
**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР САДОВОДСТВА,
ВИНОГРАДАРСТВА, ВИНODEЛИЯ**

**МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ
АЛЬДЕГИДОВ, СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ, МЕТИЛОВОГО СПИРТА И
ВЫСШИХ СПИРТОВ В СПИРТСОДЕРЖАЩЕЙ ПРОДУКЦИИ
МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

**Краснодар
2024**

Предисловие

1 РАЗРАБОТАНА Федеральным государственным бюджетным научным учреждением «Северо-Кавказский Федеральный научный центр садоводства, виноградарства, виноделия» (ФГБНУ СКФНЦСВВ) и Научно-исследовательским учреждением «Институт ядерных проблем» Белорусского государственного университета (НИИ ЯП БГУ).

2 УТВЕРЖДЕНА И ВВЕДЕНА В ДЕЙСТВИЕ Приказом директора ФГБНУ СКФНЦСВВ от 23.12.2024 г. № 188/1.

3 ВВЕДЕНА ВПЕРВЫЕ

4 СВЕДЕНИЯ ОБ АТТЕСТАЦИИ

Методика (метод) измерений аттестована Федеральным государственным автономным образовательным учреждением высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет») (номер записи в реестре аккредитованных лиц в области обеспечения единства измерений № 01.00143-2013 от 11.12.2013г.).

Свидетельство об аттестации методики измерений:

№08-47/584.01.00143-2013.2025 от 09.01.2025.

5 СВЕДЕНИЯ О РЕГИСТРАЦИИ

Методика зарегистрирована в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений. Информация о методике представлена на сайте <https://fgis.gost.ru/fundmetrology> в разделе «Аттестованные методики (методы) измерений».

Регистрационный номер методики измерений в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений ФР.1.31.2025.50487.

Содержание

1	Назначение и область применения.....	5
2	Требования к показателям точности.....	5
3	Нормативные ссылки.....	7
4	Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы.....	9
4.1	Средства измерений.....	9
4.2	Вспомогательные устройства, реактивы и материалы.....	9
5	Метод измерений.....	11
6	Требования безопасности, охраны окружающей среды.....	11
7	Требования к квалификации персонала, выполняющего измерения.....	11
8	Требования к условиям измерений.....	12
9	Подготовка к выполнению измерений.....	12
9.1	Подготовка средств измерений и вспомогательных устройств.....	12
9.2	Приготовление градуировочных растворов.....	13
9.2.1	Приготовление исходного водно-спиртового раствора.....	13
9.2.2	Приготовление градуировочного раствора «А» (4000 – 6000 мг/дм ³ безводного спирта).....	14
9.2.3	Приготовление градуировочного раствора «В» (400 – 600 мг/дм ³ безводного спирта).....	14
9.2.4	Приготовление градуировочного раствора «С» (220 – 270 мг/дм ³ безводного.....	15
9.2.5	Приготовление градуировочного раствора «D» (180 – 220 мг/дм ³ безводного спирта).....	15
9.2.6	Приготовление градуировочного раствора «1» (20,0 – 30,0 мг/дм ³ безводного спирта).....	15
9.2.7	Приготовление градуировочного раствора «2» (9,00 – 12,00 мг/дм ³ безводного спирта).....	15
9.2.8	Приготовление градуировочного раствора «3» (1,80 – 2,20 мг/дм ³ безводного спирта).....	16
9.3	Установление градуировочной характеристики	16
9.4	Проверка линейности детектора.....	17
9.5	Отбор и подготовка проб к измерениям.....	17
10	Порядок выполнения измерений.....	18
11	Порядок обработки результатов измерений.....	18
12	Форма представления результатов измерений.....	19
13	Контроль точности результатов измерений.....	20
13.1	Проверка приемлемости результатов измерений.....	20
13.1.1	Проверка приемлемости результатов измерений в условиях повторяемости.....	20
13.1.2	Проверка приемлемости результатов измерений в условиях промежуточной прецизионности.....	21
13.2	Контроль правильности результатов измерений.....	22
14	Контроль стабильности результатов измерений.....	22
	Приложение А (справочное) Схема перегонного аппарата.....	23

Приложение Б (обязательное) Установление массовой концентрации летучих компонентов в исходном водно-спиртовом растворе и в градуировочных растворах.....	24
Приложение В (информационное) Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации альдегидов, сложных эфиров, метилового спирта и высших спиртов в спиртосодержащей продукции методом газовой хроматографии.....	32
Библиография.....	33

1 Назначение и область применения

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации альдегидов (этаналь (ацетальдегид)), сложных эфиров (метилэтаной (метилацетат), этилэтаной (этилацетат)), метанола (метилового спирта) и высших спиртов (пропан-2-ол (втор-пропилового спирта)), пропан-1-ол (н-пропилового спирта), 2-метилпропан-1-ол (изобутилового спирта), бутан-1-ол (н-бутилового спирта), 3-метилбутан-1-ол (изоамилового спирта) далее – летучих компонентов в спирте этиловом из пищевого сырья, алкогольной продукции, спиртных и слабоалкогольных напитках, винодельческой продукции и спиртосодержащих пищевых продуктах (далее продукция) методом газовой хроматографии.

Диапазон измерений массовой концентрации исследуемых летучих компонентов приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазоны измерений массовой концентрации летучих компонентов в продукции

Летучий компонент	Диапазон измерений массовой концентрации летучего компонента, мг/дм ³ безводного спирта
этаналь (ацетальдегид)	от 5,28 до 4969 включ.
метилэтаной (метилацетат)	от 2,09 до 5073 включ.
этилэтаной (этилацетат)	от 2,08 до 5052 включ.
метанол (метиловый спирт)	от 16,4 до 5074 включ.
пропан-2-ол (втор-пропиловый спирт)	от 4,21 до 5072 включ.
пропан-1-ол (н-пропиловый спирт)	от 2,13 до 5163 включ.
2-метилпропан-1-ол (изобутиловый спирт)	от 2,08 до 5059 включ.
бутан-1-ол (н-бутиловый спирт)	от 2,09 до 5063 включ.
3-метилбутан-1-ол (изоамиловый спирт)	от 2,14 до 5203 включ.

Методика измерений предназначена для применения специалистами научно-исследовательских, испытательных, производственных и других лабораторий.

2 Требования к показателям точности

Настоящая методика измерений обеспечивает получение результатов с показателями точности измерений, не превышающих значений, приведенных в таблице 2.

Таблица 2 – Диапазон измерений массовой концентрации летучих компонентов в продукции, стандартное отклонение повторяемости u_r , воспроизводимости u_R и относительная расширенная неопределенность методики измерений

Наименование летучего компонента	Диапазон измерений массовой концентрации летучего компонента, мг/дм ³ безводного спирта	Стандартное отклонение повторяемости u_r , %	Стандартное отклонение воспроизводимости u_R , %	Относительная расширенная неопределенность (при $k = 2$, $P=0,95$) U , %
1	2	3	4	5
этаналь (ацетальдегид)	От 5,28 до 13,5 включ.	3,5	4,0	13
	Св. 13,5 до 4969 включ.	2,5	3,0	8,4
метилэтанол (метилацетат)	От 2,09 до 10,5 включ.	5,0	6,0	16
	Св. 10,5 до 5073 включ.	2,5	3,0	8,3
этилэтанол (этилацетат)	От 2,08 до 10,4 включ.	5,0	6,0	16
	Св. 10,4 до 5052 включ.	2,5	3,0	8,3
метанол (метиловый спирт)	От 16,4 до 24,8 включ.	2,0	2,5	10
	Св. 24,8 до 5074 включ.	1,5	2,0	7,4
пропан-2-ол (втор-пропиловый спирт)	От 4,21 до 12,6 включ.	3,5	4,0	12
	Св. 12,6 до 5072 включ.	2,0	2,5	7,5
пропан-1-ол (н-пропиловый спирт)	От 2,13 до 10,7 включ.	5,0	6,0	16
	Св. 10,7 до 5163 включ.	2,5	3,0	8,2
2-метилпропан-1-ол (изобутиловый спирт)	От 2,08 до 10,5 включ.	5,0	5,5	15
	Св. 10,5 до 5059 включ.	2,5	3,0	8,0
бутан-1-ол (н-бутиловый спирт)	От 2,09 до 10,5 включ.	6,5	7,0	18
	Св. 10,5 до 5063 включ.	2,5	3,0	8,0
3-метилбутан-1-ол (изоамиловый спирт)	От 2,14 до 10,7 включ.	5,0	5,5	15
	Св. 10,7 до 5203 включ.	2,5	3,0	8,0

Относительные значения пределов повторяемости и промежуточной прецизионности приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Диапазон измерений, относительные значения пределов повторяемости и промежуточной прецизионности

