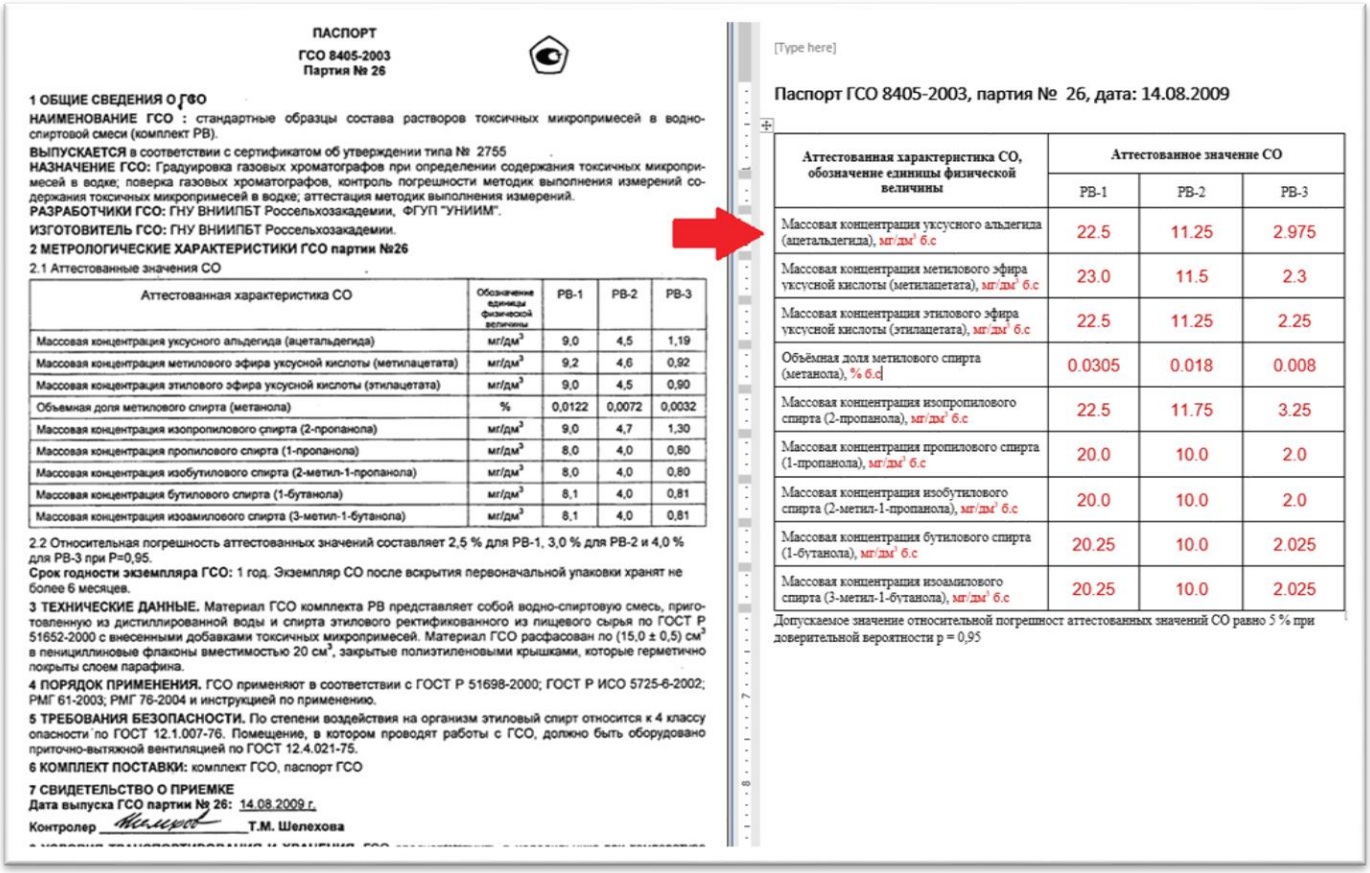
Краткий алгоритм

ЭТАПЫ определения количественного содержания летучих компонентов
в алкогольной и другой спиртосодержащей продукции
при испытании по традиционным методам
и по модифицированному методу внутреннего стандарта (ММВС)
с использованием этанола, содержащегося в образце, как референсного вещества

