

Краткий алгоритм

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

- Регистрация хроматограмм.** Регистрируют хроматограммы набора градуировочных растворов (ГР) с определенным содержанием этилового спирта (ABV, об.%).
- 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 $A_{\text{этанол}}$.
- Пересчет значений концентраций.** Для работы по ММВС проводят пересчет аттестованных значений концентраций $\tilde{C}$ компонентов в ГР из размерности мг/дм³ или %об. в единицы измерения мг/л (мг/дм³, mg/L) в расчёте на безводный этиловый спирт (мг/дм³ б.с. = мг/л АА, mg/L АА). 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: $\rho_{\text{этанола}} = 789270 \text{ мг/л}$.

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																																																						
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Аттестованная характеристика СО</th><th>Обозначение единицы физической величины</th><th>PB-1</th><th>PB-2</th><th>PB-3</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Массовая концентрация уксусного альдегида (ацетальдегида)</td><td>мг/дм³</td><td>9,0</td><td>4,5</td><td>1,19</td></tr> <tr> <td>Массовая концентрация метилового эфира уксусной кислоты (метилацетата)</td><td>мг/дм³</td><td>9,2</td><td>4,6</td><td>0,92</td></tr> <tr> <td>Массовая концентрация этилового эфира уксусной кислоты (этилацетата)</td><td>мг/дм³</td><td>9,0</td><td>4,5</td><td>0,90</td></tr> <tr> <td>Объемная доля метилового спирта (метанола)</td><td>%</td><td>0,0122</td><td>0,0072</td><td>0,0032</td></tr> <tr> <td>Массовая концентрация изопропилового спирта (2-пропанола)</td><td>мг/дм³</td><td>9,0</td><td>4,7</td><td>1,30</td></tr> <tr> <td>Массовая концентрация пропилового спирта (1-пропанола)</td><td>мг/дм³</td><td>8,0</td><td>4,0</td><td>0,80</td></tr> <tr> <td>Массовая концентрация изобутилового спирта (2-метил-1-пропанола)</td><td>мг/дм³</td><td>8,0</td><td>4,0</td><td>0,80</td></tr> <tr> <td>Массовая концентрация бутилового спирта (1-бутанола)</td><td>мг/дм³</td><td>8,1</td><td>4,0</td><td>0,81</td></tr> <tr> <td>Массовая концентрация изометилового спирта (3-метил-1-бутанола)</td><td>мг/дм³</td><td>8,1</td><td>4,0</td><td>0,81</td></tr> </tbody> </table>					Аттестованная характеристика СО	Обозначение единицы физической величины	PB-1	PB-2	PB-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 изометилового спирта (3-метил-1-бутанола)	мг/дм ³	8,1	4,0	0,81
Аттестованная характеристика СО	Обозначение единицы физической величины	PB-1	PB-2	PB-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 изометилового спирта (3-метил-1-бутанола)	мг/дм ³	8,1	4,0	0,81																																																		
2.2 Относительная погрешность аттестованных значений составляет 2,5 % для PB-1, 3,0 % для PB-2 и 4,0 % для PB-3 при P=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 метилового ректифицированного из пищевого сырья по ГОСТ Р 51652-2000 с внесенными добавками токсичных микропримесей. Материал ГСО расфасован по (15,0 ± 0,5) см³ в пенциллиновые флаконы вместимостью 20 см³, 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 <i>М.М.М.</i> 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		
	PB-1	PB-2	PB-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
Объемная 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 изометилового спирта (3-метил-1-бутанола), мг/дм ³ б.с.	20.25	10.0	2.025

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

Пример пересчета значений концентраций из размерности мг/дм³ (%об. для метанола) в единицы измерения мг/л АА (%об. АА для метанола)

4. **Определение факторов отклика RF и $RRF^{\text{этанол}}$.** 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 $RF^{\text{этанол}}$ этанола по формулам (в зависимости от выбора осей графика градуировки):

$$RF = C/A \text{ и } RF^{\text{этанол}} = \rho_{\text{этанол}} / A_{\text{этанол}}$$