Наименование летучего компонента	Диапазон измерений массовой концентрации летучего компонента, мг/дм ³ безводного спирта	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях повторяемости) r , %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях воспроизводимости) R , %
1	2	3	4
этаналь (ацетальдегид)	От 5,28 до 13,5 включ.	10	11
	Св. 13,5 до 4969 включ.	7	9
метилэтанол (метилацетат)	От 2,09 до 10,5 включ.	14	17
	Св. 10,5 до 5073 включ.	7	9
этилэтанол (этилацетат)	От 2,08 до 10,4 включ.	14	17
	Св. 10,4 до 5052 включ.	7	9

1	2	3	4
метанол (метилловый спирт)	От 16,4 до 24,8 включ.	6	7
	Св. 24,8 до 5074 включ.	4	6
пропан-2-ол (втор-пропиловый спирт)	От 4,21 до 12,6 включ.	10	11
	Св. 12,6 до 5072 включ.	6	7
пропан-1-ол (н-пропиловый спирт)	От 2,13 до 10,7 включ.	14	17
	Св. 10,7 до 5163 включ.	7	9
2-метилпропан-1-ол (изобутиловый спирт)	От 2,08 до 10,5 включ.	14	16
	Св. 10,5 до 5059 включ.	7	9
бутан-1-ол (н-бутиловый спирт)	От 2,09 до 10,5 включ.	18	20
	Св. 10,5 до 5063 включ.	7	9
3-метилбутан-1-ол (изоамиловый спирт)	От 2,14 до 10,7 включ.	14	15
	Св. 10,7 до 5203 включ.	7	9

3 Нормативные ссылки

В настоящей методике измерений использованы ссылки на следующие документы по стандартизации:

ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.1.030-81 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Защитное заземление. Зануление

ГОСТ 12.4.021-75 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3022-80 Водород технический. Технические условия

ГОСТ 3639-79 Растворы водно-спиртовые. Методы определения концентрации этилового спирта

ГОСТ 5962-2013 Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Технические условия

ГОСТ 6687.0-86 Продукция безалкогольной промышленности. Правила приемки и методы отбора проб

ГОСТ 9293-74 (ИСО 2435-73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 14919-83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия

ГОСТ 17433-80 Промышленная чистота. Сжатый воздух. Классы

загрязненности

ГОСТ 22524-77 Пикнометры стеклянные. Технические условия

ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 26678-85 Холодильники и морозильники бытовые электрические компрессионные параметрического ряда. Общие технические условия

ГОСТ 27752-88 Часы электронно-механические кварцевые настольные, настенные и часы-будильники. Общие технические условия

ГОСТ 28311-2021 Дозаторы медицинские лабораторные. Общие технические требования и методы испытаний

ГОСТ 28539-90 Соки плодово-ягодные спиртованные. Технические условия

ГОСТ 31730-2012 Продукция винодельческая. Правила приемки и методы отбора проб

ГОСТ 32035-2013 Водки и водки особые. Правила приемки и методы анализа

ГОСТ 32036-2013 Спирт этиловый из пищевого сырья. Правила приемки и методы анализа

ГОСТ 32080-2013 Изделия ликероводочные. Правила приемки и методы анализа

ГОСТ 32095-2013 Продукция алкогольная и сырье для ее производства. Метод определения объемной доли этилового спирта

ГОСТ 34793-2021 Напитки слабоалкогольные спиртованные. Общие технические условия

ГОСТ ISO/IEC 17025-2019 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ Р 34037-2016 Упаковка стеклянная для химических реактивов и особо чистых химических веществ. Общие технические условия

ГОСТ Р 58144-2018 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ OIML R 76-1-2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

Примечание – При использовании настоящего документа целесообразно проверить действие ссылочных стандартов на территории Российской Федерации по соответствующему указателю стандартов, составленному на 1 января текущего года, и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный стандарт заменён (изменён), то при пользовании настоящим документом

следует руководствоваться заменяющим (изменённым) стандартом. Если ссылочный стандарт отменён без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы:

4.1 Средства измерений

Газовый хроматограф Хроматэк-Кристалл 5000.1 с пламенно-ионизационным детектором (предел детектирования по углероду не более $2 \cdot 10^{-12}$ г/с; с погрешностью ОСКО выходного сигнала по площадям пиков $< 2 \%$), с программным обеспечением UniChrom, версия 5.1.9.252, с дозатором автоматическим жидкостным ДАЖ-2М ЗАО СКБ Хроматэк (Россия).

Весы лабораторные специального класса точности с пределом измерений 200 г и пределами допускаемой абсолютной погрешности однократного взвешивания не более $\pm 0,0005$ г по ГОСТ OIML R 76-1.

Колбы мерные 2–100–2 по ГОСТ 1770.

Колбы мерные 2–1000–2 по ГОСТ 1770.

Цилиндр мерный 1–500–2 по ГОСТ 1770.

Цилиндр мерный 1–100–2 по ГОСТ 1770. Пикнометр ПЖ-2-50 (КШ 10/19) ГОСТ 22524.

Дозаторы пипеточные одноканальные переменного объема от 100 до 1000 мкл по ГОСТ 28311.

Прибор контроля параметров воздушной среды с допускаемой погрешностью измерений давления $\pm 1,0$ кПа; температуры $\pm 1,0$ °С; влажности $\pm 1,0 \%$; обеспечивающий измерения в диапазонах, указанных в п. 8.

Примечание – Могут быть использованы другие средства измерений, обеспечивающие выполнение измерений с требуемой точностью согласно п. 4.1. Все средства измерений должны иметь действующие клейма и/или свидетельства о поверке или калибровке.

4.2 Вспомогательные устройства, реактивы и материалы

Колонка хроматографическая ZB-WAX 7KK-G007-22, длина 60 м, внутренний диаметр 0,53 мм, толщина фазы 1 мкм «Zebron», США.

Газ-носитель – азот ос.ч. Допускается использовать генераторы азота, обеспечивающий получение азота с физико-химическими показателями не хуже ос.ч. по ГОСТ 9293.

Водород технический марки А. Допускается использовать генераторы водорода, обеспечивающий получение водорода с физико-химическими показателями не хуже водорода марки А по ГОСТ 3022.

Воздух сжатый. Допускается использовать воздушный компрессор любого типа, обеспечивающий необходимое давление и чистоту воздуха в

соответствии с инструкцией по эксплуатации газового хроматографа по ГОСТ 17433.

Вials вместимостью 2 см³ под обжимную крышку с септой PTFE «Agilent Technologies», США.

Бутыль/емкость из темного стекла по ГОСТ Р 34037.

Часы электронно-механические кварцевые по ГОСТ 27752.

Холодильник бытовой по ГОСТ 26678.

Перегонный аппарат, состоящий из:

дефлегматора 500-19/26-29/32 по ГОСТ 25336,

колбы К-1-500-29/32 по ГОСТ 25336,

колбы КН-1-250-29/32 по ГОСТ 25336,

колбы мерной 1-100-2 по ГОСТ 1770,

насадки ГФ 6.451.253 (спирт) по ГОСТ 25336,

перехода П-1-2-19/26-29/32 по ГОСТ 25336,

холодильника ХШ-1-400-14/23 ГФ 5.883.372 по ГОСТ 25336,

плитки электрической по ГОСТ 14919.

Схема перегонного аппарата приведена на рисунке А.1 в Приложение А.

Ацетальдегид аналитический стандарт с массовой долей основного вещества не менее 99,0 %.

Метилацетат аналитический стандарт с массовой долей основного вещества не менее 99,0 %.

Этилацетат аналитический стандарт с массовой долей основного вещества не менее 99,0 %.

Метиловый спирт аналитический стандарт с массовой долей основного вещества не менее 99,0 %.

Изопропиловый спирт аналитический стандарт с массовой долей основного вещества не менее 99,0 %.

Пропиловый спирт аналитический стандарт с массовой долей основного вещества не менее 99,0 %.

Изобутиловый спирт аналитический стандарт с массовой долей основного вещества не менее 99,0 %.

Бутиловый спирт аналитический стандарт с массовой долей основного вещества не менее 99,0 %.

Изоамиловый спирт аналитический стандарт с массовой долей основного вещества не менее 99,0 %.

Этиловый спирт ректификованный из пищевого сырья с объемной долей этилового спирта не менее 96,0 % и массовой концентрацией метилового спирта не выше 8,00 мг/дм³ безводного спирта (объемной долей метилового спирта в пересчете на безводный спирт 0,0001 %) по ГОСТ 5962.

Вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144.

Примечания:

Допускается применять перегонный аппарат иной конструкции, если выполняются следующие условия: пять раз последовательно перегоняют водно-спиртовую смесь, с объемной долей этилового спирта 10 %. После пятой перегонки объемная доля этилового

спирта в дистилляте должна составлять не менее 9,9 %. После однократной перегонки снижение объемной доли этилового спирта в дистилляте не должно превышать 0,02 %об.

Могут быть использованы другие вспомогательные устройства и реактивы, обеспечивающие выполнение измерений с требуемой точностью согласно п. 4.2

5 Метод измерений

Измерения массовой концентрации летучих компонентов в водно-спиртовых растворах и в продукции выполняют методом газовой хроматографии.

