

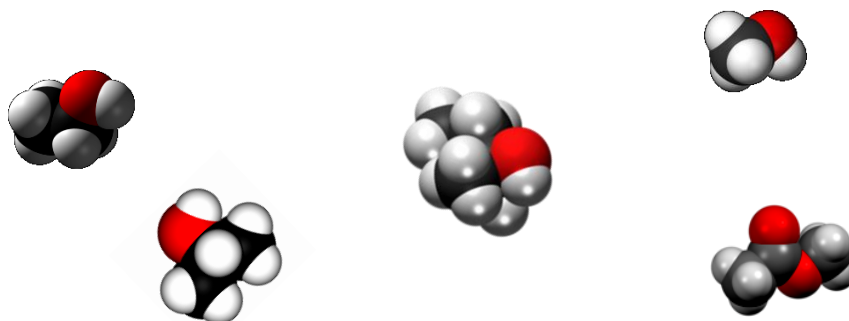


ООО “Новые аналитические системы”
New Analytical Systems, Ltd.

г. Минск, Беларусь
unichrom@unichrom.com
www.unichrom.com

Руководство:

“Синхронное создание методов градуировок
и анализ образцов спиртосодержащей продукции
по методу ГОСТ 30536 и модифицированному
методу внутреннего стандарта (ММВС)
в Agilent ChemStation B.04.03”



Минск, 2025 г.

Оглавление

Аннотация	3
Список сокращений и обозначений	4
1. Построение градуировок по методу внешнего стандарта (по ГОСТ 30536) и модифицированному методу внутреннего стандарта (ММВС)	6
1.1. Синхронное создание градуировок по ГОСТ 30536 и ММВС	6
1.2. Результаты построения градуировочных зависимостей	9
2. Контроль линейности, анализ неопределенности, контроль точности	12
2.1. Контроль линейности по ММВС.....	12
2.2. Результаты контроля линейности отклика детектора по ММВС.....	13
2.3. Оценка статистических параметров при работе по ГОСТ 30536 в методе «Метод РВ ГОСТ мг_л» и при работе по ММВС в методе «Этанол внутр_станд_РВ1»	14
3. Анализ образцов спиртосодержащей продукции.....	18
3.1. Применение «Метод РВ ГОСТ мг_л» и «Этанол внутр_станд_РВ1» для анализа образцов спиртосодержащей продукции	18
Паспорта наборов ГСО 8405 (№51) и 8404 (№44).....	20

Аннотация

В лабораториях по контролю безопасности и качества алкогольной продукции наиболее часто выполняют испытания по ГОСТ 30536-2013 «Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей». Этот способ включает выполнение калибровки прибора по методу внешнего стандарта – абсолютной градуировки. В соответствии с ГОСТ 30536-2013 установление градуировочной (калибровочной) характеристики прибора заключается в определении коэффициентов отклика детектора RF_i (Response Factor – RF) на каждый исследуемый i -й летучий компонент в зависимости от величины его концентрации в испытуемом образце. Для этого регистрируют хроматограммы градуировочных стандартных образцов (СО) РВ-1, РВ-2, РВ-3 из набора ГСО 8405, предназначенного для анализа водок, или градуировочных СО РС-1, РС-2, РС-3 из набора ГСО 8404, предназначенного для анализа спирта этилового из пищевого сырья.

В модифицированном методе внутреннего стандарта (ММВС) установление градуировочной (калибровочной) характеристики прибора заключается в расчете относительных коэффициентов отклика детектора $RRF_i^{\text{этанол}}$ (Relative Response Factor – RRF) на каждый исследуемый i -й летучий компонент относительно отклика на внутренний стандарт (этанол) в зависимости от отношения концентраций компонента и этанола. При этом предполагается использование только одного СО, им может быть РВ-1 из набора ГСО-8405 или РС-1 из набора ГСО-8404. Важно, что при разметке пиков на хроматограммах в методе ММВС наряду с пиками анализируемых летучих компонентов необходимо провести разметку пиков этанола.

Определение количественного содержания летучих компонентов в алкогольной продукции при испытании по ГОСТ 30536-2013 и/или ММВС включает следующие этапы.

Этап 1. Регистрация хроматограмм набора градуировочных СО РВ-1, РВ-2, РВ-3 при анализе водки или набора градуировочных СО РС-1, РС-2, РС-3 при анализе спирта. Для каждого СО выполняют по 2-3 повторных измерения. Полный набор для установления градуировочной характеристики прибора, как правило, содержит 6-9 измеренных хроматограмм всего набора градуировочных растворов.

Этап 2. Расчет калибровочных коэффициентов RF_i и RRF_i . Анализ неопределенности, контроль линейности отклика детектора.

Этап 3. Регистрация хроматограмм образцов алкогольной продукции, по 2-3 повторных измерения.

Этап 4. Расчет средних значений и формирование отчетов в соответствии с ГОСТ 30536-2013 и ММВС.

Следует отметить, что для работы по методу ММВС не требуется дополнительных измерений, анализ можно выполнять на основе хроматограмм, полученных при измерениях, выполненных при работе по ГОСТ 30536-2013.

Список сокращений и обозначений

АА – безводный этиловый спирт (от англ. Anhydrous Alcohol или Absolute Alcohol);

ММВС – модифицированный метод внутреннего стандарта;

ПИД – пламенно-ионизационный детектор;

СО – стандартный образец (с известными аттестованными значениями концентрации компонентов);

СКО – стандартное отклонение в единицах измерения концентрации;

ОСКО – относительное стандартное отклонение, в %;

ISTD – внутренний стандарт (от англ. *Internal STanDard*);

ESTD – внешний стандарт (от англ. *External STanDard*);

RF – фактор отклика (от англ. Response Factor);

RRF – относительный фактор отклика (от англ. Relative Response Factor);

$A_{i,j,k}$ – величина отклика детектора на i -й компонент в j -м растворе, полученная в результате k -го измерения;

$A_{i, \text{калибр}, k}$ – величина отклика детектора на i -й компонент в калибровочном СО при k -ом измерении;

$A_{\text{этанол}, \text{калибр}, k}$ – величина отклика детектора на этанол в калибровочном СО при k -ом измерении;

$\tilde{C}_{i,j}^{\text{аттест}}$ – аттестованное значение концентрации i -го компонента в j -м растворе, в мг/л (мг/дм³);

$\tilde{C}_{i,j,k}^{\text{изм}}$ – значение концентрации i -го компонента в СО с уровнем концентрации j , рассчитанное по данным k -го хроматографического измерения, в мг/л (мг/дм³);

$\langle \tilde{C} \rangle_{i,j}^{\text{изм}}$ – среднее значение концентрации i -го компонента в j -м растворе, полученное в результате M повторных хроматографических измерений, в мг/л (мг/дм³);

$C_{i, \text{калибр}}^{\text{аттест}}$ – аттестованное значение концентрации i -го компонента в калибровочном СО, в мг/л АА;

$C_{i,j}^{\text{аттест}}$ – аттестованное значение концентрации i -го компонента в СО с уровнем концентрации j , выраженное в мг/л АА;

$C_{i,j,k}^{\text{изм}}$ – значение концентрации i -го компонента в j -м растворе, рассчитанное по данным k -го хроматографического измерения, в мг/л АА;

$\langle C \rangle_{i,j}^{\text{изм}}$ – среднее значение концентрации i -го летучего компонента в j -м растворе, полученное в результате M повторных измерений, в мг/л АА;

C_r – значение линейного коэффициента корреляции Пирсона;

i – индекс, показывающий номер летучего компонента ($i = 1, \dots, 10$);

j – индекс, показывающий номер концентрационного уровня СО (для контрольного образца и для образцов спиртосодержащей продукции он не указывается);

k – индекс, показывающий номер повторного измерения раствора;

“калибр” – индекс, указывающий, что раствор используется в качестве калибровочного при работе по ММВС;

M – число измерений СО с определенным уровнем концентрации (j или «калибр»);

N – количество разных уровней концентрации;

$\tilde{R}_i^2$ и R_i^2 – коэффициенты детерминации при линейной аппроксимации в методах ГОСТ и ММВС;

$R\tilde{F}_{i,j,k}$ (в таблицах в ChemStation B.04.03 обозначается как «Rsp.Factor») – отношение аттестованного значения концентрации к площади пика («Amount/Area») для i -го летучего компонента в j -ом СО, полученное при k -ом измерении;

