



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 алкогольной продукции
при работе по модифицированному
методу внутреннего стандарта (ММВС)
в Хроматэк-Аналитик 3.1»

Минск, 2025 г.

Резюме

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.

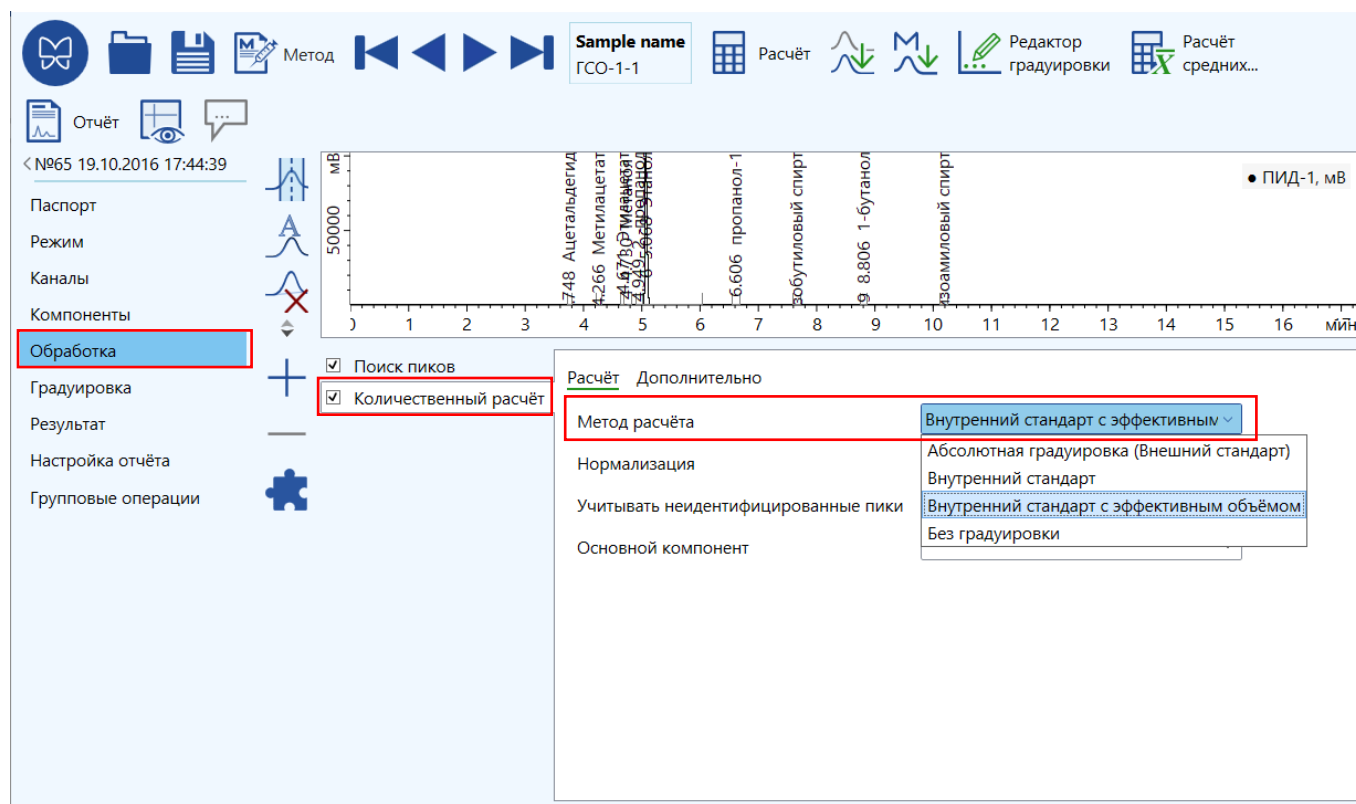
Следует отметить, что для работы по методу ММВС не требуется дополнительных измерений, анализ можно выполнять на основе хроматограмм, полученных при измерениях, выполненных при работе по ГОСТ 30536-2013.

Содержание

Создание градуировки по модифицированному методу внутреннего стандарта (ММВС).....	3
Контроль линейности в модифицированном методе внутреннего стандарта (ММВС).....	11
Анализ образцов алкогольной продукции по ММВС.....	15
Паспорта наборов ГСО 8405 (№51) и 8404 (№44).....	18

Создание градуировки по модифицированному методу внутреннего стандарта (ММВС)

1. Имеется «проект» («project»), в котором хранятся хроматограммы градуировочных СО (например, РВ-1, РВ-2, РВ-3 из набора ГСО 8405) с размеченными и проинтегрированными пиками летучих соединений (ацетальдегида, метилацетата, этилацетата, метанола, 2-пропанола, этанола, 1-пропанола, изобутанола, 1-бутанола, изоамилола), градуировка по ГОСТ 30536 и хроматограммы образцов алкогольной продукции с размеченными и проинтегрированными пиками летучих соединений.
2. В папке, где хранятся «проекты» создают копию «проекта», созданного для работы по ГОСТ 30536, с целью создания модификации для работы по ММВС, и переименовывают его (далее, «проект ММВС»).
3. В программе «Хроматэк Аналитик 3.1» открывают папку «проект ММВС» и файл хроматограммы раствора РВ-1 из набора ГСО, первое измерение (РВ-1-1).
4. Открывают закладку «Обработка», заходят в окно «Количественный расчёт» и создают метод градуировки – указывают метод расчета «**Внутренний стандарт с эффективным объемом**».