Принцип метода определения летучих компонентов в водно-спиртовых растворах и в продукции основан на количественном анализе методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием: идентификации летучих компонентов по времени удерживания и количественном определении методом внутреннего стандарта.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

При выполнении измерений массовых концентраций летучих компонентов в продукции соблюдают следующие требования:

1) Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.004, оборудовано общей приточно-вытяжной вентиляцией в соответствии с ГОСТ 12.4.021 и водопроводом.

2) При выполнении измерений необходимо соблюдать требования безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования электробезопасности по ГОСТ 12.1.030, а также требования, изложенные в эксплуатационной документации на используемые средства измерений и вспомогательное оборудование.

3) Содержание вредных веществ в воздухе помещения лаборатории не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005.

4) Контроль состояния параметров окружающей среды в лаборатории проводят по требованиям, документам и приборам, имеющимся в лаборатории.

7 Требования к квалификации персонала, выполняющего измерения

К выполнению измерений и (или) обработке результатов измерений допускают лиц в соответствии с требованиями, предъявляемыми к персоналу ГОСТ ISO/IEC 17025, достигших 18 лет, имеющих высшее или среднее специальное образование, изучивших настоящую методику измерений и требования безопасности (раздел 6).

8 Требования к условиям измерений

При приготовлении растворов, подготовке проб и выполнении измерений соблюдают следующие условия окружающей среды:

- температура окружающего воздуха от 18 °С до 22 °С;
- атмосферное давление от 84,0 кПа до 106,7 кПа (от 630 мм рт. ст. до 800 мм рт. ст.);
- относительная влажность воздуха не более 80 %.

9 Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы: подготовка средств измерений и вспомогательных устройств, приготовление градуировочных растворов, установление градуировочной характеристики, отбор и подготовка проб к измерениям.

9.1 Подготовка средств измерений и вспомогательных устройств

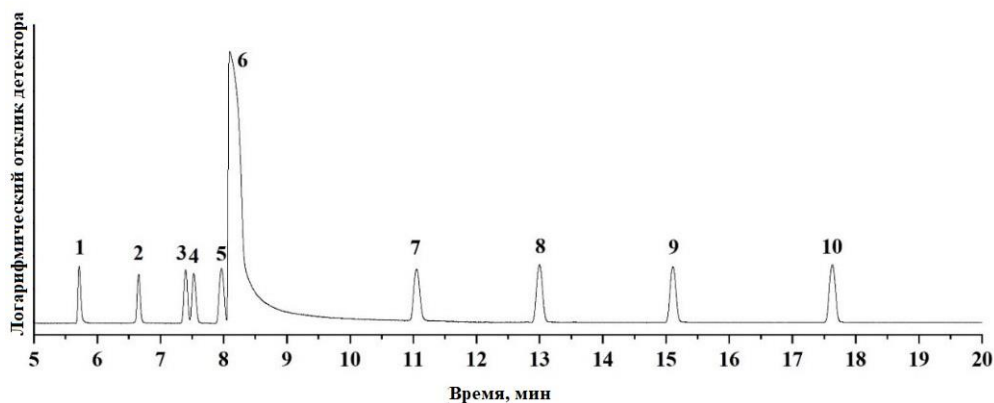
Подготовку газового хроматографа проводят в соответствии с эксплуатационными документами. Устанавливают рабочие режимы термостата колонки, детектора, устанавливают давление газа-носителя.

Условия хроматографирования подбирают в зависимости от вида применяемого газового хроматографа и хроматографической колонки.

При использовании газового хроматографа Хроматэк-Кристалл 5000.1 (Россия) и колонки ZB-WAX 7KK-G007-22 (США) измерения выполняют при следующих режимных параметрах хроматографа:

- | | |
|--|-------|
| - детектор – пламенно-ионизационный; | |
| - температура испарителя (инжектора), °С | 230; |
| - температура детектора, °С | 280; |
| - температура термостата колонок, первая изотерма, °С | 70; |
| - длительность первой изотермы, мин | 11; |
| - скорость программирования температуры, °С/мин | 10; |
| - температура термостата колонок, вторая изотерма, °С | 190; |
| - длительность второй изотермы, мин | 2,5; |
| - давление газа-носителя на входе в колонку, кПа | 26; |
| - коэффициент деления потока | 1:12; |
| - объемный расход воздуха, мл/мин | 200; |
| - объемный расход водорода, мл/мин | 20; |
| - объемный расход поддерживающего газа (make-up), см ³ /мин | 20; |
| - объем пробы, мм ³ | 1,0. |

Допускается проведение анализа в других условиях хроматографирования, обеспечивающих полное разделение и последовательность выхода веществ, аналогичное приведенному на рисунке 1.



1 – этаналь (ацетальдегид); 2 – метилэтанойт (метилацетат); 3 – этилэтанойт (этилацетат); 4 – метанол (метиловый спирт); 5 – пропан-2-ол (втор-пропиловый спирт); 6 – этанол (этиловый спирт); 7 – пропан-1-ол (н-пропиловый спирт); 8 – 2-метилпропан-1-ол (изобутиловый спирт); 9 – бутан-1-ол (н-бутиловый спирт); 10 – 3-метилбутан-1-ол (изоамиловый спирт)

Рисунок 1 – Типовая хроматограмма

В зависимости от применяемого газового хроматографа и хроматографической колонки и для улучшения разделения пиков летучих компонентов от посторонних примесей допускается изменение температуры термостата колонки, скорости подвижной фазы, объема вводимой пробы и других параметров хроматографического разделения. Объем вводимой пробы зависит от чувствительности детектора.

Проводят стабилизацию работы хроматографа в режиме хроматографирования в течение 30–40 мин. Контролируют шум и дрейф нулевой линии на соответствие эксплуатационным документам прибора. Если результаты измерений не соответствуют значениям, указанным в эксплуатационных документах газового хроматографа, необходимо выявить и устранить причины.

Подготовку других средств измерений и вспомогательных устройств к работе, их включение и выведение на рабочий режим осуществляют в соответствии с эксплуатационной документацией.

9.2 Приготовление градуировочных растворов

9.2.1 Приготовление исходного водно-спиртового раствора

Для приготовления градуировочных растворов используется водный раствор этилового спирта с объемной долей этилового спирта $(40 \pm 1) \%$ (далее – ВСП).

Приготовление всех градуировочных растворов проводят при температуре окружающего воздуха $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ в вытяжном шкафу.

Цилиндром вместимостью 500 см^3 отмеряют 415 см^3 этилового ректификованного спирта из пищевого сырья и количественно переносят отмеренный объем в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 . Добавляют

приблизительно от 560 до 570 см³ дистиллированной воды и перемешивают. Раствор выдерживают при температуре окружающей среды в течение 30 мин, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Определяют плотность ВСР ρ^{BCP} и объемную долю этилового спирта в ВСР $C_{BCP}^{этанол}$ по разделу 3 ГОСТ 3639 пикнометрическим методом.

Массовая доля этилового спирта в ВСР $W_{BCP}^{этанол}$, мг/мг, устанавливается по формуле:

$$W_{BCP}^{этанол} = \frac{C_{BCP}^{этанол}}{100\%} \cdot \frac{\rho^{этанол}}{\rho^{BCP}}, \quad (1)$$

где $C_{BCP}^{этанол}$ – объемная доля этилового спирта в ВСР, установленная по ГОСТ 3639, %;

ρ^{BCP} – плотность ВСР, установленная пикнометрическим методом по ГОСТ 3639, г/см³;

$\rho^{этанол}$ – плотность безводного этилового спирта при 20 °С, г/см³,
 $\rho^{этанол} = 0,78927$ г/см³.

9.2.2 Приготовление градуировочного раствора «А» (4000-6000 мг/дм³ безводного спирта)

В предварительно взвешенную с точностью до 0,001 г мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят от 90,000 до 92,000 г ВСР и взвешивают. Затем с использованием дозатора добавляют последовательно индивидуальные вещества в перечисленном порядке: 3-метилбутан-1-ол (изоамиловый спирт), бутан-1-ол (н-бутиловый спирт), 2-метилпропан-1-ол (изобутиловый спирт), пропан-1-ол (н-пропиловый спирт), пропан-2-ол (втор-пропиловый спирт), метанол (метиловый спирт), этилэтаноат (этилацетат), метилэтаноат (метилацетат), этаналь (ацетальдегид)¹ (примерные массы навесок от 0,170 до 0,210 г). После каждого добавления вещества колбу взвешивают и полученные массы записывают в лабораторный журнал. Содержимое колбы перемешивают. Колбу выдерживают при температуре окружающей среды в течение 25 мин.

9.2.3 Приготовление градуировочного раствора «В» (400-600 мг/дм³ безводного спирта)

В предварительно взвешенную с точностью до 0,001 г мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят от 88,000 до 90,000 г ВСР и взвешивают. Полученную массу ВСР записывают в лабораторный журнал. Затем с использованием дозатора добавляют навеску градуировочного раствора «А» (примерная масса навески от 9,000 до 11,000 г). Полученную массу записывают в лабораторный журнал. Содержимое колбы перемешивают.