$R\tilde{F}_i$ – градуировочный коэффициент RF для компонента i , в размерности (мг/л)/ед. площади пика, рассчитываемый на основе результатов, полученных для всех измерений всех градуировочных образцов (характеристика линейной зависимости, если оси: X - Area, Y - Amount);

$R\tilde{F}_i^{обр}$ – градуировочный коэффициент для компонента i , в размерности ед. площади пика/(мг/л) (характеристика линейной зависимости, если оси: X - Amount, Y - Area);

$RRF_i^{этанол_обр}$ – градуировочный коэффициент для компонента i при использовании этанола качестве ISTD, безразмерная величина (X - Amount Ratio, Y - Area Ratio);

$RRF_i^{этанол}$ – градуировочный коэффициент RRF для компонента i при использовании этанола в качестве ISTD, безразмерная величина (X - Area Ratio, Y - Amount Ratio);

X (ось Amount или Amount Ratio) – ось значений концентраций ($\tilde{C}_{i,j}^{аттест}$ в мг/л, в методе ГОСТ) или отношения концентраций ($C_{i,j}^{аттест} / \rho_{этанол}$, в ММВС) в ChemStation B.04.03;

Y (ось Area или Area Ratio) – ось значений площади пиков ($A_{i,j,k}$, ед. площади пика, в методе ГОСТ) или отношения площадей ($A_{i,j,k} / A_{этанол,j,k}$, в ММВС) в ChemStation B.04.03;

$\delta_{i,j}, \%$ – величина смещения метода, рассчитанная для i -го компонента и концентрационного уровня j ;

$\rho_{этанол}$ – значение концентрации этанола в растворе, выраженное в мг/л АА, равно значению плотности безводного этанола (789270 мг/л при температуре 20 °С);

$\tilde{\sigma}_{i,j}$ – СКО, рассчитанное для i -го компонента и j -го концентрационного уровня (в мг/л);

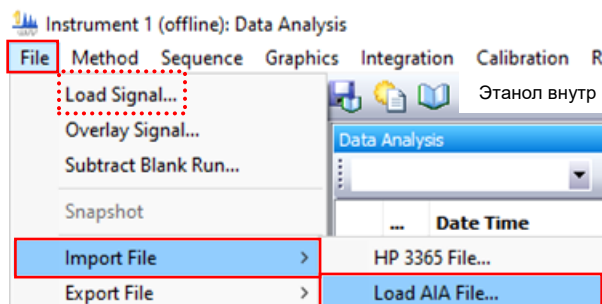
$\sigma_{i,j}$ – СКО, рассчитанное для i -го компонента и j -го концентрационного уровня (в мг/л АА);

$\sigma_{i,j}, \%$ – ОСКО, рассчитанное для i -го компонента и j -го концентрационного уровня.

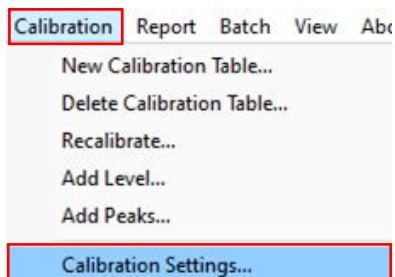
1. Построение градуировок по методу внешнего стандарта (по ГОСТ 30536) и модифицированному методу внутреннего стандарта (ММВС)

1.1. Синхронное создание градуировок по ГОСТ 30536 и ММВС

- 1.1.1. Регистрируют хроматограммы градуировочных СО (например, РВ-1, РВ-2, РВ-3 из набора ГСО 8405).
- 1.1.2. В главном меню программы ChemStation B.04.03 нажимают «Method» и далее «Load Method...».
- 1.1.3. В раскрывшемся списке выбирают любой метод и сохраняют его под новым именем: например, «Метод РВ ГОСТ мг_л» в случае работы по ГОСТ 30536 или «Этанол внутр_станд_РВ1» в случае работы по ММВС и использования этанола в качестве внутреннего стандарта.
- 1.1.4. Добавляют комментарий для контрольного журнала «Comment for the audit trail».
- 1.1.5. В главном меню нажимают «File» и «Load Signal...» в списке для собственных данных ChemStation. Однако если файлы измеренных хроматограмм имеют формат *.cdf, то нажимают «Import File» и «AIA File...». Открывают файл первой хроматограммы СО (РВ-1-1).



- 1.1.6. Размечают и интегрируют пики летучих соединений в хроматограмме (ацетальдегида, метилацетата, этилацетата, метанола, 2-пропанола, этанола, 1-пропанола, изобутанола, 1-бутанола, изоамилола).
- 1.1.7. Нажимают в главном меню «Calibration» и далее в списке «Calibration Setting...».



- 1.1.8. Заполняют строки ввода в диалоговом окне «Calibration Setting». Устанавливают “Type” (Lineal), “Origin” (Force), “Weight” (Equal) и другие параметры, как показано на снимке экрана. Заполняют ячейку “Amount Units”: мг/л в случае метода «Метод РВ ГОСТ мг_л» и мг/л АА в случае метода «Этанол внутр_станд РВ1». Нажмают кнопку «ОК».

Calibration Settings: Instrument 1

Title: Калибровка_PB1_PB2_PB3

Default RT Windows: Minutes: 0.00 + 5.00 %

Default Calibration Curve: Type: Linear, Origin: Force, Weight: Equal

Reference Peaks: 0.00 + 5.00

Other Peaks: 0.00 5.00

Amount Units: мг/л

Calibration Settings: Instrument 1

Title: Калибровка_этанол_PB1

Default RT Windows: Minutes: 0.00 + 5.00 %

Default Calibration Curve: Type: Linear, Origin: Force, Weight: Equal

Reference Peaks: 0.00 + 5.00

Other Peaks: 0.00 5.00

Amount Units: мг/л АА

“Amount Units”: мг/л в методе «Метод ПВ ГОСТ мг_л» и мг/л АА в методе «Этанол внутр_станд ПВ1»

1.1.9. Нажимают «New calibration table» в «Calibration». Устанавливают «Level»: 1, «Calibration Mode» – «Calculate Signals Separately», как показано на снимке экрана. Нажимают кнопку «ОК».

Calibration Report Batch View

New Calibration Table...

Delete Calibration Table...

New Calibration Table

Calibration Table

☐ Manual Setup

☒ Automatic Setup Level: 1

Default Amount: 0.000

Calibration Mode

☒ Calculate Signals Separately

1.1.10. Вводят названия компонентов в столбце «Compound» и аттестованные (паспортные) значения их концентрации в ячейки столбца «Amt[мг/л]» или «Amt[мг/л АА]». Эти значения далее будут обозначаться как $\tilde{C}_{i,j}^{аттест}$ (мг/л) в случае работы по ГОСТ 30536 и $C_{i,калибр}^{аттест}$ (мг/л АА) в случае работы по ММВС с использованием этанола как ISTD – значения концентрации летучего i -го компонента ($i = 1, \dots, 10$) в определенном калибровочном растворе. Концентрация этанола в мг/л АА равна плотности этанола ($\rho_{этанол} = 789270$ мг/л).

Calibration Table					
Enter Delete Insert... Print OK					
#	RT	Compound	ISTD	Level	Amt[мг/л АА]
1	5.7	ацетальдегид	No	1	21.75
2	6.8	метилацетат	No	1	23.00
3	7.6	этилацетат	No	1	22.50
4	7.8	метанол	No	1	207.85
5	8.2	2-пропанол	No	1	21.25
6	8.5	этанол	Yes	1	789270.00
7	11.2	1-пропанол	No	1	20.00
8	12.5	изобутанол	No	1	20.00
9	13.7	1-бутанол	No	1	20.25
10	15.1	изоамилол	No	1	20.25

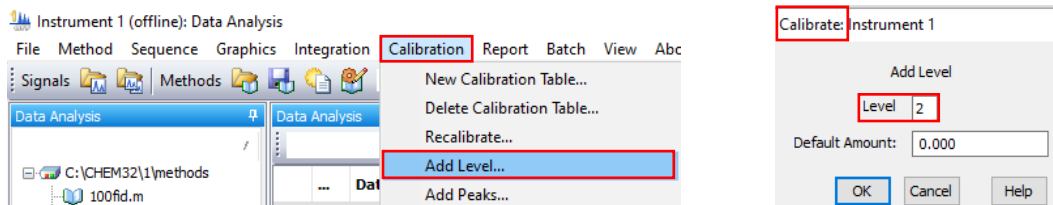
1.1.11. В методе «Этанол внутр_станд ПВ1» при работе по ММВС отмечают этанол как внутренний стандарт, устанавливая «Yes» в ячейке столбца «ISTD» строки этанола.