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

$$RRF^{\text{этанол}} = \left(\frac{C}{\rho_{\text{этанол}}} \right) / \left(\frac{A}{A_{\text{этанол}}} \right) \quad \text{или} \quad RRF = \frac{RF}{RF^{\text{этанол}}} = \frac{C/A}{\rho_{\text{этанол}}/A_{\text{этанол}}}$$

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

5. **Анализ продукции.** Регистрируют хроматограммы образцов алкогольной продукции (по 2-3 повторных измерения), размечают пики, включая пик этанола, применяют градуировку и определяют концентрацию компонентов в продукции. Отличие заключается в том, что при работе

по ММВС значения концентрации получают сразу в размерности мг/л АА и нет необходимости определять содержание этанола в образце продукции:

$$C = RRF_{\text{этанол}} \cdot \rho_{\text{этанола}} \cdot (A / A_{\text{этанол}})$$

Acq. Method : D:\1\METHODS\VODKA_09 NEW.M

Last changed : 12/14/2009 9:22:48 PM

Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\ESTD_EX2009.M

Last changed : 6/9/2025 2:19:31 PM

Sample Info : MLS #2

Sample-related custom fields:

Name | Value

-----|-----

Additional Info : Peak(s) manually integrated

=====

External Standard Report

=====

Sorted By : Signal

Calib. Data Modified : 6/9/2025 1:53:20 PM

Multiplier : 1.0000

Dilution : 1.0000

Do not use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: FID2 B, $A/A_{\text{этанол}}$

RetTime	Type	Area	Amt/Area	Amount	Grp	Name
[min]		[pA*s]		[mg/L]		
5.427	MM	3.57014e-1	3.39813	1.21318		ацетальдегид
6.497	MM	4.79980e-1	2.59893	1.24743		метилацетат
7.380	MM	7.57135e-1	1.41579	1.07195		этилацетат
7.545	MM	4.54999	1.59624e-4	7.26288e-4		метанол
8.050	MM	1.0469	9.76944e-1	1.02283		пропан-2-ол
8.394	VB S	3.00482e5	1.03687	3.11560e5		этанол
12.045	MM	7.47145e-1	6.98644e-1	5.21988e-1		пропан-1-ол
14.760	BB	1.19260	6.24081e-1	7.44279e-1		изобутанол
17.386	MM	5.75154e-1	6.23543e-1	3.58634e-1		бутан-1-ол
20.388	MM	1.44361	5.88733e-1	8.49901e-1		изоамилол

C [мг/л AA] = C [мг/л] × 100% / крепость (%об.)

Acq. Method : D:\1\METHODS\VODKA_09 NEW.M

Last changed : 12/14/2009 9:22:48 PM

Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\ISTD_ETH2009_PB1.M

Last changed : 6/9/2025 3:41:02 PM

Sample Info : MLS #2

Sample-related custom fields:

Name | Value

-----|-----

Additional Info : Peak(s) manually integrated

=====

Internal Standard Report

=====

Sorted By : Signal

Calib. Data Modified : 6/9/2025 3:37:56 PM

Multiplier : 1.0000

Dilution : 1.0000

Do not use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Sample ISTD Information:

ISTD ISTD Amount Name

[mg/L AA]

Signal 1: FID2 B, A $A_{\text{этанол}}$ $RRF_{\text{этанол}}$ C [мг/л AA]