¹ Вследствие высокой летучести ацетальдегида перед взвешиванием емкость с ацетальдегидом выдерживают в морозильной камере холодильника в течение 1 ч.

Колбу выдерживают при температуре окружающей среды в течение 25 мин.

9.2.4 Приготовление градуировочного раствора «С» (220-270 мг/дм³ безводного спирта)

В предварительно взвешенную с точностью до 0,001 г мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят от 88,000 до 90,000 г ВСР и взвешивают. Полученную массу ВСР записывают в лабораторный журнал. Затем с использованием дозатора добавляют навеску градуировочного раствора «А» (примерная масса навески от 4,700 до 4,800 г). Полученную массу записывают в лабораторный журнал. Содержимое колбы перемешивают. Колбу выдерживают при температуре окружающей среды в течение 25 мин.

9.2.5 Приготовление градуировочного раствора «D» (180 – 220 мг/дм³ безводного спирта)

В предварительно взвешенную с точностью до 0,001 г мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят от 89,000 до 91,000 г ВСР и взвешивают. Полученную массу ВСР записывают в лабораторный журнал. Затем с использованием дозатора добавляют навеску градуировочного раствора «А» (примерная масса навески от 3,750 до 3,850 г). Полученную массу записывают в лабораторный журнал. Содержимое колбы перемешивают. Колбу выдерживают при температуре окружающей среды в течение 25 мин.

9.2.6 Приготовление градуировочного раствора «1» (20,0-30,0 мг/дм³ безводного спирта)

В предварительно взвешенную с точностью до 0,001 г мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят от 89,000 до 91,000 г ВСР и взвешивают. Полученную массу ВСР записывают в лабораторный журнал. Затем с использованием дозатора добавляют навеску градуировочного раствора «А» (примерная масса навески от 0,400 до 0,500 г). Полученную массу записывают в лабораторный журнал. Содержимое колбы перемешивают. Колбу выдерживают при температуре окружающей среды в течение 25 мин.

9.2.7 Приготовление градуировочного раствора «2» (9,00-12,00 мг/дм³ безводного спирта)

В предварительно взвешенную с точностью до 0,001 г мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят от 89,000 до 91,000 г ВСР и взвешивают. Полученную массу ВСР записывают в лабораторный журнал. Затем с использованием дозатора добавляют навеску градуировочного раствора «С» (примерная масса навески от 3,800 до 3,900 г). Полученную массу записывают в лабораторный журнал. Содержимое колбы перемешивают. Колбу

выдерживают при температуре окружающей среды в течение 25 мин.

9.2.8 Приготовление градуировочного раствора «3» (1,80-2,20 мг/дм³ безводного спирта)

В предварительно взвешенную с точностью до 0,001 г мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят от 89,000 до 91,000 г ВСР и взвешивают. Полученную массу ВСР записывают в лабораторный журнал. Затем с использованием дозатора добавляют навеску градуировочного раствора «С» (примерная масса навески – от 0,700 до 0,750 г). Полученную массу записывают в лабораторный журнал. Содержимое колбы перемешивают. Колбу выдерживают при температуре окружающей среды в течение 25 мин.

Массовые концентрации i -х летучих компонентов в приготовленных градуировочных растворах в размерности в мг/дм³ безводного спирта определяют в соответствии с Приложением Б методики.

Срок годности растворов при хранении в холодильнике не более 6 месяцев.

9.3 Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость отношения площади хроматографического пика i -го летучего компонента $A^i(C)$ к площади хроматографического пика этилового спирта $A^{\text{этанол}}(C)$ от отношения массовой концентрации i -го летучего компонента (в мг/дм³ безводного спирта, C^i) к массовой концентрации этилового спирта (в мг/дм³ безводного спирта, равна $\rho^{\text{этанол}}$) в градуировочном растворе, устанавливают по градуировочному раствору «С». Градуировочный раствор хроматографируют не менее двух раз.

Установление градуировочной характеристики заключается в определении величин $RRF_i^{\text{этанол}}$ относительных коэффициентов чувствительности отклика детектора на i -й летучий компонент относительно отклика детектора на этиловый спирт. Расчет градуировочного коэффициента $RRF_i^{\text{этанол}}$ выполняют по следующей формуле

$$RRF_i^{\text{этанол}} = \frac{C_C^i \cdot \sum_{j=1}^M (A_j^i(C) / A_j^{\text{этанол}}(C))}{\rho^{\text{этанол}} \cdot \sum_{j=1}^M (A_j^i(C) / A_j^{\text{этанол}}(C))^2}, \quad (2)$$

где C_C^i – известное приписанное значение массовой концентрации i -го летучего компонента в градуировочном растворе «С», мг/дм³ безводного спирта;

$\rho^{\text{этанол}}$ – плотность безводного этилового спирта, $\rho^{\text{этанол}} = 789300$ мг/дм³;

$A_j^i(C)$ – величина отклика детектора на i -й летучий компонент, полученная в результате j -го измерения градуировочного раствора «С» (величина площади пика), мВ·мин;

$A_j^{\text{этанол}}(C)$ – величина отклика детектора на этиловый спирт, полученная в результате j -го измерения градуировочного раствора «С» (величина площади пика), мВ·мин;

M – число измерений градуировочного раствора «С».

Градуировку проводят не реже одного раза в месяц, а также после технического обслуживания (например, замены колонки), после ремонта оборудования и других вспомогательных материалов, если газовый хроматограф не был в эксплуатации в течение длительного времени.

9.4 Проверка линейности отклика детектора

Проверку линейности отклика проводят путем измерения всех градуировочных растворов, кроме градуировочного раствора «С», раз в полгода, а также при смене колонки и после ремонта хроматографа.

Для установления коэффициента аппроксимации R^2 используют программное обеспечение для газового хроматографа.

Коэффициент аппроксимации R^2 должен быть не менее 0,995. Если коэффициент аппроксимации менее 0,995, выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

9.5 Отбор и подготовка проб к измерениям

Отбор проб для анализа и приготовление средней лабораторной пробы для образца определенного вида продукции осуществляется в соответствии с нормативными документами, указанными в таблице 4.

Таблица 4 – Нормативные документы, регламентирующие правила отбора проб соответствующих видов продукции

Вид продукции	Нормативные документы
Этиловый спирт из пищевого сырья	ГОСТ 32036
Спиртные напитки	ГОСТ 32035, ГОСТ 32080
Слабоалкогольные напитки	ГОСТ 6687.0, ГОСТ 34793
Спиртосодержащая пищевая продукция	ГОСТ 28539
Винодельческая продукция	ГОСТ 31730

Определение массовой концентрации летучих компонентов проводят в дистиллятах, полученных после предварительной перегонки спирта из анализируемого образца спиртосодержащей продукции. Перегонка выполняется по п. 7.1 ГОСТ 32095. Неокрашенные и прозрачные образцы продукции (кроме ликероводочных изделий) анализируют без перегонки в

соответствии с п. 10.

10 Порядок выполнения измерений

В испаритель (инжектор) микрошприцем вместимостью 10 мм³ вводят 1 мм³ испытуемого образца, подготовленного по п. 9.5, и выполняют его газохроматографическое измерение в условиях, указанных в п. 9.1.

По окончании хроматографического анализа проводят идентификацию пиков летучих компонентов по времени удерживания и вычисление их массовой концентрации по предварительно установленной градуировочной характеристике согласно п. 9.3.

Промежуточные результаты измерений и значения влияющих величин фиксируют в рабочем журнале по форме, установленной документами системы менеджмента или иными документами организации.

11 Порядок обработки результатов измерений

Обработку результатов измерений выполняют следующим образом:

1) Массовую концентрацию i -го летучего компонента, C_j^i , мг/дм³ безводного спирта, определяют по формуле

$$C_j^i = RRF_i^{\text{этанол}} \cdot \frac{A_j^i}{A_j^{\text{этанол}}} \cdot \rho^{\text{этанол}} \quad (3)$$

где A_j^i – величина отклика детектора на i -й летучий компонент, полученная в результате j -го измерения образца, единицы площади пика;

$A_j^{\text{этанол}}$ – величина отклика детектора на этиловый спирт, полученная в результате j -го измерения образца, единицы площади пика.

Полученные результаты регистрируют в рабочем журнале по форме, установленной документами системы менеджмента или иными документами организации.

2) За результат измерения принимают среднее арифметическое двух параллельных определений $\bar{C}^i$, мг/дм³ безводного спирта, которое вычисляют по формуле

$$\bar{C}^i = \frac{C_1^i + C_2^i}{2}, \quad (4)$$

где C_1^i , C_2^i – результаты параллельных определений массовой концентрации i -го летучего компонента в анализируемой пробе, мг/дм³ безводного спирта.

Результаты измерения массовых концентраций i -го летучего компонента указывают с округлением до трех значащих цифр для диапазона от 2,0 до 100 мг/дм³ безводного спирта и до целых при значении массовой концентрации свыше 100 мг/дм³ безводного спирта.