1.1.12. Для определения калибровочных коэффициентов необходимо добавить всего по 3 реализации для каждого калибровочного раствора. При этом при работе по ГОСТ используется 3 калибровочных СО (ПВ-1, ПВ-2, ПВ-3) и для них при повторных измерениях получают 9 хроматограмм (ПВ-1-1, ПВ-1-2, ПВ-1-3, ПВ-2-1, ПВ-2-2,),

данные которых необходимо добавить в калибровочную таблицу как уровни 1, 2, ..., 9.

1.1.13. В главном меню нажимают «File» и «Load Signal...» в списке для собственных данных ChemStation. Если же файлы измеренных хроматограмм имеют формат *.cdf, то нажимают «Import File» и «AIA File...». Открывают файл второй хроматограммы СО (PB-1-2).

1.1.14. Нажимают «Add Level...» в «Calibration». Вводят значение номера хроматограммы в ячейку «Level» («2»). Нажимают кнопку «OK».



1.1.15. В калибровочной таблице заполняют значения концентрации для всех компонентов путем копирования значений из ячеек первой измеренной хроматограммы в ячейки второй хроматограммы калибровочного раствора.

1.1.16. Для третьего повторного измерения хроматограммы калибровочного раствора необходимо повторить действия как в 1.1.13-1.1.15, создавая 3-й уровень в калибровочной таблице.

1.1.17. При работе по ГОСТ 30536 – методу внутреннего стандарта с использованием трёх калибровочных СО с тремя уровнями концентрации, в методе «Метод РВ ГОСТ мг_л» в калибровочную таблицу вносят данные, полученные для остальных калибровочных СО, последовательно открывая файлы хроматограмм, добавляя уровни 4-9 и внося паспортные (аттестованные) значения концентраций, как описано выше.

#	RT	Compound	Lvl	Amt[мг/л]	ISTD
1	5.750	ацетальдегид	7	1.020	No
			8	1.020	
			9	1.020	
			4	4.400	
			5	4.400	
			6	4.400	
			1	8.700	
			2	8.700	
			3	8.700	
2	6.792	метилацетат	7	0.920	No
			8	0.920	
			9	0.920	
			4	4.600	
			5	4.600	
			6	4.600	
			1	9.200	
			2	9.200	
			3	9.200	
3	7.621	этилацетат	7	0.900	No
			8	0.900	
			9	0.900	
			4	4.500	
			5	4.500	
			6	4.500	
			1	9.000	
			2	9.000	
			3	9.000	

#	RT	Compound	Lvl	Amt[мг/л]	ISTD
4	7.784	метанол	7	11.090	No
			8	11.090	
			9	11.090	
			4	43.500	
			5	43.500	
			6	43.500	
			1	83.100	
			2	83.100	
			3	83.100	
5	8.248	2-пропанол	7	1.360	No
			8	1.360	
			9	1.360	
			4	4.500	
			5	4.500	
			6	4.500	
			1	8.500	
			2	8.500	
			3	8.500	
7	11.201	1-пропанол	7	0.800	No
			8	0.800	
			9	0.800	
			4	4.000	
			5	4.000	
			6	4.000	
			1	8.000	
			2	8.000	
			3	8.000	

#	RT	Compound	Lvl	Amt[мг/л]	ISTD
8	12.512	изобутанол	7	0.800	No
			8	0.800	
			9	0.800	
			4	4.000	
			5	4.000	
			6	4.000	
			1	8.000	
			2	8.000	
			3	8.000	
9	13.755	1-бутанол	7	0.810	No
			8	0.810	
			9	0.810	
			4	4.000	
			5	4.000	
			6	4.000	
			1	8.100	
			2	8.100	
			3	8.100	
10	15.115	изоамилол	7	0.810	No
			8	0.810	
			9	0.810	
			4	4.000	
			5	4.000	
			6	4.000	
			1	8.100	
			2	8.100	
			3	8.100	

Калибровочная таблица в методе «Метод РВ ГОСТ мг_л» по набору СО (PB1, PB2, PB3)

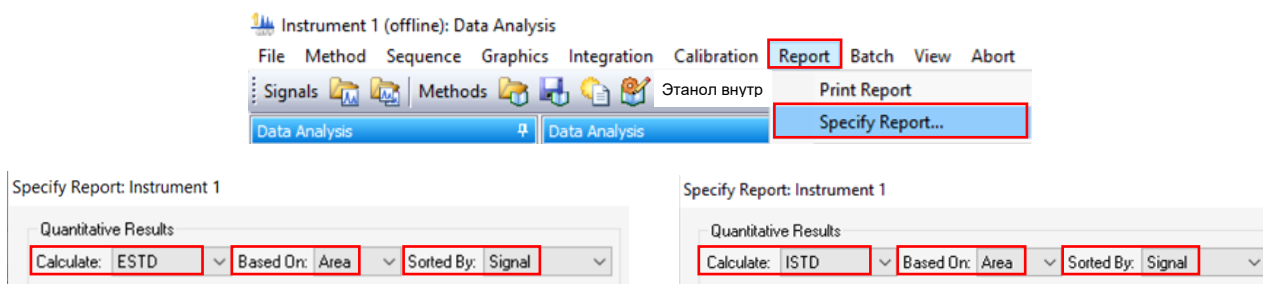
1.1.18. В методе «Этанол внутр_станд PB1» при работе по ММВС достаточно использовать один раствор для калибровки (например, СО PB-1) и для него в калибровочную таблицу вносится лишь три уровня, соответствующие 3-м повторным измерениям

одного градуировочного уровня (PB-1-1, PB-1-2, PB-1-3).

#	RT	Compound	Lvl	Amt[мг/л AA]	ISTD	Area	Rsp.Factor
1	5.748	ацетальдегид	1	21.750	No	1132.300	1.92e-2
			2	21.750		1085.700	2.00e-2
			3	21.750		1172.900	1.85e-2
2	6.790	метилацетат	1	23.000	No	1222.600	1.88e-2
			2	23.000		1177.500	1.95e-2
			3	23.000		1255.600	1.83e-2
3	7.624	этилацетат	1	22.500	No	1817.300	1.24e-2
			2	22.500		1765.200	1.27e-2
			3	22.500		1843.000	1.22e-2
4	7.780	метанол	1	207.850	No	16717.000	1.24e-2
			2	207.850		15910.000	1.31e-2
			3	207.850		17390.000	1.20e-2
5	8.253	2-пропанол	1	21.250	No	2077.500	1.02e-2
			2	21.250		1971.600	1.08e-2
			3	21.250		2157.600	9.85e-3
6	8.549	этанол	1	789270.000	Yes	8.3545e7	9.45e-3
			2	789270.000		7.9677e7	9.91e-3
			3	789270.000		8.6496e7	9.12e-3
7	11.206	1-пропанол	1	20.000	No	2396.200	8.35e-3
			2	20.000		2261.800	8.84e-3
			3	20.000		2422.000	8.26e-3
8	12.523	изобутанол	1	20.000	No	2779.600	7.20e-3
			2	20.000		2636.700	7.59e-3
			3	20.000		2869.200	6.97e-3
9	13.767	1-бутанол	1	20.250	No	2660.800	7.61e-3
			2	20.250		2535.200	7.99e-3
			3	20.250		2760.200	7.34e-3
10	15.125	изоамилол	1	20.250	No	2672.300	7.58e-3
			2	20.250		2567.400	7.99e-3
			3	20.250		2760.200	7.34e-3

Калибровочная таблица в методе «Этанол внутр_станд PB1» по одному СО PB1

1.1.19. Необходимо указать используется ли для расчетов метод внутреннего стандарта (ESTD) либо метод внешнего стандарта (ISTD). Для этого в главном меню нажимают “Report” и затем “Specify Report...”. Далее в “Quantitative Results” указывают “Calculate” – “ESTD” и “Based on” – “Area” при работе по ГОСТ 30536 в методе «Метод PB ГОСТ мг_л». Но при работе по ММВС в методе «Этанол внутр_станд PB1» указывают “Calculate” – “ISTD” и “Based on” – “Area”.