1. **Регистрация хроматограмм.** Регистрируют хроматограммы набора градуировочных растворов (ГР) с определенным содержанием этилового спирта (*ABV*, об.%).
2. **Разметка хроматограмм.** На хроматограммах проводят разметку пиков и определение значений их площади *A*, а также вносят названия компонентов. Пик этанола – внутреннего стандарта, также размечают и определяют площадь пика этанола $A_{этанол}$.
3. **Пересчет значений концентраций**. Для работы по ММВС проводят пересчет аттестованных значений концентраций $\tilde{C}$ компонентов в ГР из размерности мг/дм^3 или %об. в единицы измерения мг/л (мг/дм^3) в расчёте на безводный этиловый спирт (мг/л АА или мг/дм^3 б.с.). При этом значения концентрации *C* рассчитывают с использованием значений объемной доли этилового спирта в ГР по формуле:

$$C\ [\text{мг/л АА}] = \tilde{C}\ [\text{мг/дм}^3] \cdot \frac{100\%}{ABV[\text{об.\%}]}$$

Концентрация этанола в мг/л АА равна плотности этанола при 20 °С: $\rho_{этанола}$ **= 789270 мг/л**.



ПАСПОРТ
ГСО 8405-2003
Партия № 26

1 ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ГСО
НАИМЕНОВАНИЕ ГСО : стандартные образцы состава растворов токсичных микропримесей в водно-спиртовой смеси (комплект РВ).
ВЫПУСКАЕТСЯ в соответствии с сертификатом об утверждении типа № 2755
НАЗНАЧЕНИЕ ГСО: Градуировка газовых хроматографов при определении содержания токсичных микропримесей в водке; поверка газовых хроматографов, контроль погрешности методик выполнения измерений содержания токсичных микропримесей в водке; аттестация методик выполнения измерений.
РАЗРАБОТЧИКИ ГСО: ГНУ ВНИИПБТ Россельхозакадемии, ФГУП "УНИИМ".
ИЗГОТОВИТЕЛЬ ГСО: ГНУ ВНИИПБТ Россельхозакадемии.
2 МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГСО партии №26
2.1 Аттестованные значения СО

Аттестованная характеристика СО	Обозначение единицы физической величины	РВ-1	РВ-2	РВ-3
Массовая концентрация уксусного альдегида (ацетальдегида)	мг/дм^3	9,0	4,5	1,19
Массовая концентрация метилового эфира уксусной кислоты (метилацетата)	мг/дм^3	9,2	4,6	0,92
Массовая концентрация этилового эфира уксусной кислоты (этилацетата)	мг/дм^3	9,0	4,5	0,90
Объемная доля метилового спирта (метанола)	%	0,0122	0,0072	0,0032
Массовая концентрация изопропилового спирта (2-пропанола)	мг/дм^3	9,0	4,7	1,30
Массовая концентрация пропилового спирта (1-пропанола)	мг/дм^3	8,0	4,0	0,80
Массовая концентрация изобутилового спирта (2-метил-1-пропанола)	мг/дм^3	8,0	4,0	0,80
Массовая концентрация бутилового спирта (1-бутанола)	мг/дм^3	8,1	4,0	0,81
Массовая концентрация изоамилового спирта (3-метил-1-бутанола)	мг/дм^3	8,1	4,0	0,81