Расчет объемного содержания метанола (метилового спирта) в % в пересчете на безводный спирт $\bar{X}^{\text{метанол}}$ выполняют по следующей формуле:

$$\bar{X}^{\text{метанол}} = \frac{\bar{C}^{\text{метанол}} \cdot 100\%}{\rho^{\text{метанол}}}, \quad (5)$$

где $\rho^{\text{метанол}}$ – плотность метанола (метилового спирта), $\rho^{\text{метанол}} = 791800$ мг/дм³ при температуре 20 °С.

Результаты измерений после обработки заносят в рабочий журнал по форме, установленной документами системы менеджмента или иными документами организации.

12 Форма представления результатов измерений

1) Результаты измерений оформляют протоколом по форме, установленной документами системы менеджмента или иными документами организации.

Результаты должны включать следующую информацию:

- наименование (шифр) пробы;
- дату проведения измерений;
- результаты измерений;
- фамилию оператора.

2) Результат измерения массовой концентрации i -го летучего компонента в образце представляют в форме:

«Массовая концентрация i -го летучего компонента в исследованном образце составила

$$(\bar{C}^i \pm U(\bar{C}^i)) \text{ мг/дм}^3 \text{ безводного спирта, } k = 2, P = 0,95\text{»,} \quad (6)$$

где $U(\bar{C}^i)$ – абсолютное значение расширенной неопределенности измерений, мг/дм³ безводного спирта, которое рассчитывается по формуле:

$$U(\bar{C}^i) = \frac{U^i}{100 \%} \cdot \bar{C}^i, \quad (7)$$

где $\bar{C}^i$ – результат измерений массовой концентрации i -го летучего компонента, мг/дм³ безводного спирта;

U^i – относительная расширенная неопределенность, при коэффициенте охвата $k = 2$ и доверительной вероятности $P = 0,95$, % (таблица 2).

3) Если полученное среднее арифметическое значение массовых концентраций i -го летучего компонента в образце $\bar{C}^i$, мг/дм³ безводного спирта, меньше нижней границы или больше верхней границы его диапазона измерения, то дают одностороннюю оценку массовой концентрации в виде:

$$\bar{C}^i < 2,00 \text{ мг/дм}^3 \text{ безводного спирта,} \quad (8)$$

$$\bar{C}^i > 5000,0 \text{ мг/дм}^3 \text{ безводного спирта.} \quad (9)$$

4) Допустимо результат измерений в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде:

$$(\bar{C}^i \pm U_{\text{л}}) \text{ мг/дм}^3 \text{ безводного спирта, } k = 2, P = 0,95, \text{ при условии:} \quad (10)$$

$$U_{\text{л}} < U(\bar{C}^i) , \quad (11)$$

где $U_{\text{л}}$ – расширенная неопределенность результатов измерений, установленная при внедрении методики в лаборатории и обеспечиваемая контролем стабильности результатов измерений, мг/дм³ безводного спирта.

13 Контроль точности результатов измерений

Контроль точности получаемых результатов измерений осуществляют на основе:

- контроля результатов измерений, полученных в условиях повторяемости;
- контроля результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности;
- контроля правильности результатов измерений.

13.1 Проверка приемлемости результатов измерений

13.1.1 Проверка приемлемости результатов измерений в условиях повторяемости

Проверку приемлемости результатов осуществляют согласно п. 5.2.2 ГОСТ Р ИСО 5725-6. Результаты измерений должны быть получены в условиях повторяемости. Проверка проводится в оперативном режиме, т.е. при обработке результатов измерений каждого образца.

Результаты параллельных измерений признаются приемлемыми, и за окончательный результат измерений принимают их среднее арифметическое, если выполняется условие

$$\frac{2 \cdot |C_1^i - C_2^i|}{C_1^i + C_2^i} \cdot 100 \% \leq r, \quad (12)$$

где 2 – число параллельных определений;

C_1^i, C_2^i – результаты параллельных определений массовой концентрации i -го летучего компонента в анализируемой пробе, мг/дм³ безводного спирта;

r – предел повторяемости, % (см. таблицу 3).

Результаты контроля заносят в рабочий журнал по форме, установленной документами системы менеджмента или иными документами организации.

При невыполнении условия (12) измерения повторяют. При повторном превышении указанного норматива должны быть выяснены и устранены причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля повторяемости.

13.1.2 Проверка приемлемости результатов измерений в условиях промежуточной прецизионности

Контроль промежуточной прецизионности результатов измерений проводится с периодичностью, установленной процедурой внутреннего лабораторного контроля лаборатории. Контроль обязателен после ремонта оборудования или существенных изменений условий выполнения измерений.

Контроль промежуточной прецизионности проводят методом сравнения расхождения двух результатов измерений $\bar{C}_1^i$ и $\bar{C}_2^i$, полученных в условиях промежуточной прецизионности (разные исполнители, время измерений) при анализе одной и той же пробы, с критической разностью $CD_{0,95}$.

Результат признается удовлетворительным, если выполняется условие

$$\frac{|\bar{C}_1^i - \bar{C}_2^i|}{\bar{\bar{C}}^i} \cdot 100 \% \leq CD_{0,95}, \quad (13)$$

$$CD_{0,95} = \sqrt{R_{I(TO)}^2 - r^2 / 2}, \quad (14)$$

где $\bar{\bar{C}}^i$ – среднее арифметическое массовой концентрации i -го летучего компонента в анализируемой пробе, полученное в условиях промежуточной прецизионности, мг/дм³ безводного спирта;

$R_{I(TO)}$ – предел промежуточной прецизионности, %, (установлен лабораторией при внедрении методики измерений в лаборатории). Значение $R_{I(TO)}$ не должно превышать значения предела воспроизводимости R , приведенного в таблице 3.

Первичный и повторный результаты измерений массовой концентрации i -го летучего компонента в образце должны быть получены с изменяющимися факторами «время» и/или «персонал, выполняющий измерения».

При выполнении условия (14) оба результата считаются приемлемыми. При превышении значения $CD_{0,95}$ контроль повторяют. При повторном превышении указанного норматива должны быть выяснены и устранены причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля.

Результаты контроля заносят в рабочий журнал по форме, установленной документами системы менеджмента или иными документами организации.

13.2 Контроль правильности результатов измерений

Контроль правильности измерений массовой концентрации i -го

летучего компонента проводят путем анализа образца с заранее известным значением массовой концентрации i -го летучего компонента через каждые 10 образцов.

В качестве образца с заранее известным значением массовой концентрации i -го летучего компонента могут быть использованы:

- рабочая проба с добавкой;
- градуировочные растворы «А», «В», «D», «1», «2», «3».

Образец, используемый для контроля правильности, хранят при температуре от +2 °С до +10 °С в герметически закрытой посуде не более 6 мес. и выбирают таким образом, чтобы с течением времени при хранении в данных условиях он оставался стабильным.

Правильность результатов измерений признается удовлетворительной, если для каждого уровня k выполняется условие

$$\frac{|\bar{C}^i(k)_{изм} - \bar{C}^i(k)_{расч}|}{\bar{C}^i(k)_{расч}} \cdot 100 \% \leq 2 \cdot \sqrt{u_{I(TO)}^2(k) - u_r^2(k) / 2}, \quad (15)$$

где $\bar{C}^i(k)_{изм}$ – среднее значение массовой концентрации i -го летучего компонента, полученное в результате двух последовательных определений.

$\bar{C}^i(k)_{расч}$ – среднее значение аттестованных (эталонных) значений массовой концентрации i -го летучего компонента.

$u_{I(TO)}$ – стандартное отклонение промежуточной прецизионности, %, (установлено лабораторией при внедрении методики измерений в лаборатории). Значение $u_{I(TO)}$ не должно превышать значения стандартного отклонения воспроизводимости u_R , приведенное в таблице 2.