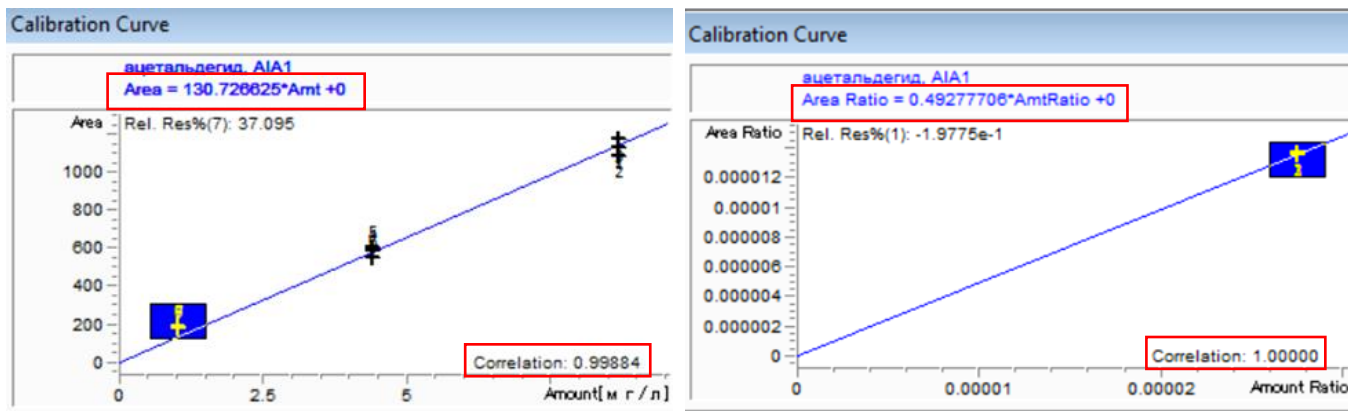


1.2. Результаты построения градуировочных зависимостей

1.2.1. В окне “Calibration curve” в методе «Метод PB ГОСТ мг_л» для каждого компонента i ($i = 1, \dots, 10$) показывается калибровочная кривая $Y = R\tilde{F}_i^{обp} \cdot X$, представляющая собой линейную зависимость значений Y (отклик ПИД – площадь пика на хроматограмме $A_{i,j,k}$, в ед.площади) от значений X (аттестованное значение концентрации $\tilde{C}_{i,j}^{аттест}$, в мг/л). Это многоуровневая градуировка, где $j = 1, 2, 3$. Коэффициенты $R\tilde{F}_i^{обp}$ вычисляются на основе всех девяти хроматограмм, полученных для всех трёх

калибровочных СО. Для просмотра зависимости для конкретного компонента i нажимают на ячейку с его названием в калибровочной таблице.

- 1.2.2. В окне диаграммы “Calibration curve” в методе «Этанол внутр_станд РВ1» для каждого летучего компонента i ($i = 1, \dots, 10$) показывается калибровочная кривая $Y = RRF_i^{\text{этанол_обр}} \cdot X$, представляющая собой линейную зависимость значений параметра Y (отношение откликов ПИД, полученных для i -го летучего соединения и этанола как внутреннего стандарта, $A_{i,\text{калибр},k} / A_{\text{этанол,калибр},k}$) от параметра X (отношение количеств i -го летучего соединения и этанола, $C_{i,\text{калибр}}^{\text{аттест}} / \rho_{\text{этанол}}$). Это одноуровневая градуировка ($j = \text{калибр}$). Коэффициенты $RRF_i^{\text{этанол_обр}}$ вычисляются на основе трёх повторных хроматограмм, полученных для одного калибровочного СО.



Калибровочные зависимости в методах «Метод РВ ГОСТ мг_л» (3 градуировочных СО: РВ1, РВ2, РВ3) и «Этанол внутр_станд РВ1» (1 градуировочный СО: РВ1)

- 1.2.3. Формулы, согласно которым рассчитываются значения градуировочных коэффициентов $R\tilde{F}_i^{\text{обр}}$ и $RRF_i^{\text{этанол_обр}}$ следующие:

$$R\tilde{F}_i^{\text{обр}} = \frac{\sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^M (\tilde{C}_{i,j}^{\text{аттест}} \cdot A_{i,j,k})}{M \cdot \sum_{j=1}^N (\tilde{C}_{i,j}^{\text{аттест}})^2} \quad (1), \quad RRF_i^{\text{этанол_обр}} = \frac{\sum_{k=1}^M (A_{i,\text{калибр},k} / A_{\text{этанол,калибр},k})}{M \cdot (C_{i,\text{калибр}}^{\text{аттест}} / \rho_{\text{этанол}})} \quad (2),$$

где:

X (ось Amount или Amount Ratio) – ось значений концентраций ($\tilde{C}_{i,j}^{\text{аттест}}$ в мг/л, при работе по ГОСТ) или отношения концентраций ($C_{i,\text{калибр}}^{\text{аттест}} / \rho_{\text{этанол}}$, при работе по ММВС) в ChemStation B.04.03;

Y (ось Area или Area Ratio) – ось значений площади пиков ($A_{i,j,k}$, в ед.площади, при работе по ГОСТ) или отношения площадей пиков ($A_{i,\text{калибр},k} / A_{\text{этанол,калибр},k}$, в ММВС) в ChemStation B.04.03;

$A_{i,j,k}$ – величина отклика детектора на i -й компонент в j -м растворе, полученная при k -ом измерении;

$A_{i,\text{калибр},k}$ – величина отклика детектора на i -й компонент в калибровочном СО при k -ом измерении;

$A_{\text{этанол,калибр},k}$ – величина отклика детектора на этанол в калибровочном СО при k -ом измерении;

$\tilde{C}_{i,j}^{\text{аттест}}$ – аттестованное значение концентрации i -го компонента в j -м растворе, в мг/л (мг/дм³);

$C_{i, \text{калибр}}^{\text{аттест}}$ – аттестованное значение концентрации i -го компонента в калибровочном СО, в мг/л АА;

$C_{i,j}^{\text{аттест}}$ – аттестованное значение концентрации i -го компонента в СО с уровнем концентрации j , выраженное в мг/л АА;

$R\tilde{F}_i^{\text{обр}}$ – градуировочный коэффициент для компонента i , в ед.площади пика/(мг/л) (оси: X - Amount, Y - Area);

$RRF_i^{\text{этанол-обр}}$ – градуировочный коэффициент для компонента i при использовании этанола качестве ISTD, безразмерная величина, (оси: X - Amount Ratio, Y - Area Ratio);

M – число измерений СО с уровнем концентрации j ;

N – количество уровней концентрации СО;

C_p (correlation) – значение линейного коэффициента корреляции Пирсона;

$\rho_{\text{этанол}}$ – значение концентрации этанола в СО, выраженное в мг/л АА, равно табличному значению плотности безводного этанола (789270 мг/л при температуре 20 °C);

i	Компонент	$R\tilde{F}_i^{\text{обр}}$, ед.площади/(мг/л)	$1/R\tilde{F}_i^{\text{обр}}$, (мг/л)/ед.площади	$RRF_i^{\text{этанол-обр}}$	$1/RRF_i^{\text{этанол-обр}}$
1	ацетальдегид	130.77	0.00765	0.4928	2.029
2	метилацетат	131.34	0.00761	0.5025	1.990
3	этилацетат	197.81	0.00506	0.7625	1.311
4	метанол	197.77	0.00506	0.7605	1.315
5	2-пропанол	240.57	0.00416	0.9231	1.083
6	этанол	252.06	0.00397	1.0000	1.000
7	1-пропанол	292.14	0.00342	1.1191	0.894
8	изобутанол	391.93	0.00292	1.3093	0.764
9	1-бутанол	324.84	0.00308	1.2418	0.805
10	изоамилол	328.71	0.00304	1.2510	0.799