2.2 Относительная погрешность аттестованных значений составляет 2,5 % для РВ-1, 3,0 % для РВ-2 и 4,0 % для РВ-3 при Р=0,95.
Срок годности экземпляра ГСО: 1 год. Экземпляр СО после вскрытия первоначальной упаковки хранят не более 6 месяцев.
3 ТЕХНИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ. Материал ГСО комплекта РВ представляет собой водно-спиртовую смесь, приготовленную из дистиллированной воды и спирта этилового ректификованного из пищевого сырья по ГОСТ Р 51652-2000 с внесенными добавками токсичных микропримесей. Материал ГСО расфасован по (15,0 ± 0,5) см^3 в пенициллиновые флаконы вместимостью 20 см^3, закрытые полиэтиленовыми крышками, которые герметично покрыты слоем парафина.
4 ПОРЯДОК ПРИМЕНЕНИЯ. ГСО применяют в соответствии с ГОСТ Р 51698-2000; ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002; РМГ 61-2003; РМГ 76-2004 и инструкцией по применению.
5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ. По степени воздействия на организм этиловый спирт относится к 4 классу опасности по ГОСТ 12.1.007-76. Помещение, в котором проводят работы с ГСО, должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией по ГОСТ 12.4.021-75.
6 КОМПЛЕКТ ПОСТАВКИ: комплект ГСО, паспорт ГСО
7 СВИДЕТЕЛЬСТВО О ПРИЕМКЕ
Дата выпуска ГСО партии № 26: 14.08.2009 г.
Контролер Т.М. Шелехова

[Type here]

Паспорт ГСО 8405-2003, партия № 26, дата: 14.08.2009

Аттестованная характеристика СО, обозначение единицы физической величины	Аттестованное значение СО		
	РВ-1	РВ-2	РВ-3
Массовая концентрация уксусного альдегида (ацетальдегида), мг/дм^3 б.с	22.5	11.25	2.975
Массовая концентрация метилового эфира уксусной кислоты (метилацетата), мг/дм^3 б.с	23.0	11.5	2.3
Массовая концентрация этилового эфира уксусной кислоты (этилацетата), мг/дм^3 б.с	22.5	11.25	2.25
Объёмная доля метилового спирта (метанола), % б.с	0.0305	0.018	0.008
Массовая концентрация изопропилового спирта (2-пропанола), мг/дм^3 б.с	22.5	11.75	3.25
Массовая концентрация пропилового спирта (1-пропанола), мг/дм^3 б.с	20.0	10.0	2.0
Массовая концентрация изобутилового спирта (2-метил-1-пропанола), мг/дм^3 б.с	20.0	10.0	2.0
Массовая концентрация бутилового спирта (1-бутанола), мг/дм^3 б.с	20.25	10.0	2.025
Массовая концентрация изоамилового спирта (3-метил-1-бутанола), мг/дм^3 б.с	20.25	10.0	2.025

Допускаемое значение относительной погрешност аттестованных значений СО равно 5 % при доверительной вероятности р = 0,95

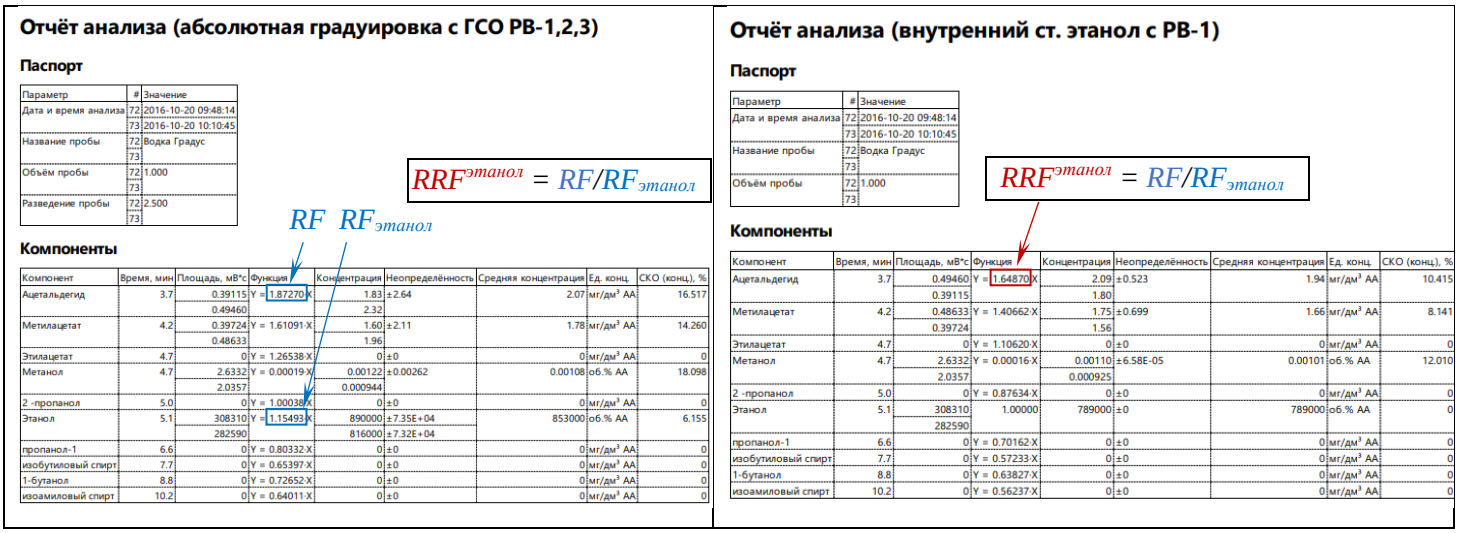
Пример пересчета значений концентраций из размерности мг/дм^3 (%об. для метанола)
в единицы измерения мг/л АА (%об. АА для метанола)