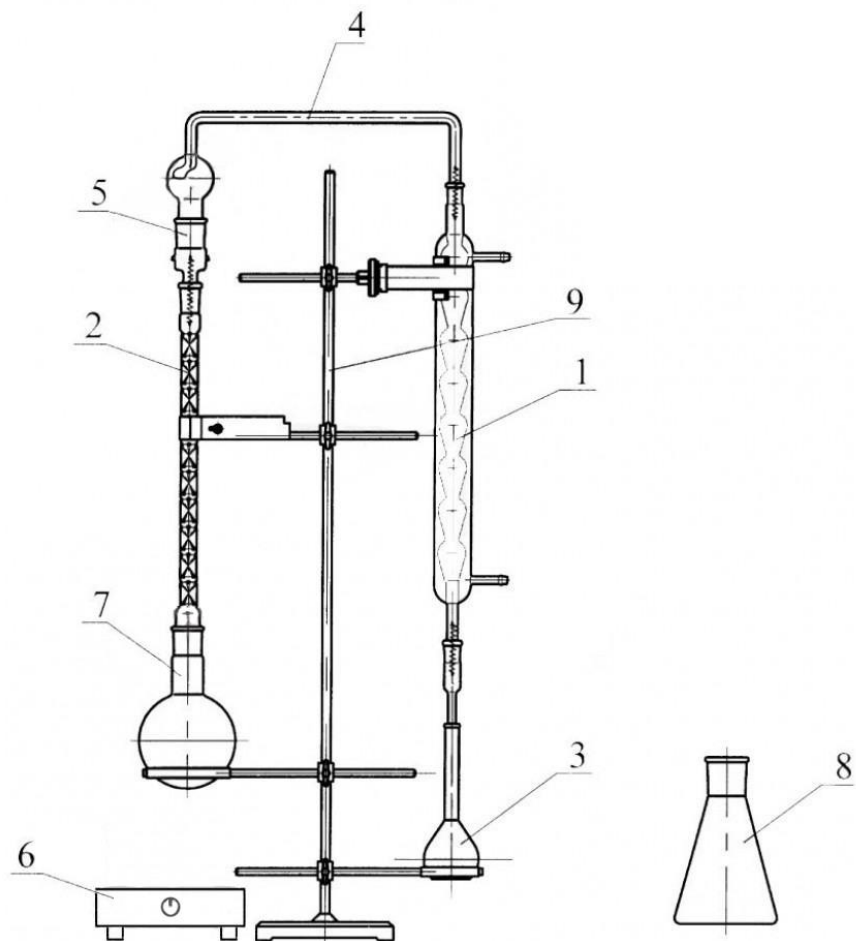
Если условие (15) не выполняется, то контроль повторяют. При повторном превышении указанного норматива должны быть выяснены и устранены причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля.

Результаты контроля заносят в рабочий журнал по форме, установленной документами системы менеджмента или иными документами организации.

14 Контроль стабильности результатов измерений

Контроль стабильности результатов измерений проводят в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-6 с использованием контрольных карт. Периодичность контроля процедуры измерений регламентируют в документах лаборатории.

Приложение А
(справочное)
Схема перегонного аппарата



1 – холодильник ХШ-1-400-14/23 ГФ 5.883.372; 2 – дефлегматор 300-19/26-29/32;
3 – колба мерная 1-100-2; 4 – насадка ГФ 6.451.253 (спирт); 5 – переход П1-2-19/26-29/32;
6 – плитка электрическая с регулятором мощности нагрева; 7 – колба круглодонная К-1-
500-29/32; 8 – колба коническая Кн-1-250-29/32 (сменная часть); 9 – штатив.

Рисунок А.1 – Схема перегонного аппарата

Приложение Б (обязательное)

Установление массовой концентрации летучих компонентов в исходном водно-спиртовом растворе и в градуировочных растворах

Б.1 Установление концентрации градуировочного раствора «А» в нулевом приближении

Массовую долю основного i -го летучего компонента в исходном веществе i -ого определяемого летучего компонента в размерности мг/мг компонента W_i^i рассчитывают по формуле

$$W_i^i = \frac{C_i^i}{100 \%}, \quad (\text{Б.1})$$

где C_i^i – массовое содержание основного i -го летучего компонента в исходном веществе i -ого определяемого летучего компонента, указанная в паспорте производителя на соответствующий i -й летучий компонент, % массовые.

Массовую долю i -го летучего компонента в градуировочном растворе «А» в размерности мг/мг раствора в нулевом приближении $W_0^i(A)$ рассчитывают по формулам

$$W_0^i(A) = \frac{m_0^i(A)}{M_A}, \quad (\text{Б.2})$$

$$m_0^i(A) = W_i^i \cdot m_A^i + W_0^i(BCP) \cdot m_A^{BCP}, \quad (\text{Б.3})$$

где $m_0^i(A)$ – масса i -го летучего компонента, присутствующая в градуировочном растворе «А», рассчитанная в нулевом приближении, мг;
 M_A – сумма массы ВСП и всех исходных i -тых летучих компонентов, внесенных в приготавливаемый градуировочный раствор «А», мг;
 m_A^i – масса i -го определяемого летучего компонента, внесенная в градуировочный раствор «А» при его приготовлении, мг;
 $W_0^i(BCP)$ – массовая доля i -го летучего компонента в ВСП в нулевом приближении, мг/мг смеси, $W_0^i(BCP) = 0$ мг/мг;
 m_A^{BCP} – масса ВСП, внесенная в градуировочный раствор «А» при его приготовлении, мг.

Массовую долю этилового спирта в градуировочном растворе «А» в размерности мг/мг раствора $W^{Eth}(A)$ рассчитывают по формуле

$$W^{Eth}(A) = \frac{m^{Eth}(A)}{M_A}, \quad (\text{Б.4})$$

где $m^{Eth}(A)$ – масса этилового спирта в градуировочном растворе «А», мг, которая вычисляется по формуле

$$m^{Eth}(A) = W^{Eth}(BCP) \cdot m_A^{BCP}, \quad (Б.5)$$

где $W^{Eth}(BCP)$ – массовая доля этилового спирта в ВСР, мг/мг смеси, которая вычисляется по формуле

$$W^{Eth}(BCP) = \frac{C^{Eth}(BCP) \cdot \rho_{Eth}}{\rho_{BCP}}, \quad (Б.6)$$

где $C^{Eth}(BCP)$ – объемная доля этилового спирта в ВСР, установленная по ГОСТ 3639;

ρ_{BCP} – плотность ВСР, мг/дм³, при нормальных условиях, установленная по ГОСТ 3639 или водно-спиртовым таблицам;

ρ_{Eth} – плотность безводного спирта, $\rho_{Eth} = 789300$ мг/дм³.

Б.2 Установление концентрации градуировочного раствора «С» в нулевом приближении

Массовую концентрацию i -го летучего компонента в градуировочном растворе «С» в размерности мг/дм³ безводного спирта в нулевом приближении $C_0^i(C)$ рассчитывают по формулам

$$C_0^i(C) = \frac{m_0^i(C)}{m^{Eth}(C)} \cdot \rho_{Eth}, \quad (Б.7)$$

$$m_0^i(C) = W_0^i(A) \cdot m_C^A + W_0^i(BCP) \cdot m_C^{BCP}, \quad (Б.8)$$

$$m^{Eth}(C) = W^{Eth}(A) \cdot m_C^A + W^{Eth}(BCP) \cdot m_C^{BCP}, \quad (Б.9)$$

где $m_0^i(C)$ – масса i -го летучего компонента, присутствующая в градуировочном растворе «С» в нулевом приближении, мг;

$m^{Eth}(C)$ – масса этилового спирта, внесенная в градуировочный раствор «С», мг;

$W^{Eth}(A)$ – массовая доля этилового спирта в градуировочном растворе «А», рассчитанная по формуле (Б.4), г/мг раствора;

m_C^A – масса градуировочного раствора «А», внесенная для приготовления градуировочного раствора «С», мг;

m_C^{BCP} – масса ВСР, внесенная для приготовления градуировочного раствора «С», мг.

Массовую долю этилового спирта в градуировочном растворе «С» $W^{Eth}(C)$ в мг/мг градуировочного раствора «С» рассчитывают по формуле

$$W^{Eth}(C) = \frac{m^{Eth}(C)}{M_C}, \quad (Б.10)$$

где M_C – сумма масс ВСР и градуировочного раствора «А», внесенных для

приготовления градуировочного раствора «С», мг.

Б.3 Установление значения градуировочной характеристики в нулевом приближении

Проводят измерение градуировочного раствора «С» по п. 9.3 настоящей МИ. Градуировочные характеристики, выражающие зависимость отношения площадей пиков i -го вещества и этилового спирта от отношений концентраций (мг/дм³ безводного спирта) i -го вещества и этилового спирта устанавливают по градуировочному раствору «С». Расчет градуировочных коэффициентов в нулевом приближении выполняют по формуле

$$RRF_i^{Eth}(0) = \frac{C_0^i(C)}{\rho_{Eth}} \cdot \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M (A_j^{Eth}(C) / A_j^i(C)), \quad (Б.11)$$

где $RRF_i^{Eth}(0)$ – относительный фактор отклика (градуировочная характеристика) i -го компонента к этиловому спирту в нулевом приближении;

$A_j^i(C)$ – величина отклика детектора на i -й компонент, полученная в результате j -го измерения градуировочного раствора «С», единицы площади пика;

$A_j^{Eth}(C)$ – величина отклика детектора на этиловый спирт, полученная в результате j -го измерения градуировочного раствора «С», единицы площади пика;

M – количество измерений градуировочного раствора «С» ($M \geq 2$).

Б.4 Установление концентрации летучих компонентов в ВСП в первом приближении

Проводят измерение ВСП по п. 9.3 настоящей МИ.