C_p (correlation) > 0.9988

C_p (correlation) > 0.9998

1.2.4. При противоположном выборе осей координат для построения линейных зависимостей формулы, согласно которым рассчитываются значения коэффициентов пропорциональности $R\tilde{F}_i$ и $RRF_i^{\text{этанол}}$, следующие:

$$R\tilde{F}_i = \frac{\sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^M (\tilde{C}_{i,j}^{\text{аттест}} \cdot A_{i,j,k})}{\sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^M (A_{i,j,k})^2} \approx \frac{\sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^M R\tilde{F}_{i,j,k}}{M \cdot N} \approx 1/R\tilde{F}_i^{\text{обр}} \quad (3),$$

$$RRF_i^{\text{этанол}} = \frac{C_{i, \text{калибр}}^{\text{аттест}} \cdot \sum_{k=1}^M (A_{i, \text{калибр}, k} / A_{\text{этанол}, \text{калибр}, k})}{\rho_{\text{этанол}} \cdot \sum_{k=1}^M (A_{i, \text{калибр}, k} / A_{\text{этанол}, \text{калибр}, k})^2} \approx \frac{1}{M} \cdot \sum_{k=1}^M \left(\frac{RF_{i, \text{калибр}, k}}{RF_{\text{этанол}, \text{калибр}, k}} \right) \approx 1/RRF_i^{\text{этанол-обр}} \quad (4),$$

где:

$R\tilde{F}_{i,j,k}$ (**Rsp.Factor**) – отношение **Amount/Area** для вещества i в j -ом СО, полученное при измерении k ;

$R\tilde{F}_i$ – RF для компонента i , в (мг/л)/ед. площади, вычисленный на основе всех калибровочных СО;

$RRF_i^{\text{этанол}}$ – RRF для компонента i (этанол – ISTD, оси: X - Area Ratio, Y - Amount Ratio).

2. Контроль линейности, анализ неопределенности, контроль точности

2.1. Контроль линейности по ММВС

2.1.1. Контроль линейности отклика ПИД можно выполнять с применением N растворов с аттестованными значениями концентрации (уровни концентрации j , $j = 1, \dots, N$), не использованных при определении градуировочных коэффициентов RRF. Например, если градуировка выполнялась на основе измерений РВ-1, то можно использовать СО РВ-2 и РВ-3, а также РВ-1 из другого набора, или же РВ-2, РВ-3, РС-1, РС-2, РС-3.

2.1.2. В главном меню программы ChemStation B.04.03 нажимают «Method» и далее «Load Method...». В раскрывшемся списке выбирают метод «Этанол внутр_станд_РВ1» и сохраняют его под новым именем: например, «Этанол линейность РВ1_2_3» или «Этанол линейность РВ2_3_РС1_2_3». Добавляют комментарий для контрольного журнала «Comment for the audit trail».

2.1.3. В главном меню нажимают «File» и «Load Signal...» в списке для собственных данных ChemStation. Однако если файлы измеренных хроматограмм имеют формат *.cdf, то нажимают «Import File» и «AIA File...». Открывают файл первой хроматограммы j -го СО ($j = 1$, «РВ-2-1»).

2.1.4. Размечают и интегрируют пики летучих соединений в хроматограмме (ацетальдегида, метилацетата, этилацетата, метанола, 2-пропанола, этанола, и др.).

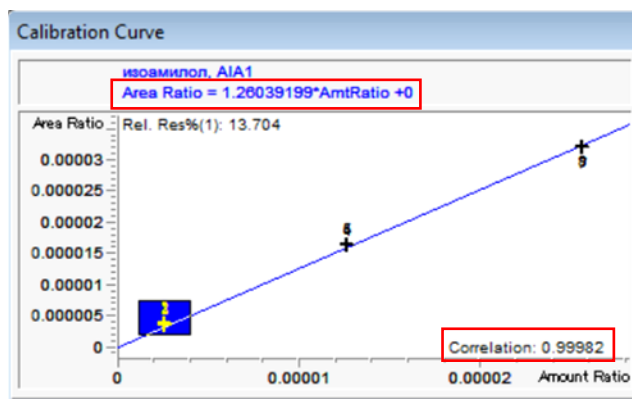
2.1.5. Затем последовательно открывают другие хроматограммы растворов, используемых для контроля линейности отклика детектора, соответствующие концентрационным уровням j ($j = 1, \dots, N$), и заполняют калибровочную таблицу по аналогии с тем, как описано в п.1.1. Всего в калибровочной таблице получится $N \times M$ уровней, где N – количество уровней концентрации СО, M – число измерений СО с уровнем концентрации j .

Calibration Table							
Enter		Delete	Insert...	Print	OK	Help	
#	RT	Compound	Lvl	Amt[мг/л АА]	ISTD	Area	Rsp.Factor
6	8.549	этанол	1	789270.000	Yes	7.5391e7	1.047e-2
			2	789270.000		7.6643e7	1.030e-2
			3	789270.000		7.6548e7	1.031e-2
			4	789270.000		7.8065e7	1.011e-2
			5	789270.000		7.6130e7	1.037e-2
			6	789270.000		7.6130e7	1.037e-2
			7	789270.000		8.3545e7	9.447e-3
			8	789270.000		7.9677e7	9.906e-3
			9	789270.000		8.6496e7	9.125e-3
7	11.206	1-пропанол	1	2.000	No	207.150	9.655e-3
			2	2.000		220.340	9.077e-3
			3	2.000		227.870	8.777e-3
			4	10.000		1145.600	8.729e-3
			5	10.000		1048.900	9.534e-3
			6	10.000		1048.900	9.534e-3
			7	20.000		2396.200	8.347e-3
			8	20.000		2261.800	8.842e-3
			9	20.000		2422.000	8.258e-3
8	12.523	изобутанол	1	2.000	No	227.190	8.803e-3
			2	2.000		228.770	8.743e-3
			3	2.000		307.190	6.511e-3
			4	10.000		1301.000	7.686e-3
			5	10.000		1252.600	7.984e-3
			6	10.000		1252.600	7.984e-3
			7	20.000		2779.600	7.195e-3
			8	20.000		2636.700	7.585e-3
			9	20.000		2869.200	6.971e-3

$$RF_{i,j,k}$$

2.2. Результаты контроля линейности отклика детектора по ММВС

2.2.1. В окне диаграммы “Calibration curve” в методе «Этанол линейность РВ1_2_3» для каждого летучего компонента i ($i = 1, \dots, 10$) показывается калибровочная кривая $Y = RRF_i^{\text{этанол_обр}} \cdot X$, представляющая собой линейную зависимость значений параметра Y (отношение откликов детектора, полученных для i -го летучего соединения и для внутреннего стандарта этанола $A_{i,j,k} / A_{\text{этанол},j,k}$) от параметра X (отношение количеств i -го летучего соединения и этанола $C_{i,j}^{\text{аттест}} / \rho_{\text{этанол}}$).



Одна из линейных зависимостей в методе: «Этанол линейность РВ1_2_3»

2.2.2. Значения $RRF_i^{\text{этанол_обр}}$ вычисляются на основе общего числа $N \times M$ хроматограмм, полученных для N растворов СО, используемых для контроля линейности, для которых выполнено по M повторных измерения, согласно формуле:

$$RRF_i^{\text{этанол_обр}} = \frac{\sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^M \left((C_{i,j}^{\text{аттест}} / \rho_{\text{этанол}}) \cdot (A_{i,j,k} / A_{\text{этанол},j,k}) \right)}{M \cdot \sum_{j=1}^N (C_{i,j}^{\text{аттест}} / \rho_{\text{этанол}})^2} \quad (5),$$

где:

X (Amount Ratio) – ось отношения концентраций ($C_{i,j}^{\text{аттест}} / \rho_{\text{этанол}}$) в ChemStation B.04.03;

Y (Area Ratio) – ось отношения площадей пиков ($A_{i,j,k} / A_{\text{этанол},j,k}$) в ChemStation B.04.03;

$A_{i,j,k}$ – величина отклика детектора на i -й компонент в j -м растворе, полученная в результате k -го измерения;

$A_{\text{этанол},j,k}$ – величина отклика детектора на этанол в j -м растворе при k -ом измерении;

$C_{i,j}^{\text{аттест}}$ – аттестованное значение концентрации i -го компонента в СО с уровнем концентрации j , выраженное в мг/л АА;

M – число повторных измерений СО с уровнем концентрации j ;

N – количество уровней концентрации СО;

$\rho_{\text{этанол}}$ – значение концентрации этанола в СО, выраженное в мг/л АА, равно табличному значению плотности безводного этанола (789270 мг/л при температуре 20 °С).

i	Компонент	$RRF_i^{\text{этанол_обр}}$	$1 / RRF_i^{\text{этанол_обр}}$
1	ацетальдегид	0.5019	1.992
2	метилацетат	0.5032	1.987
3	этилацетат	0.7554	1.324
4	метанол	0.7575	1.320
5	2-пропанол	0.9227	1.084
6	1-пропанол	1.1176	0.895
7	изобутанол	1.3084	0.764
8	1-бутанол	1.2433	0.804
9	изоамилол	1.2604	0.793

2.2.3. Оценку качества линейной аппроксимации в программе ChemStation B.04.03 проводят на основе анализа коэффициентов линейной корреляции C_p (correlation), которые также отражаются в окне «Calibration curve» снизу.