4. **Определение факторов отклика *RF* и *RRF*^{этанол}.** Полученные значения концентрации компонентов в ГР вносят в используемые в испытательной лаборатории таблицы для расчетов. Различия заключаются в том, что при работе по традиционным методам вносят значения концентрации $\tilde{C}$ компонентов в размерности мг/дм^3 или %об., а при работе по ММВС – значения концентрации C в размерности мг/л АА. В результате рассчитываются значения факторов отклика RF компонентов и $RF_{этанол}$ этанола по формулам (в зависимости от выбора осей графика градуировки):

$$\boldsymbol{RF=C/A} \text{ и } RF_{этанол} = \rho_{этанола} / A_{этанол} \qquad (\text{или } \boldsymbol{RF = A/C} \text{ и } RF_{этанол} = A_{этанол} / \rho_{этанола})$$

Относительные факторы отклика RRF рассчитываются как отношение факторов отклика анализируемых компонентов и этанола либо с использованием RF, либо – отношений концентраций и площадей:

$$\boxed{RRF^{этанол} = \left(\frac{C}{\rho_{этанола}}\right) / \left(\frac{A}{A_{этанол}}\right)}, \text{ т.е. } RRF = \frac{RF}{RF_{этанол}} = \frac{C/A}{\rho_{этанола}/A_{этанол}} \ (\text{или } RRF = \frac{RF_{этанол}}{RF} = \frac{A_{этанол}/\rho_{этанола}}{A/C})$$



Отчёт анализа (абсолютная градуировка с ГСО РВ-1,2,3)

Паспорт

Параметр	#	Значение
Дата и время анализа	72	2016-10-20 09:48:14
	73	2016-10-20 10:10:45
Название пробы	72	Водка Градус
	73	
Объём пробы	72	1.000
	73	
Разведение пробы	72	2.500
	73	

$RRF^{этанол} = RF/RF_{этанол}$

RF $RF_{этанол}$

Компоненты

Компонент	Время, мин	Площадь, мВ*с	Функция	Концентрация	Неопределённость	Средняя концентрация	Ед. конц.	СКО (конц.), %
Ацетальдегид	3.7	0.39115	Y = 1.87270·X	1.83	±2.64	2.07	мг/дм³ АА	16.517
		0.49460		2.32				
Метилацетат	4.2	0.39724	Y = 1.61091·X	1.60	±2.11	1.78	мг/дм³ АА	14.260
		0.48633		1.96				
Этилацетат	4.7	0	Y = 1.26538·X	0	±0	0	мг/дм³ АА	0
Метанол	4.7	2.6332	Y = 0.00019·X	0.00122	±0.00262	0.00108	об.% АА	18.098
		2.0357		0.000944				
2 -пропанол	5.0	0	Y = 1.00038·X	0	±0	0	мг/дм³ АА	0
Этанол	5.1	308310	Y = 1.15493·X	890000	±7.35E+04	853000	об.% АА	6.155
		282590		816000	±7.32E+04			
пропанол-1	6.6	0	Y = 0.80332·X	0	±0	0	мг/дм³ АА	0
изобутиловый спирт	7.7	0	Y = 0.65397·X	0	±0	0	мг/дм³ АА	0
1-бутанол	8.8	0	Y = 0.72652·X	0	±0	0	мг/дм³ АА	0
изоамиловый спирт	10.2	0	Y = 0.64011·X	0	±0	0	мг/дм³ АА	0