Массовую долю i -го летучего компонента в ВСП в размерности мг/мг раствора $W_1^i(BCP)$ и массовую концентрацию i -го летучего компонента в ВСП в размерности мг/дм³ безводного спирта в первом приближении $C_1^i(BCP)$ рассчитывают по формулам

$$W_1^i(BCP) = C_1^i(BCP) \cdot \frac{C^{Eth}(BCP)}{\rho_{BCP}}, \quad (Б.12)$$

$$C_1^i(BCP) = RRF_i^{Eth}(0) \cdot \rho_{Eth} \cdot \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M (A_j^i(BCP) / A_j^{Eth}(BCP)), \quad (Б.13)$$

где $A_j^i(BCP)$ – величина отклика детектора на i -й компонент, полученная в результате j -го измерения ВСП, единицы площади пика;

$A_j^{Eth}(BCP)$ – величина отклика детектора на этиловый спирт, полученная

в результате j -го измерения ВСР, единицы площади пика.

Б.5 Установление концентрации градуировочного раствора «А» в первом приближении

Массовую долю i -го летучего компонента в градуировочном растворе «А» в размерности мг/мг раствора $W_1^i(A)$ в первом приближении рассчитывают по формулам

$$W_1^i(A) = \frac{m_1^i(A)}{M_A}, \quad (\text{Б.14})$$

$$m_1^i(A) = W_i^i \cdot m_A^i + W_1^i(BCP) \cdot m_A^{BCP}, \quad (\text{Б.15})$$

где $m_1^i(A)$ – масса i -го летучего компонента, присутствующая в градуировочном растворе «А» в первом приближении, мг;

$W_1^i(BCP)$ – массовая концентрация i -го летучего компонента в ВСР в первом приближении, установленная по формуле (Б.12), мг/мг раствора.

Б.6 Установление концентрации градуировочного раствора «С» в первом приближении

Массовую концентрацию i -го летучего компонента в градуировочном растворе «С» в первом приближении в размерности мг/дм³ безводного спирта $C_1^i(C)$ рассчитывают по формулам

$$C_1^i(C) = \frac{m_1^i(C)}{m^{Eth}(C)} \cdot \rho_{Eth}, \quad (\text{Б.17})$$

$$m_1^i(C) = W_1^i(A) \cdot m_C^A + W_1^i(BCP) \cdot m_C^{BCP}, \quad (\text{Б.18})$$

где $m_1^i(C)$ – масса i -го летучего компонента, присутствующая в градуировочном растворе «С» в первом приближении, мг.

Б.7 Установление значения градуировочной характеристики в первом приближении

Расчет градуировочных коэффициентов в первом приближении выполняют по формуле

$$RRF_i^{Eth}(1) = \frac{C_1^i(C)}{\rho_{Eth}} \cdot \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M (A_j^{Eth}(C) / A_j^i(C)), \quad (\text{Б.19})$$

где $RRF_i^{Eth}(1)$ – относительный фактор отклика (градуировочная характеристика) i -го компонента к этиловому спирту в первом

приближении.

Б.8 Установление концентрации градуировочного раствора «В»

Массовую концентрацию i -го летучего компонента в градуировочном растворе «В» в размерности мг/дм³ безводного спирта $C^i(B)$ рассчитывают по формулам

$$C^i(B) = \frac{m^i(B)}{m^{Eth}(B)} \cdot \rho_{Eth}, \quad (Б.20)$$

$$m^i(B) = W_1^i(A) \cdot m_B^A + W_1^i(BCP) \cdot m_B^{BCP}, \quad (Б.21)$$

$$m^{Eth}(B) = W^{Eth}(A) \cdot m_B^A + W^{Eth}(BCP) \cdot m_B^{BCP}, \quad (Б.22)$$

где $m^i(B)$ – масса i -го летучего компонента, присутствующая в градуировочном растворе «В» в первом приближении, мг.

$m^{Eth}(B)$ – суммарная масса этилового спирта в градуировочном растворе «В», мг;

m_B^A – масса градуировочного раствора «А», внесенная для приготовления градуировочного раствора «В», мг;

m_B^{BCP} – масса ВСП, внесенная для приготовления градуировочного раствора «В», мг.

Б.9 Установление концентрации градуировочного раствора «D»

Массовую концентрацию i -го летучего компонента в градуировочном растворе «D» в размерности мг/дм³ безводного спирта $C^i(D)$ рассчитывают по формулам

$$C^i(D) = \frac{m^i(D)}{m^{Eth}(D)} \cdot \rho_{Eth}, \quad (Б.23)$$

$$m^i(D) = W_1^i(A) \cdot m_D^A + W_1^i(BCP) \cdot m_D^{BCP}, \quad (Б.24)$$

$$m^{Eth}(D) = W^{Eth}(A) \cdot m_D^A + W^{Eth}(BCP) \cdot m_D^{BCP}, \quad (Б.25)$$

где $m^i(D)$ – масса i -го летучего компонента, присутствующая в градуировочном растворе «D» во втором приближении, мг.

$m^{Eth}(D)$ – суммарная масса этилового спирта в градуировочном растворе «D», мг;

m_D^A – масса градуировочного раствора «А», внесенная для приготовления градуировочного раствора «D», мг;

m_D^{BCP} – масса ВСП, внесенная для приготовления градуировочного раствора «D», мг.

Б.10 Установление концентрации градуировочного раствора «1»

Массовую концентрацию i -го летучего компонента в градуировочном растворе «1» в размерности мг/дм³ безводного спирта $C^i(1)$ рассчитывают по формулам

$$C^i(1) = \frac{m^i(1)}{m^{Eth}(1)} \cdot \rho_{Eth}, \quad (Б.26)$$

$$m^i(1) = W_1^i(A) \cdot m_1^A + W_1^i(BCP) \cdot m_1^{BCP}, \quad (Б.27)$$

$$m^{Eth}(1) = W^{Eth}(A) \cdot m_1^A + W^{Eth}(BCP) \cdot m_1^{BCP}, \quad (Б.28)$$

где $m^i(1)$ – масса i -го летучего компонента, присутствующая в градуировочном растворе «В» во втором приближении, мг.

$m^{Eth}(1)$ – суммарная масса этилового спирта в градуировочном растворе «1», мг;

m_1^A – масса градуировочного раствора «А», внесенная для приготовления градуировочного раствора «1», мг;

m_1^{BCP} – масса ВРС, внесенная для приготовления градуировочного раствора «1», мг.

Б. 11 Установление концентрации градуировочного раствора «2»

Массовую концентрацию i -го летучего компонента в градуировочном растворе «2» в размерности мг/дм³ безводного спирта $C^i(2)$ рассчитывают по формулам

$$C^i(2) = \frac{m^i(2)}{m^{Eth}(2)} \cdot \rho_{Eth}, \quad (Б.29)$$

$$m^i(2) = W_1^i(C) \cdot m_2^C + W_1^i(BCP) \cdot m_2^{BCP}, \quad (Б.30)$$

$$m^{Eth}(2) = W^{Eth}(C) \cdot m_2^C + W^{Eth}(BCP) \cdot m_2^{BCP}, \quad (Б.31)$$

где $m^i(2)$ – масса i -го летучего компонента, присутствующая в градуировочном растворе «2» во втором приближении, мг.

$m^{Eth}(2)$ – суммарная масса этилового спирта в градуировочном растворе «2», мг;

m_2^C – масса градуировочного раствора «С», внесенная для приготовления градуировочного раствора «2», мг;

m_2^{BCP} – масса ВРС, внесенная для приготовления градуировочного раствора «2», мг.

Б.12 Установление концентрации градуировочного раствора «З»

Массовую концентрацию i -го летучего компонента в градуировочном растворе «З» в размерности мг/дм³ безводного спирта $C^i(3)$ рассчитывают по формулам

$$C^i(3) = \frac{m^i(3)}{m^{Eth}(3)} \cdot \rho_{Eth}, \quad (Б.32)$$

$$m^i(3) = W_1^i(C) \cdot m_3^C + W_1^i(BCP) \cdot m_3^{BCP}, \quad (Б.33)$$

$$m^{Eth}(3) = W^{Eth}(C) \cdot m_3^C + W^{Eth}(BCP) \cdot m_3^{BCP}, \quad (Б.34)$$

где $m^i(3)$ – масса i -го летучего компонента, присутствующая в градуировочном растворе «З» во втором приближении, мг.

$m^{Eth}(3)$ – суммарная масса этилового спирта в градуировочном растворе «З», мг;

m_3^C – масса градуировочного раствора «С», внесенная для приготовления градуировочного раствора «З», мг;

m_3^{BCP} – масса ВСР, внесенная для приготовления градуировочного раствора «З», мг.

Примерный вид отчета о приготовлении градуировочных растворов, выполненный с помощью MS Excel, представлен на рисунке Б.1.