Значения коэффициентов линейной корреляции C_p (correlation), полученные в методе «Этанол линейность PB1_2_3» при использовании этанола как ISTD и при работе по ГОСТ 30536 (ESTD)

i	Компонент	C_p (Этанол ISTD)	C_p (ESTD)
1	ацетальдегид	0.99854	0.99884
2	метилацетат	0.99992	0.99942
3	этилацетат	0.99967	0.99906
4	метанол	0.99993	0.99893
5	2-пропанол	0.99998	0.99901
6	1-пропанол	0.99986	0.99922
7	изобутанол	0.99991	0.99905
8	1-бутанол	0.99999	0.99919
9	изоамилол	0.99982	0.99937

2.3. Оценка статистических параметров при работе по ГОСТ 30536 в методе «Метод PB ГОСТ мг_л» и при работе по ММВС в методе «Этанол внутр_станд_PB1»

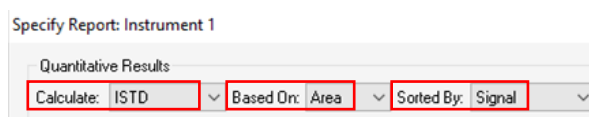
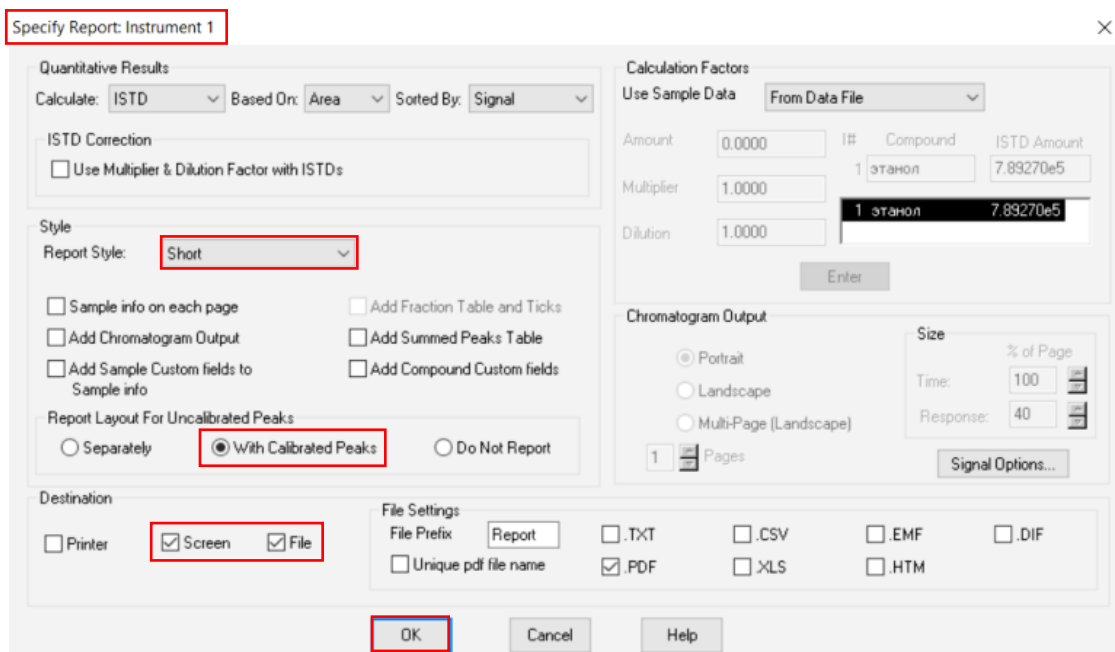
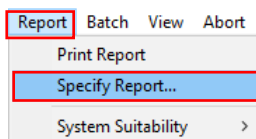
2.3.1. В главном меню программы ChemStation B.04.03 нажимают «Method» и далее «Load Method...». В раскрывшемся списке выбирают «Метод PB ГОСТ мг_л» в случае работы по ГОСТ 30536 или «Этанол внутр_станд_PB1» в случае работы по ММВС и использования этанола в качестве внутреннего стандарта.

2.3.2. В главном меню нажимают «File» и «Load Signal...» в списке для собственных данных ChemStation. Однако если файлы измеренных хроматограмм имеют формат *.cdf, то нажимают «Import File» и «AIA File...». Открывают файл первой хроматограммы контрольного СО (например, PB-1 из набора, не использованного для создания груировки).

2.3.3. Размечают и интегрируют пики летучих соединений в хроматограмме контрольного СО (ацетальдегида, метилацетата, этилацетата, метанола, 2-пропанола, этанола, 1-пропанола, изобутанола, 1-бутанола, изоамилола).

2.3.4. Расчет значений концентрации летучих соединений в анализируемом образце производится при создании отчета. Необходимо указать используется ли для расчетов метод внутреннего стандарта (ESTD) либо метод внешнего стандарта (ISTD). Для

этого в главном меню нажимают “Report” и затем “Specify Report...”. Далее в “Quantitative Results” указывают “Calculate” – “ESTD” и “Based on” – “Area” при работе по ГОСТ 30536 в методе «Метод РВ ГОСТ мг_л». Но при работе по ММВС в методе «Этанол внутр_станд РВ1» указывают “Calculate” – “ISTD” и “Based on” – “Area”.



2.3.5. Далее, нажимают “Report” и “Print Report” и сохраняют созданный файл отчёта по данному измерению контрольного СО. Затем повторяют указанные действия для других повторных измерений контрольного СО в обоих методах «Метод РВ ГОСТ мг_л» и «Этанол внутр_станд_РВ1».

$R\tilde{F}_i$					$RRF_i^{\text{этанол}}$									
RetTime	Type	Area	Amt/Area	Amount	Grp	Name	RetTime	Type	ISTD: used	Area	Amt/Area ratio	Amount	Grp	Name
[min]		[V*s]		[мг/л]			[min]			[V*s]		[мг/л AA]		
5.735	BB	1132.26355	7.64955e-3	8.66131		ацетальдегид	5.735	BB	1	1132.26355	2.02932	21.70699		ацетальдегид
6.774	BB	1222.58362	7.61357e-3	9.30822		метилацетат	6.774	BB	1	1222.58362	1.99008	22.98542		метилацетат
7.602	BB	1817.27209	5.05527e-3	9.18680		этилацетат	7.602	BB	1	1817.27209	1.31142	22.51462		этилацетат
7.757	BB	1.67171e4	5.05629e-3	84.52650		метанол	7.757	BB	1	1.67171e4	1.31493	207.66585		метанол
8.227	BB	2077.50293	4.15687e-3	8.63592		2-пропанол	8.227	BB	1	2077.50293	1.08335	21.26241		2-пропанол
8.518	BB	8.35455e7	3.96735e-3	3.31454e5		этанол	8.518	BB	I	8.35455e7	1.00000	7.89270e5		этанол
11.183	BB	2396.15234	3.42304e-3	8.20212		1-пропанол	11.183	BB	1	2396.15234	8.93610e-1	20.22855		1-пропанол
12.502	BB	2779.58057	2.92455e-3	8.12901		изобутанол	12.502	BB	1	2779.58057	7.63748e-1	20.05542		изобутанол
13.751	BB	2660.82056	3.07846e-3	8.19122		1-бутанол	13.751	BB	1	2660.82056	8.05304e-1	20.24315		1-бутанол
15.109	BB	2672.31812	3.04220e-3	8.12971		изоамилол	15.109	BB	1	2672.31812	7.99376e-1	20.18096		изоамилол