Отчёт анализа (внутренний ст. этанол с РВ-1)

Паспорт

Параметр	#	Значение
Дата и время анализа	72	2016-10-20 09:48:14
	73	2016-10-20 10:10:45
Название пробы	72	Водка Градус
	73	
Объём пробы	72	1.000
	73	

$RRF^{этанол} = RF/RF_{этанол}$

Компоненты

Компонент	Время, мин	Площадь, мВ*с	Функция	Концентрация	Неопределённость	Средняя концентрация	Ед. конц.	СКО (конц.), %
Ацетальдегид	3.7	0.49460	Y = 1.64870·X	2.09	±0.523	1.94	мг/дм³ АА	10.415
		0.39115		1.80				
Метилацетат	4.2	0.48633	Y = 1.40662·X	1.75	±0.699	1.66	мг/дм³ АА	8.141
		0.39724		1.56				
Этилацетат	4.7	0	Y = 1.10620·X	0	±0	0	мг/дм³ АА	0
Метанол	4.7	2.6332	Y = 0.00016·X	0.00110	±6.58E-05	0.00101	об.% АА	12.010
		2.0357		0.000925				
2 -пропанол	5.0	0	Y = 0.87634·X	0	±0	0	мг/дм³ АА	0
Этанол	5.1	308310	1.00000	789000	±0	789000	об.% АА	0
		282590						
пропанол-1	6.6	0	Y = 0.70162·X	0	±0	0	мг/дм³ АА	0
изобутиловый спирт	7.7	0	Y = 0.57233·X	0	±0	0	мг/дм³ АА	0
1-бутанол	8.8	0	Y = 0.63827·X	0	±0	0	мг/дм³ АА	0
изоамиловый спирт	10.2	0	Y = 0.56237·X	0	±0	0	мг/дм³ АА	0

Пример определения коэффициентов $RRF^{этанол}$ исходя из коэффициентов RF и $RF^{этанол}$, полученных при работе по методу абсолютной градуировки

5. **Анализ продукции**. Регистрируют хроматограммы образцов алкогольной продукции (по 2-3 повторных измерения), размечают пики, <u>включая пик этанола</u>, применяют градуировку и определяют концентрацию компонентов в продукции. Отличие заключаются в том, что при работе по ММВС значения концентрации получают сразу <u>в размерности мг/л АА</u> и нет необходимости определять содержание этанола в образце продукции:

$$\boxed{C = RRF^{этанол} \cdot \rho_{этанола} \cdot (A / A_{этанол})}$$

Отчёт анализа (абсолютная градуировка с ГСО РВ-1,2,3)

Паспорт

Параметр	#	Значение
Дата и время анализа	72	2016-10-20 09:48:14
	73	2016-10-20 10:10:45
Название пробы	72	Водка Градус
	73	
Объём пробы	72	1.000
	73	
Разведение пробы	72	2.500
	73	

$A/A_{этанол}$

A $A_{этанол}$

Компоненты

Компонент	Время, мин	Площадь, мВ*с	Функция	Концентрация	Неопределённость	Средняя концентрация	Ед. конц.	СКО (конц), %
Ацетальдегид	3.7	0.39115	Y = 1.87270·X	1.83	±2.64	2.07	мг/дм³ АА	16.517
		0.49460		2.32				
Метилацетат	4.2	0.39724	Y = 1.61091·X	1.60	±2.11	1.78	мг/дм³ АА	14.260
		0.48633		1.96				
Этилацетат	4.7	0	Y = 1.26538·X	0	±0	0	мг/дм³ АА	0
Метанол	4.7	2.6332	Y = 0.00019·X	0.00122	±0.00262	0.00108	об.% АА	18.098
		2.0357		0.000944				
2 -пропанол	5.0	0	Y = 1.00038·X	0	±0	0	мг/дм³ АА	0
Этанол	5.1	308310	Y = 1.15493·X	890000	±7.35E+04	853000	об.% АА	6.155
		282590		816000	±7.32E+04			
пропанол-1	6.6	0	Y = 0.80332·X	0	±0	0	мг/дм³ АА	0
изобутиловый спирт	7.7	0	Y = 0.65397·X	0	±0	0	мг/дм³ АА	0
1-бутанол	8.8	0	Y = 0.72652·X	0	±0	0	мг/дм³ АА	0
изоамиловый спирт	10.2	0	Y = 0.64011·X	0	±0	0	мг/дм³ АА	0