Методика измерений массовой концентрации альдегидов, сложных эфиров, метилового спирта и высших спиртов в спиртосодержащей продукции методом газовой хроматографии

Дата приготовления 10 декабря 2024

1. Приготовление исходного водно-спиртового раствора (ВСР) по п. 9.2.1 методики

Результат определения объемной доли этанола в ВСР по ГОСТ 3639-79, %	40,0
Результат определения плотности ВСР с помощью водно-спиртовых таблиц, мг/дм ³	948060

2. Приготовление градуировочного раствора «А» по п. 9.2.2 методики

m_A^{BCP} , M $\bar{r}$	88506.3
---------------------------	---------

Компонент	C^I , %	m_i , мг	Компонент	C^I , %	m_i , мг
ацетальдегид	99,7	189,0	1-пропанол	99,8	188,0
метилацетат	99,7	191,1	изобутанол	99,8	189,7
этилацетат	99,7	192,2	1-бутанол	99,9	189,3
метанол	99,9	187,4	изоманитол	99,7	189,9
2-пропанол	99,8	187,1			

3. Приготовление градуировочных растворов «В», «С», «Д», «1», «2», «3» по п. 9.2.3 - 9.2.8 методик

Приготовление градуировочного раствора "В"	$m_1^{гр}$, мг S1007,0	$m_2^{гр}$, мг 9207,5	Приготовление градуировочного раствора "1"	$m_1^{гр}$, мг 80560,3	$m_2^{гр}$, мг 409,3
Приготовление градуировочного раствора "С"	$m_1^{гр}$, мг 90336,0	$m_2^{гр}$, мг 4891,9	Приготовление градуировочного раствора "2"	$m_1^{гр}$, мг 78584,1	$m_2^{гр}$, мг 3293,1
Приготовление градуировочного раствора "D"	$m_1^{гр}$, мг S1301,5	$m_2^{гр}$, мг 3457,1	Приготовление градуировочного раствора "3"	$m_1^{гр}$, мг 82625,0	$m_2^{гр}$, мг 445,9

4. Результаты измерений градуировочного раствора "С" по п. 9.1 методики

Компонент	$A_1(C)$ отн. ед.	$A_2(C)$ отн. ед.	$ОСКО_2$, %
ацетилен	4,6239	4,7452	1,8
метилацетилен	4,2101	4,2783	1,1
этилацетилен	6,0164	6,1330	1,4
метанол	3,3365	3,4924	1,8
2-пропанол	7,1007	7,1983	1,0
этанол	18941,2692	19336,6309	1,5
1-пропанол	8,8243	9,0077	1,5
изобутанол	16,3988	16,5342	1,7
1-бутанол	9,8419	10,0614	1,6
глицерин	12,3478	11,5174	1,2

5. Результаты измерений ВСП по п. 9.1 методики

Компонент	A_1 (БСР), отн. ед.	A_2 (БСР), отн. ед.	ОСКО, %
метилэтилгетил	0.0320	0.0333	2.8
метилметилгетил	0.0000	0.0000	-
этилметилгетил	0.0000	0.0000	-
метилэтил	0.1218	0.1259	0.6
2-пропанол	0.0353	0.0360	1.4
этанол	17897.8578	18792.7822	3.4
1-пропанол	0.0000	0.0000	-
изобутанол	0.0000	0.0000	-
1-бутанол	0.0000	0.0000	-
изопентанол	0.0000	0.0000	-

Приготовление выполнил(а) Иванова М.И.

Методика измерений массовой концентрации альдегидов, сложных эфиров, метилового спирта и высших спиртов в спиртосодержащей продукции методом газовой хроматографии

Дата підготовки 10 декабря 2024

1. Результаты приготовления градуировочных растворов

Компонент	Концентрация (мг/мл) безводного спирта) в титруемом растворе						
	"3"	"2"	"1"	"13"	"4"	"11"	"А"
ацетальдегид	3,12	12,1	26,9	206	257	510	5048
метилалкоголь	1,28	10,4	25,3	207	258	514	5102
этилалкоголь	1,29	10,1	25,5	208	260	517	5132
метанол	7,23	16,1	30,8	209	260	511	5019
2-пропанол	2,57	11,5	26,1	204	255	505	5002
глицерин	789300	789500	789300	789300	789500	789300	789000
1-пропанол	1,26	10,2	24,9	204	254	506	5024
н-бутиланол	1,27	10,3	25,2	206	257	510	5070
1-бутанол	1,23	10,3	25,1	205	256	510	5063
изопропанол	1,27	10,3	25,2	206	257	511	5070

Подготовлено выполнил(а) *Иванова М.И.*

Рисунок Б.1 – Пример протокола и приложения к протоколу о приготовлении градуировочных растворов, выполненный в MS Excel

Приложение В (информационное)

Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации альдегидов, сложных эфиров, метилового спирта и высших спиртов в спиртосодержащей продукции методом газовой хроматографии

Источник неопределенности (способ выражения)	Тип оценки	Относительная стандартная неопределенность, %																	
		Диапазоны измерений, мг/дм ³ безводного спирта																	
		ацетальдегид		метилацетат		этилацетат		метанол		изопропанол		1-пропанол		изобутанол		1-бутанол		изоамилол	
		От 5,28 до 13,5 включ.	Св. 13,5 до 4969 включ.	От 2,09 до 10,5 включ.	Св. 10,5 до 5073 включ.	От 2,08 до 10,4 включ.	Св. 10,4 до 5052 включ.	От 16,4 до 24,8 включ.	Св. 24,8 до 5074 включ.	От 4,21 до 12,6 включ.	Св. 12,6 до 5072 включ.	От 2,13 до 10,7 включ.	Св. 10,7 до 5163 включ.	От 2,08 до 10,5 включ.	Св. 10,5 до 5059 включ.	От 2,09 до 10,5 включ.	Св. 10,5 до 5063 включ.	От 2,14 до 10,7 включ.	Св. 10,7 до 5203 включ.
Приготовление градуировочных растворов ($u_{гр}$, %)	В	4,2	1,7	5,1	1,7	5,1	1,5	3,5	1,8	3,9	1,7	5,1	1,5	4,8	1,5	4,8	1,4	4,7	1,6
Установление градуировочной характеристики ($u_{гх}$, %)	А	2,4		2,3		2,3		2,5		2,2		2,3		2,1		2,1		2,1	
Относительная стандартная неопределенность в условиях повторяемости (u_r (σ_r), %)	А	3,5	2,5	5,0	2,5	5,0	2,5	2,0	1,5	3,5	2,0	5,0	2,5	5,0	2,5	6,5	2,5	5,0	2,5
Относительная стандартная неопределенность в условиях воспроизводимости (u_R (σ_R), %)	А	4,0	3,0	6,0	3,0	6,0	3,0	2,5	2,0	4,0	2,5	6,0	3,0	5,5	3,0	7,0	3,0	5,5	3,0
Относительная суммарная стандартная неопределенность (u_c , %)		6,3	4,2	8,2	4,1	8,2	4,1	5,0	3,7	6,0	3,7	8,2	4,1	7,6	4,0	8,8	4,0	7,5	4,0
Относительная расширенная неопределенность (U , %) при $k=2$, $P=0,95$		13	8,4	16	8,3	16	8,3	10	7,4	12	7,5	16	8,2	15	8,0	18	8,0	15	8,0
Примечание: Оценка неопределенности типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений Оценка неопределенности типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений																			

Библиография

[1] Руководство Eurachem «Пригодность аналитических методов для конкретного применения. Руководство для лабораторий по валидации методов и смежным вопросам» пер. с англ. / под ред. Б. Магнуссона и У. Эрнemarka, 2-е изд. – К.: ООО "Юрка Любченка", 2016. – 90 с.

Ключевые слова: альдегиды, сложные эфиры, метиловый спирт, высшие спирты, спиртосодержащая продукция, алкогольная продукция, метод газовой хроматографии

Разработчики:

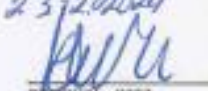
Директор ФГБНУ СКФНЦСВВ,
д-р экон. наук


Е.А. Егоров
подпись, дата
23.12.2024

Заведующая НЦ «Виноделие»
ФГБНУ СКФНЦСВВ, д-р техн. наук


О.Н. Шелудько
подпись, дата
23.12.2024

Зав. информационно-аналитической
лабораторией ФГБНУ СКФНЦСВВ, д-р
хим. наук


Ю.Ф. Якуба
подпись, дата
23.12.2024

Врио зав. лабораторией виноделия
ФГБНУ СКФНЦСВВ, канд. техн. наук


Л.Э. Чемисова
подпись, дата

Зав. ЦКП «Приборно-аналитический»
ФГБНУ СКФНЦСВВ, канд. техн. наук


О.П. Антоненко
подпись, дата
23.12.2024

Зав. лабораторией аналитических
исследований НИИ ЯП БГУ, канд. физ.-
мат. наук


Н. Сытова
подпись, дата
13.12.2024

Ведущий научный сотрудник
НИИ ЯП БГУ, канд. физ.-мат. наук


С.В. Черепица
подпись, дата
13.12.2024

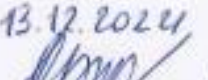
Старший научный сотрудник
НИИ ЯП БГУ


А.Н. Коваленко
подпись, дата
13.12.2024

Инженер ООО «New analytical systems»,
канд. биол. наук, доцент


Е.И. Коваленко
подпись, дата
13.12.2024

Инженер ООО «New analytical systems»


Л.Н. Соболенко
подпись, дата
13.12.2024