Отчёты для одного из измерений контрольного СО в методах «Метод РВ ГОСТ мг_л» и «Этанол внутр_станд_РВ1» (ISTD used)

2.3.6. Таблица отчёта содержит результаты со значениями измеренной концентрации для каждого компонента в контрольном образце «Amount»: $\tilde{C}_{i,k}^{изм}$ в мг/л при работе по ГОСТ 30536 («Метод РВ ГОСТ мг_л») или $C_{i,k}^{изм}$ в мг/л АА при работе по ММВС («Этанол внутр_станд_PB1»), а также значения градуировочных параметров $\tilde{RF}_i$ («Amt/Area») и $RRF_i^{этанол}$ («Amt/Area ratio»), используемые в этих методах (их расчёт описан в п.1). На основе хроматограмм, измеренных в условиях повторяемости, рассчитывают средние значения измеренной концентрации в контрольном образце $\langle \tilde{C} \rangle_i^{изм}$ в мг/л при работе по ГОСТ 30536 («Метод РВ ГОСТ мг_л») или $\langle C \rangle_i^{изм}$ в мг/л АА при работе по ММВС («Этанол внутр_станд_PB1»). Формулы, согласно которым вычисляются значения концентрации в контрольном образце по результатам измерения хроматограмм, следующие:

$$\tilde{C}_{i,k}^{изм} = \tilde{RF}_i \cdot A_{i,k} \quad (6);$$

$$\langle \tilde{C} \rangle_i^{изм} = \left(\sum_{k=1}^M \tilde{C}_{i,k}^{изм} \right) / M \quad (7);$$

$$C_{i,k}^{изм} = RRF_i^{этанол} \cdot \rho_{этанол} \cdot (A_{i,k} / A_{этанол,k}) \quad (8);$$

$$\langle C \rangle_i^{изм} = \left(\sum_{k=1}^M C_{i,k}^{изм} \right) / M \quad (9);$$

где:

$\tilde{RF}_i$ – градуировочный коэффициент RF для компонента i , в ед.площади пика/(мг/л);

$RRF_i^{этанол}$ – градуировочный коэффициент RRF для компонента i при использовании этанола качестве ISTD, безразмерная величина;

$A_{i,k}$ – величина отклика детектора на i -й компонент, полученная в результате k -го измерения;

$A_{этанол,k}$ – величина отклика детектора на этанол при k -ом измерении;

M – число измерений образца;

$\rho_{этанол}$ – значение концентрации этанола в СО, выраженное в мг/л АА, равно табличному значению плотности безводного этанола (789270 мг/л при температуре 20 °C);

2.3.7. На основе данных, полученных в условиях повторяемости, для контрольного образца рассчитывают СКО ($\tilde{\sigma}_i$ в мг/л или σ_i в мг/л АА) и ОСКО в % (σ_i , %) для оценки неопределенности метода и величину смещения (δ_i , %) для оценки правильности (точности) метода по формулам:

$$\tilde{\sigma}_i = \sqrt{\sum_{k=1}^M \frac{(\tilde{C}_{i,k}^{изм} - \langle \tilde{C} \rangle_i^{изм})^2}{M-1}} \quad (10);$$

$$\sigma_i = \sqrt{\sum_{k=1}^M \frac{(C_{i,k}^{изм} - \langle C \rangle_i^{изм})^2}{M-1}} \quad (11);$$

$$\sigma_i, \% = \frac{\tilde{\sigma}_i}{\langle \tilde{C} \rangle_i^{изм}} \cdot 100\% \quad (12);$$

$$\sigma_i, \% = \frac{\sigma_i}{\langle C \rangle_i^{изм}} \cdot 100\% \quad (13);$$

$$\delta_i, \% = \frac{(\langle \tilde{C} \rangle_i^{изм} - \tilde{C}_i^{аттест})}{\tilde{C}_i^{аттест}} \cdot 100\% \quad (14); \quad \delta_i, \% = \frac{(\langle C \rangle_i^{изм} - C_i^{аттест})}{C_i^{аттест}} \cdot 100\% \quad (15);$$

где:

$\tilde{C}_i^{аттест}$ – аттестованное значение концентрации i -го компонента в контрольном образце, в мг/л;

$C_i^{аттест}$ – аттестованное значение концентрации i -го компонента в образце, выраженное в мг/л АА.

2.3.8. Следует отметить, что значения концентраций летучих компонентов в паспортах СО приводятся в мг/дм³ (мг/л) и такая же размерность используется на начальных этапах выполнения работы по ГОСТ 30536. Конечные результаты измерений концентрации необходимо выражать в мг/л в расчете на безводный этанол (мг/л АА), для чего выполняется пересчет значений концентрации по формуле:

$$\langle C \rangle_i^{изм} = \langle \tilde{C} \rangle_i^{изм} / (\text{крепость} / 100\%) \quad (16)$$

Характеристики, полученные в результате анализа контрольного образца при работе по ГОСТ 30536

«Метод РВ ГОСТ мг_л»							
i	Компонент	$\tilde{C}_i^{аттест}$, мг/л	$\langle \tilde{C} \rangle_i^{изм}$, мг/л	$C_i^{аттест}$, мг/л АА	$\langle C \rangle_i^{изм}$, мг/л АА	σ_i , %	δ_i , %
1	ацетальдегид	8.70	8.65	21.75	21.62	3.9	-0.6
2	метилацетат	9.20	9.28	23.00	23.19	3.2	0.8
3	этилацетат	9.00	9.14	22.50	22.86	2.2	1.6
4	метанол	83.14	84.30	207.85	210.75	4.4	1.4
5	2-пропанол	8.50	8.60	21.25	21.50	4.5	1.2
6	1-пропанол	8.00	8.08	20.00	20.20	3.6	1.0
7	изобутанол	8.00	8.08	20.00	20.19	4.2	1.0
8	1-бутанол	8.10	8.16	20.25	20.41	4.3	0.8
9	изоамилол	8.10	8.13	20.25	20.32	4.1	0.3

Характеристики, полученные в результате анализа контрольного образца при работе по ММВС

«Этанол внутр. станд. РВ1»					
i	Компонент	$C_i^{аттест}$, мг/л АА	$\langle C \rangle_i^{изм}$, мг/л АА	σ_i , %	δ_i , %
1	ацетальдегид	21.75	21.75	0.3	0.000002
2	метилацетат	23.00	23.00	0.9	0.000002
3	этилацетат	22.50	22.50	2.0	0.000000
4	метанол	207.85	207.85	0.4	0.001203
5	2-пропанол	21.25	21.25	0.4	0.000000
6	1-пропанол	20.00	20.00	1.2	0.000000
7	изобутанол	20.00	20.00	0.3	0.000000
8	1-бутанол	20.25	20.25	0.1	-0.000005
9	изоамилол	20.25	20.25	0.3	-0.000005

3. Анализ образцов спиртосодержащей продукции

3.1. Применение «Метод РВ ГОСТ мг_л» и «Этанол внутр_станд _РВ1» для анализа образцов спиртосодержащей продукции

