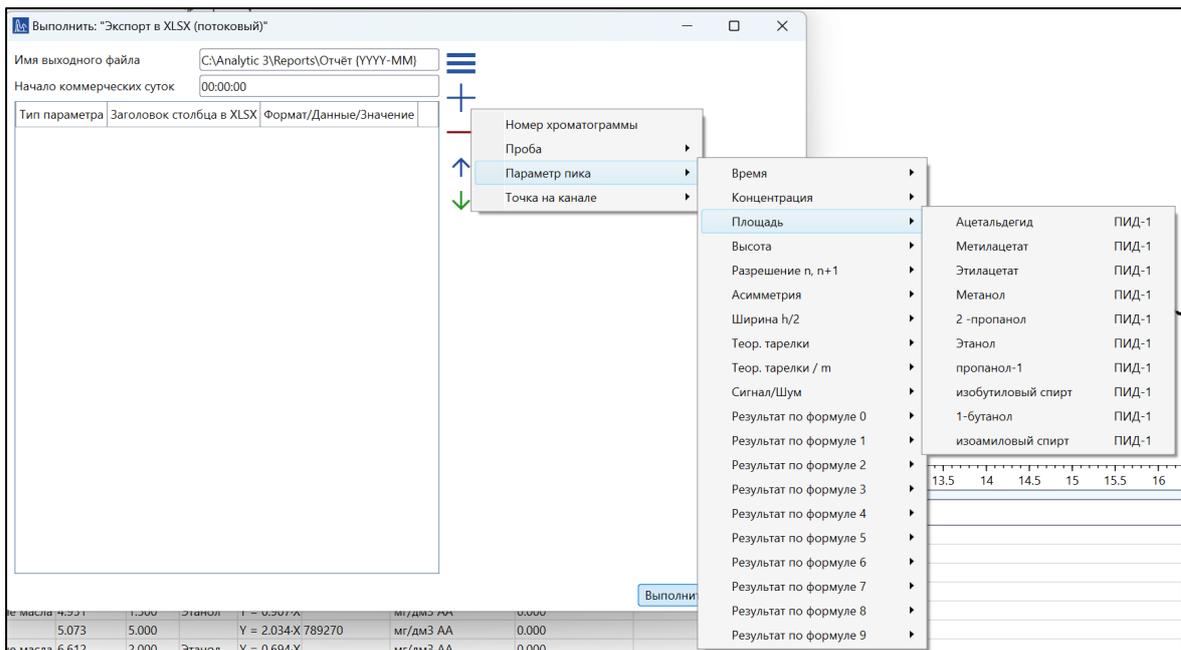


Рис 19. Путь к добавлению площади пика.

После чего выбирается путь, в который будет сохранён отчёт и нажимается кнопка “Выполнить”.

Далее открываются 2 файла. Один из них прикрепленный Помощь.xlsx, а второй свежеполученный отчёт из “Хроматэк Аналитик”. В файле свежеполученного отчёта создаются 2 новых листа, нажатием кнопки + в нижней левой части экрана. Листы должны иметь название “Градуировка” и “Итоговый отчёт”.

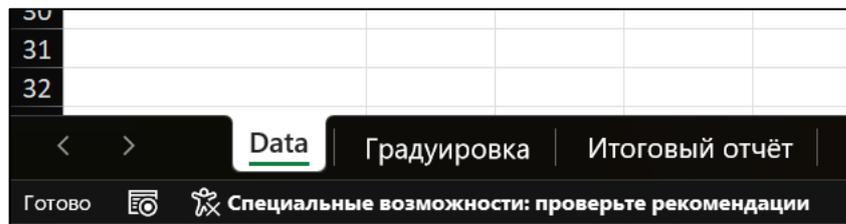


Рис 20. 2 новых листа в файле отчёта.

Далее в файле Помощь.xlsx в листах “Градуировка” и “Итоговый отчёт” нажимается левой кнопкой мышки в верхней левой части таблицы на пересечении названий столбцов. Таким образом выделяются все ячейки, что есть на листе. Нажимается комбинация клавиш “Ctrl + C” и копируются листы в свежеполученный файл отчёта в листы с таким же названием.

	A	B	C	D	E	F	G	H
1								
2								
3								
4			RF		RRF			
5	Компонент							
6	Ацетальдегид		1.288		1.601			
7	Метилацетат		1.112		1.382			
8	Этилацетат		0.873		1.085			
9	Метанол		1.014		1.261			
10	2-пропанол		0.729		0.907			

Рис 21. Выделение всех ячеек в таблице. Красным отмечено поле, в которое нужно нажать левой кнопкой мыши.

Комбинациями клавиш “Ctrl + V” данные из листов заносятся в файл свежеполученного отчёта. Далее файл “Помощь.xlsx” закрывается, а в файле отчёта нажимается комбинация клавиш “Ctrl + F”.

В открывшемся окне выбирается подменю заменить. Нажимается кнопка “Параметры”. В подпункте “Искать” выбирается параметр “в книге”. В файле отчёта выбирается на листе “Градуировка” ячейка C5 и из неё копируется весь путь на файл в компьютере от буквы “C” до закрытой квадратной скобки “]”, вносится всё скопированное в параметр “Найти”. Нажимается кнопка “Заменить все”. Поле “Заменить на” остаётся пустым.

Компонент	Площади	Концентрации	
		по RF	по RRF
Ацетальдегид	0.561	ь.xlsx]Град	2.007216
Метилацетат	0	0	0
Этилацетат	0	0	0
Метанол	3.456	8.5215664	9.739993
2-пропанол	0.612	2.0970521	1.240789
Этанол	353062	#ДЕЛ/0!	789270
1-пропанол	0	0	0
Изобутанол	0	0	0
1-бутанол	0	0	0

Рис 22. Замена всех оставшихся путей к файлу “Помощь.xlsx” на ничто.

Лист “Итоговый отчёт” получается Вашим отчётом по двум методом. Приятного использования.

	A	B	C	D	E
1	Дата и время измерения:				
2	2016-10-19 12:56:08				
3	Компонент	Площади	Концентрации мг/л АА		
4			по RF	по RRF	
5	Ацетальдегид	0.561	1.0891562	2.007216	
6	Метилацетат	0	0	0	
7	Этилацетат	0	0	0	
8	Метанол	3.456	8.5215664	9.739993	
9	2-пропанол	0.612	2.0970521	1.240789	
10	Этанол	353062	#ДЕЛ/0!	789270	
11	1-пропанол	0	0	0	
12	Изобутанол	0	0	0	
13	1-бутанол	0	0	0	
14	Изоамилол	0	0	0	
15					
16					
17					
18					
19					
20					
21					
22					
23					
24					
25					
26					
27					
28					
29					
30					
31					
32					

Рис 23. Итоговый отчёт.