Отчёт анализа (внутренний ст. этанол с РВ-1)

Паспорт

Параметр	#	Значение
Дата и время анализа	72	2016-10-20 09:48:14
	73	2016-10-20 10:10:45
Название пробы	72	Водка Градус
	73	
Объём пробы	72	1.000
	73	

$C = A/A_{этанол} \cdot RRF^{этанол} \cdot 789270$

Компоненты

Компонент	Время, мин	Площадь, мВ*с	Функция	Концентрация	Неопределённость	Средняя концентрация	Ед. конц.	СКО (конц), %
Ацетальдегид	3.7	0.49460	Y = 1.64870·X	2.09	±0.523	1.94	мг/дм³ АА	10.415
		0.39115		1.80				
Метилацетат	4.2	0.48633	Y = 1.40662·X	1.75	±0.699	1.66	мг/дм³ АА	8.141
		0.39724		1.56				
Этилацетат	4.7	0	Y = 1.10620·X	0	±0	0	мг/дм³ АА	0
Метанол	4.7	2.6332	Y = 0.00016·X	0.00110	±6.58E-05	0.00101	об.% АА	12.010
		2.0357		0.000925				
2 -пропанол	5.0	0	Y = 0.87634·X	0	±0	0	мг/дм³ АА	0
Этанол	5.1	308310	1.00000	789000	±0	789000	об.% АА	0
		282590						
пропанол-1	6.6	0	Y = 0.70162·X	0	±0	0	мг/дм³ АА	0
изобутиловый спирт	7.7	0	Y = 0.57233·X	0	±0	0	мг/дм³ АА	0
1-бутанол	8.8	0	Y = 0.63827·X	0	±0	0	мг/дм³ АА	0
изоамиловый спирт	10.2	0	Y = 0.56237·X	0	±0	0	мг/дм³ АА	0

Примеры отчетов при анализе водки по методу абсолютной градуировки (с использованием РВ-1, РВ-2 и РВ-3) и по методу ММВС (с использованием РВ-1) для водки «Градус».

Отчёт анализа (абсолютная градуировка с ГСО РВ-1,2,3)

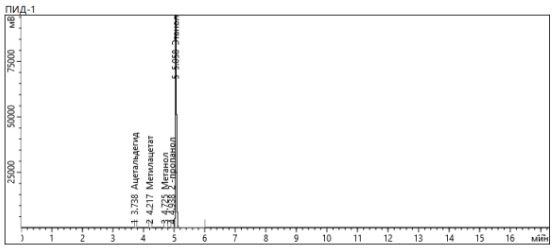
Паспорт

Параметр	#	Значение
Дата и время анализа	69	2016-10-19 19:14:38
	70	2016-10-19 19:37:04
Название пробы	69	Водка Путинка
	70	
Объём пробы	69	1.000
	70	
Разведение пробы	69	2.500
	70	