- 3.1.1. Регистрируют хроматограммы образцов спиртосодержащей продукции.
- 3.1.2. В главном меню программы ChemStation B.04.03 нажимают «Method» и далее «Load Method...». В раскрывшемся списке выбирают «Метод РВ ГОСТ мг_л» в случае работы по ГОСТ 30536 или «Этанол внутр_станд _РВ1» в случае работы по ММВС и использования этанола в качестве внутреннего стандарта.
- 3.1.3. В главном меню нажимают «File» и «Load Signal...» в списке для собственных данных ChemStation. Однако если файлы измеренных хроматограмм имеют формат *.cdf, то нажимают «Import File» и «AIA File...». Открывают файл первой хроматограммы образца спиртосодержащей продукции.
- 3.1.4. Размечают и интегрируют пики летучих соединений в хроматограмме (ацетальдегида, метилацетата, этилацетата, метанола, 2-пропанола, этанола, 1-пропанола, изобутанола, 1-бутанола, изоамилола).
- 3.1.5. Расчет значений концентрации летучих соединений в анализируемом образце производится при создании отчета. Нажимают “Report” и “Print Report” и сохраняют созданный файл отчёта по данному измерению образца спиртосодержащей продукции.
- 3.1.6. Затем повторяют указанные действия для других повторных измерений образца спиртосодержащей продукции в обоих методах «Метод РВ ГОСТ мг_л» и «Этанол внутр_станд _РВ1».
- 3.1.7. Таблица отчёта содержит результаты со значениями измеренной концентрации для каждого компонента в образце спиртосодержащей продукции «Amount»: $\tilde{C}_{i,k}^{изм}$ в мг/л при работе по ГОСТ 30536 («Метод РВ ГОСТ мг_л») или $C_{i,k}^{изм}$ в мг/л АА при работе по ММВС («Этанол внутр_станд _РВ1»), а также значения градуировочных параметров $R\tilde{F}_i$ («Amt/Area») и $RRF_i^{этанол}$ («Amt/Area ratio»), использованных в этих методах.
- 3.1.8. На основе хроматограмм, измеренных в условиях повторяемости, рассчитывают средние значения измеренной концентрации в контрольном образце $\langle \tilde{C} \rangle_i^{изм}$ в мг/л при работе по ГОСТ 30536 («Метод РВ ГОСТ мг_л») или $\langle C \rangle_i^{изм}$ в мг/л АА при работе по ММВС («Этанол внутр_станд _РВ1»). Формулы, согласно которым вычисляются значения концентрации в образце спиртосодержащей продукции по результатам измерения хроматограмм, следующие:

$$\tilde{C}_{i,k}^{изм} = R\tilde{F}_i \cdot A_{i,k} \quad (17); \quad \langle \tilde{C} \rangle_i^{изм} = \left(\sum_{k=1}^M \tilde{C}_{i,k}^{изм} \right) / M \quad (18);$$

$$C_{i,k}^{изм} = RRF_i^{этанол} \cdot \rho_{этанол} \cdot (A_{i,k} / A_{этанол,k}) \quad (19); \quad \langle C \rangle_i^{изм} = \left(\sum_{k=1}^M C_{i,k}^{изм} \right) / M \quad (20);$$

где:

$A_{i,k}$ – величина отклика детектора на i -й компонент, полученная в результате k -го измерения образца спиртосодержащей продукции;

$A_{\text{этанол},k}$ – величина отклика детектора на этанол при k -ом измерении образца спиртосодержащей продукции;

M – число измерений образца спиртосодержащей продукции;

$\rho_{\text{этанол}}$ – значение концентрации этанола в СО, выраженное в мг/л АА, равно табличному значению плотности безводного этанола (789270 мг/л при температуре 20 °С).

3.1.9. На основе данных, полученных в условиях повторяемости, для образца спиртосодержащей продукции рассчитывают СКО ($\tilde{\sigma}_i$ в мг/л или σ_i в мг/л АА) и ОСКО в % (σ_i , %) для оценки неопределенности метода по формулам (10)-(13).

3.1.10. Конечные результаты измерений концентрации по ГОСТ 30536 необходимо выражать в мг/л в расчете на безводный этанол (мг/л АА), для чего выполняется пересчет значений концентрации по формуле (16).

Результаты анализа образцов спиртосодержащей продукции при работе по ГОСТ 30536

«Метод РВ ГОСТ мг_л»					
i	Компонент	Виски		Бренди	
		$\langle C \rangle_i^{\text{изм}}$, мг/л АА	σ_i , %	$\langle C \rangle_i^{\text{изм}}$, мг/л АА	σ_i , %
1	ацетальдегид	240.2	13.6	393.5	6.9
2	метилацетат	22.2	6.5	99.7	6.5
3	этилацетат	239.7	3.5	629.6	6.6
4	метанол	49.0	14.6	445.5	8.4
5	2-пропанол	2.6	9.8	4.8	2.8
6	1-пропанол	521.2	13.2	452.7	6.7
7	изобутанол	772.6	10.8	1774.2	5.4
8	1-бутанол	6.8	13.0	6.1	11.8
9	изоамилол	920.8	12.8	4600.6	5.6

Результаты анализа образцов спиртосодержащей продукции при работе по ММВС

«Этанол внутр_станд_РВ1»					
i	Компонент	Виски		Бренди	
		$\langle C \rangle_i^{\text{изм}}$, мг/л АА	σ_i , %	$\langle C \rangle_i^{\text{изм}}$, мг/л АА	σ_i , %
1	ацетальдегид	249.2	0.2	414.6	0.7
2	метилацетат	22.8	6.7	103.6	3.1
3	этилацетат	245.0	9.5	648.4	4.0
4	метанол	49.8	1.1	459.5	1.0
5	2-пропанол	2.7	8.8	5.0	4.8
6	1-пропанол	533.1	0.3	470.1	0.7
7	изобутанол	792.5	2.6	1845.2	2.1
8	1-бутанол	7.0	2.5	6.4	4.5
9	изоамилол	947.1	0.7	4806.0	1.8

Паспорта наборов ГСО 8405 (№51) и 8404 (№44)

Аттестованная характеристика стандартного образца (СО)	Аттестованное значение CO, мг/дм ³			№ пика на хроматограмме	Название летучего компонента	Аттестованное значение концентрации, мг/л АА		
	PC-1	PC-2	PC-3			PC-1	PC-2	PC-3
Массовая концентрация уксусного альдегида (ацетальдегида)	9.30	4.70	1.06	1	ацетальдегид	9.69	4.90	1.10
Массовая концентрация метилового эфира уксусной кислоты (метилацетата)	9.20	4.60	0.92	2	метилацетат	9.58	4.79	0.96
Массовая концентрация этилового эфира уксусной кислоты (этилацетата)	9.00	4.50	0.90	3	этилацетат	9.38	4.69	0.94
Массовая концентрация метилового спирта (метанола)	81.56	41.97	10.29	4	метанол	84.95	43.71	10.72
Массовая концентрация изопропилового спирта (2-пропанола)	9.00	5.10	2.00	5	2-пропанол	9.38	5.31	2.08
Массовая концентрация пропилового спирта (1-пропанола)	8.00	4.00	0.80	6	этанол	789270	789270	789270
Массовая концентрация изобутилового спирта (2-метил-1-пропанола)	8.00	4.00	0.80	7	1-пропанол	8.33	4.17	0.83
Массовая концентрация бутилового спирта (1-бутанола)	8.10	4.00	0.81	8	изобутанол	8.33	4.17	0.83
Массовая концентрация изоамилового спирта (3-метил-1-бутанола)	8.10	4.00	0.81	9	1-бутанол	8.44	4.17	0.84
Объёмная доля метилового спирта (метанола), %	0.0103	0.0053	0.0013	10	изоамилол	8.44	4.17	0.84

Аттестованная характеристика стандартного образца (СО)	Аттестованное значение CO, мг/дм ³			№ пика на хроматограмме	Название летучего компонента	Аттестованное значение концентрации, мг/л АА		
	PB-1	PB-2	PB-3			PB-1	PB-2	PB-3
Массовая концентрация уксусного альдегида (ацетальдегида)	8.7	4.4	1.02	1	ацетальдегид	21.7500	11.0000	2.5500
Массовая концентрация метилового эфира уксусной кислоты (метилацетата)	9.2	4.6	0.92	2	метилацетат	23.0000	11.5000	2.3000
Массовая концентрация этилового эфира уксусной кислоты (этилацетата)	9	4.5	0.9	3	этилацетат	22.5000	11.2500	2.2500
Массовая концентрация метилового спирта (метанола)	83.14	43.55	11.09	4	метанол	207.8475	108.8725	27.7130
Массовая концентрация изопропилового спирта (2-пропанола)	8.5	4.5	1.36	5	2-пропанол	21.2500	11.2500	3.4000
Массовая концентрация пропилового спирта (1-пропанола)	8	4	0.8	6	этанол	789270	789270	789270
Массовая концентрация изобутилового спирта (2-метил-1-пропанола)	8	4	0.8	7	1-пропанол	20.0000	10.0000	2.0000
Массовая концентрация бутилового спирта (1-бутанола)	8.1	4	0.81	8	изобутанол	20.0000	10.0000	2.0000
Массовая концентрация изоамилового спирта (3-метил-1-бутанола)	8.1	4	0.81	9	1-бутанол	20.2500	10.0000	2.0250
Объёмная доля метилового спирта (метанола), %	0.0105	0.0055	0.0014	10	изоамилол	20.2500	10.0000	2.0250