RetTime	Type	ISTD	Area	Amt/Area	Amount	Grp	Name
[min]		used	[pA*s]	ratio	[mg/L AA]		
5.427	MM	1	3.57014e-1	3.34282	3.13477		ацетальдегид
6.497	MM	1	4.79980e-1	2.55466	3.22078		метилацетат
7.380	MM	1	7.57135e-1	1.38518	2.75477		этилацетат
7.545	MM	1	4.54999	1.55589e-4	1.85950e-3		метанол
8.050	MM	1	1.04697	9.51493e-1	2.61666		пропан-2-ол
8.394	VB S I	1	3.00482e5	1.00000	7.89270e5		этанол
12.045	MM	1	7.47145e-1	6.81138e-1	1.33674		пропан-1-ол
14.760	BB	1	1.19260	6.07502e-1	1.90305		изобутанол
17.386	MM	1	5.75154e-1	6.04859e-1	9.13786e-1		бутан-1-ол
20.388	MM	1	1.44361	5.72571e-1	2.17113		изоамилол

$C = A/A_{\text{этанол}} \cdot RRF_{\text{этанол}} \cdot 789270$

Примеры отчетов при анализе образцов по методу абсолютной градуировки (с использованием РВ-1, РВ-2 и РВ-3) и по методу ММВС (с использованием РВ-1)

Acq. Method : D:\1\METHODS\VODKA_09 NEW.M
Last changed : 12/14/2009 9:22:48 PM
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\ESTD_EX2009.M
Last changed : 6/9/2025 2:19:31 PM
Sample Info : MLS sample #102

Sample-related custom fields:

Name	Value
Additional Info : Peak(s) manually integrated
=====

External Standard Report
=====

Sorted By : Signal
Calib. Data Modified : 6/9/2025 1:53:20 PM
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
Do not use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: FID2 B,

RetTime	Type	Area	Amt/Area	Amount	Grp	Name
[min]		[pA*s]		[mg/L]		
5.429	MM	9.59677e-1	3.39813	3.26110		ацетальдегид
6.502	MM	7.38870e-1	2.59893	1.92027		метилацетат
7.369	BB	9.42487e-1	1.41579	1.33437		этилацетат
7.543	BB	12.33611	1.59624e-4	1.96914e-3		метанол
8.057	MM	2.24425	9.76944e-1	2.19251		пропан-2-ол
8.393	VB S	2.98535e5	1.03687	3.09541e5		этанол
12.047	BB	1.99470	6.98644e-1	1.39358		пропан-1-ол
14.759	BB	2.36347	6.24081e-1	1.47500		изобутанол
17.399	BB	2.36099	6.23543e-1	1.47218		бутан-1-ол
20.386	BB	2.54398	5.88733e-1	1.49772		изоамилол

Acq. Method : D:\1\METHODS\VODKA_09 NEW.M
Last changed : 12/14/2009 9:22:48 PM
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\ISTD_ETH2009_PB1.M
Last changed : 6/9/2025 3:41:02 PM
Sample Info : MLS sample #102

Sample-related custom fields:

Name	Value
Additional Info : Peak(s) manually integrated
=====

Internal Standard Report
=====

Sorted By : Signal
Calib. Data Modified : 6/9/2025 3:37:56 PM
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
Do not use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
Sample ISTD Information:
ISTD ISTD Amount Name
[mg/L AA]
-----|-----
1 7.89270e5 этанол

Signal 1: FID2 B,

RetTime	Type	ISTD	Area	Amt/Area	Amount	Grp	Name
[min]		used	[pA*s]	ratio	[mg/L AA]		
5.429	MM	1	1.02360	3.34282	8.93424		ацетальдегид
6.499	MM	1	7.84108e-1	2.55466	5.23026		метилацетат
7.369	BB	1	8.40830e-1	1.38518	3.04109		этилацетат
7.543	BB	1	12.55601	1.55589e-4	5.10089e-3		метанол
8.047	BV	1	2.27383	9.51493e-1	5.64909		пропан-2-ол
8.394	VB S I	1	3.02281e5	1.00000	7.89270e5		этанол
12.047	BB	1	2.01093	6.81138e-1	3.57641		пропан-1-ол
14.759	BB	1	2.30470	6.07502e-1	3.65575		изобутанол
17.397	BB	1	2.36282	6.04859e-1	3.73164		бутан-1-ол
20.392	BB	1	2.51214	5.72571e-1	3.75569		изоамилол

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).