Компоненты

Компонент	Время, мин	Площадь, мВ*с	Функция	Концентрация	Неопределённость	Средняя концентрация	Ед. конц.	СКО (конц), %
Ацетальдегид	3.7	4.6904	Y = 1.87270·X	22.0	±2.74	22.2	мг/дм³ АА	1.736
		4.8070		22.5	±2.75			
Метилацетат	4.2	2.7434	Y = 1.61091·X	11.0	±2.13	11.3	мг/дм³ АА	3.156
		2.8687		11.6				
Этилацетат	4.7	0	Y = 1.26538·X	0	±0	0	мг/дм³ АА	0
Метанол	4.7	7.0273	Y = 0.00019·X	0.00326	±0.00262	0.00333	об.% АА	2.908
		7.3223		0.00340				
2 -пропанол	4.9	0.76886	Y = 1.00038·X	1.92	±2.24	2.00	мг/дм³ АА	5.718
		0.83365		2.08				
Этанол	5.1	237050	1.00000	593000	±0	607000	об.% АА	3.383
		248670		622000				
пропанол-1	6.6	0	Y = 0.80332·X	0	±0	0	мг/дм³ АА	0
изобутиловый спирт	7.7	0	Y = 0.65397·X	0	±0	0	мг/дм³ АА	0
1-бутанол	8.8	0	Y = 0.72652·X	0	±0	0	мг/дм³ АА	0
изоамиловый спирт	10.2	0	Y = 0.64011·X	0	±0	0	мг/дм³ АА	0

График хроматограммы



Отчёт анализа (внутренний ст. этанол с РВ-1)

Паспорт

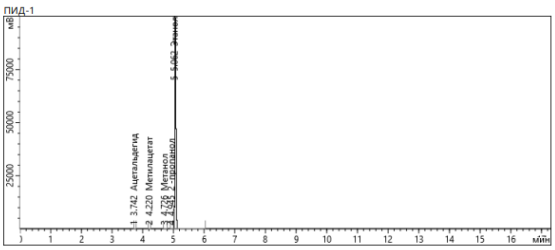
Параметр	#	Значение
Дата и время анализа	69	2016-10-19 19:14:38
	70	2016-10-19 19:37:04
Название пробы	69	Водка Путинка
	70	
Объём пробы	69	1.000
	70	

Компоненты

Компонент	Время, мин	Площадь, мВ*с	Функция	Концентрация	Неопределённость	Средняя концентрация	Ед. конц.	СКО (конц), %
Ацетальдегид	3.7	4.6904	Y = 1.64870·X	25.7	±0.558	25.5	мг/дм³ АА	1.647
		4.8070		25.2	±0.556			
Метилацетат	4.2	2.7434	Y = 1.40662·X	12.8	±0.712	12.8	мг/дм³ АА	0.227
		2.8687						
Этилацетат	4.7	0	Y = 1.10620·X	0	±0	0	мг/дм³ АА	0
Метанол	4.7	7.0273	Y = 0.00016·X	0.00380	±6.59E-05	0.00379	об.% АА	0.475
		7.3223		0.00378				
2 -пропанол	4.9	0.76886	Y = 0.87634·X	2.24	±0.289	2.28	мг/дм³ АА	2.337
		0.83365		2.32				
Этанол	5.1	237050	1.00000	789000	±0	789000	об.% АА	0
		248670						
пропанол-1	6.6	0	Y = 0.70162·X	0	±0	0	мг/дм³ АА	0
изобутиловый спирт	7.7	0	Y = 0.57233·X	0	±0	0	мг/дм³ АА	0
1-бутанол	8.8	0	Y = 0.63827·X	0	±0	0	мг/дм³ АА	0
изоамиловый спирт	10.2	0	Y = 0.56237·X	0	±0	0	мг/дм³ АА	0

*Сумма вычислена без внутреннего стандарта

График хроматограммы



Примеры отчетов при анализе водки по методу абсолютной градуировки (с использованием РВ-1, РВ-2 и РВ-3) и по методу ММВС (с использованием РВ-1) для водки «Путинка».

Отчёт анализа (абсолютная градуировка с ГСО РВ-1,2,3)

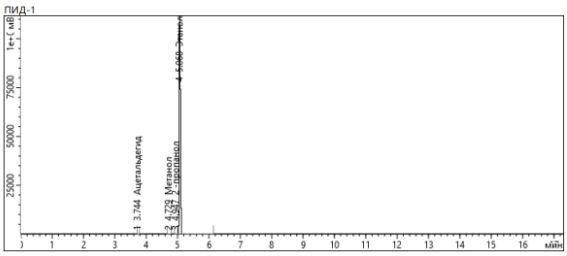
Паспорт

Параметр	#	Значение
Дата и время анализа	74	2016-10-20 10:33:11
	75	2016-10-20 10:55:38
Название пробы	74	Водка 5 Озер
	75	
Объём пробы	74	1.000
	75	
Разведение пробы	74	2.500
	75	

Компоненты

Компонент	Время, мин	Площадь, мВ*с	Функция	Концентрация	Неопределённость	Средняя концентрация	Ед. конц.	СКО (конц), %
Ацетальдегид	3.7	0.66232	Y = 1.87270·X	3.10	±2.64	3.01	мг/дм³ АА	4.23
		0.62382		2.92				
Метилацетат	4.3	0	Y = 1.61091·X	0	±0	0	мг/дм³ АА	
Этилацетат	4.7	0	Y = 1.26538·X	0	±0	0	мг/дм³ АА	
Метанол	4.7	24.230	Y = 0.00019·X	0.0112	±0.00264	0.0107	об.% АА	7.11
		21.910		0.0102				
2 -пропанол	4.9	1.3199	Y = 1.00038·X	3.30	±2.24	3.02	мг/дм³ АА	13.31
		1.0928		2.73				
Этанол	5.1	329400	Y = 1.15493·X	951000	±7.38E+04	903000	об.% АА	7.52
		296120		855000	±7.34E+04			
пропанол-1	6.6	0	Y = 0.80332·X	0	±0	0	мг/дм³ АА	
изобутиловый спирт	7.7	0	Y = 0.65397·X	0	±0	0	мг/дм³ АА	
1-бутанол	8.8	0	Y = 0.72652·X	0	±0	0	мг/дм³ АА	
изоамиловый спирт	10.2	0	Y = 0.64011·X	0	±0	0	мг/дм³ АА	

График хроматограммы



Отчёт анализа (внутренний ст. этанол с РВ-1)

Паспорт

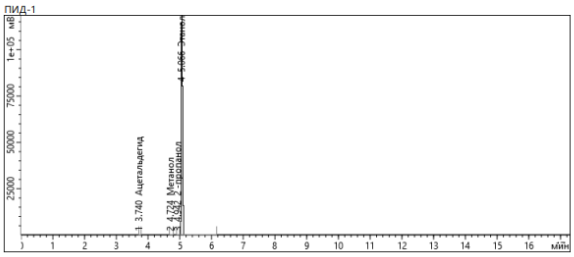
Параметр	#	Значение
Дата и время анализа	74	2016-10-20 10:33:11
	75	2016-10-20 10:55:38
Название пробы	74	Водка 5 Озер
	75	
Объём пробы	74	1.000
	75	

Компоненты

Компонент	Время, мин	Площадь, мВ*с	Функция	Концентрация	Неопределённость	Средняя концентрация	Ед. конц.	СКО (конц), %
Ацетальдегид	3.7	0.66232	Y = 1.64870·X	2.62	±0.523	2.68	мг/дм³ АА	3.297
		0.62382		2.74				
Метилацетат	4.3	0	Y = 1.40662·X	0	±0	0	мг/дм³ АА	0
Этилацетат	4.7	0	Y = 1.10620·X	0	±0	0	мг/дм³ АА	0
Метанол	4.7	24.230	Y = 0.00016·X	0.00944	±6.63E-05	0.00947	об.% АА	0.413
		21.910		0.00950				
2 -пропанол	4.9	1.3199	Y = 0.87634·X	2.77	±0.289	2.66	мг/дм³ АА	5.818
		1.0928		2.55				
Этанол	5.1	329400	1.00000	789000	±0	789000	об.% АА	0
		296120						
пропанол-1	6.6	0	Y = 0.70162·X	0	±0	0	мг/дм³ АА	0
изобутиловый спирт	7.7	0	Y = 0.57233·X	0	±0	0	мг/дм³ АА	0
1-бутанол	8.8	0	Y = 0.63827·X	0	±0	0	мг/дм³ АА	0
изоамиловый спирт	10.2	0	Y = 0.56237·X	0	±0	0	мг/дм³ АА	0

*Сумма вычислена без внутреннего стандарта

График хроматограммы



Примеры отчетов при анализе водки по методу абсолютной градуировки (с использованием РВ-1, РВ-2 и РВ-3) и по методу ММВС (с использованием РВ-1) для водки «5 Озёр».