4.5.5.5 Внутренний стандарт без градуировки

Для использования метода внутреннего стандарта без градуировки у всех интересующих компонентов должны быть известны **относительные коэффициенты чувствительности**.

В параметрах **количественного расчёта** метод расчёта должен быть – **Внутренний стандарт**.

Назначение хроматограммы – **Анализ** или **Контрольный образец**.

- Для всех компонентов выберите функцию по справочным данным. Задайте известные относительные коэффициенты чувствительности. Поскольку коэффициенты вычислены относительно стандарта, в его ячейке **Функция** задается 1.
- Задайте концентрацию стандарта.
- Для остальных компонентов укажите стандарт. У самого стандарта соответствующая ячейка остается пустой.

Данный метод применим только при линейной зависимости отклика от концентрации.

Название	Детектор	Группа	Время, мин	Осно, %	Стандарт	Функция	Концентрация	Ед. измерения
C1	ПИД-1		0.587	5.000	Вн. стандарт	0.95		мг/м3
C2	ПИД-1		0.671	5.000	Вн. стандарт	0.9		мг/м3
C3	ПИД-1		0.839	5.000	Вн. стандарт	1.05		мг/м3
Вн. стандарт	ПИД-1		1.239	5.000		1	10	мг/м3

4.5.5.6 Внутренний стандарт с градуировкой

Для использования метода внутреннего стандарта с градуировкой у всех интересующих компонентов должны быть известны концентрации в градуировочной смеси.

Метод применяется в случае нелинейной зависимости отклика от концентрации или при проведении анализов, в которых сложно обеспечить сходимость результатов из-за особенностей ввода пробы (например, при вводе вязких жидкостей).

В параметрах **количественного расчёта** метод расчёта должен быть – **Внутренний стандарт** или **Внутренний стандарт с эффективным объёмом**.

Назначение хроматограммы – **Градуировка**.

- Для всех компонентов выберите функцию.
- Задайте известные концентрации.
- Для всех кроме стандарта в соответствующей ячейке укажите стандарт. У самого стандарта данная ячейка остается пустой.

Название	Детектор	Группа	Время, мин	Осно, %	Стандарт	Функция	Концентрация	Ед. измерения
C1	ПИД-1		0.587	5.000		$Y = 0.024 \cdot X$	10	мг/м3
C2	ПИД-1		0.671	5.000	C1	$Y = 0.038 \cdot X$	8	мг/м3

5. В окне «Дополнительно» указывают (ставится «птичка») «Градуировка в относительных осях при использовании стандарта».

Sample name: ГСО-1-1

Расчёт: Среднеарифметически

Проверка значимости коэффициентов: Нет

☒ Градуировка в относительных осях при использовании стандарта

☐ Градуировочная зависимость отклика (ось Y) от количества (ось X)

6. Поочерёдно переходят в хроматограммы, соответствующие различным повторным измерениям РВ-1 и повторяют п. 4 и 5.
7. Открывают закладку «Градуировка». На боковой панели инструментов выбирают «Показать градуировочные уровни» (иконка – колбочки с красной биркой).

Название	Время, м	Окно, %	С1
Ацетальдегид	3.744	1.500	
Метилацетат	4.262	3.000	
Этилацетат	4.667	0.700	
Метанол	4.730	0.800	
2 -пропанол	4.951	1.500	
Этанол	5.054	5.000	
пропанол-1	6.612	2.000	
изобутиловый спирт	7.688	3.000	
1-бутанол	8.831	3.000	
изоамиловый спирт	10.191	3.000	

8. Указывают число градуировочных уровней «1». В видимой таблице приведены паспортные аттестованные значения концентрации летучих компонентов в градуировочном растворе РВ-1 в единицах измерения мг/дм^3 ($\text{мг/дм}^3 = \text{мг/л}$) или %об. у метанола. Эти значения необходимо конвертировать в единицы измерения в расчёте на безводный этиловый спирт (б.с. = АА). Далее будут использоваться сокращения мг/л АА ($\text{мг/дм}^3 \text{ АА} = \text{мг/л АА}$) и %об. АА. Для конвертации нажимают кнопку «Экспорт в XLSX», выполняют конверсию значений в программе Excel, затем возвращают конвертированные значения в программу «Хроматэк Аналитик 3.1», нажав кнопку «Импорт из XLSX».

Название	Время, мин	Концентрация	Детектор	Чистота, %	Уровень 1
Этанол	5.054		ПИД-1	100.000	0
Ацетальдегид	3.744	9.7	ПИД-1	100.000	9.7
Метилацетат	4.262	9.2	ПИД-1	100.000	9.2
Этилацетат	4.667	9	ПИД-1	100.000	9
Метанол	4.730	0.0105	ПИД-1	100.000	0.0105
2 -пропанол	4.951	8.4	ПИД-1	100.000	8.4
пропанол-1	6.612	8	ПИД-1	100.000	8
изобутиловый спирт	7.688	8	ПИД-1	100.000	8
1-бутанол	8.831	8.1	ПИД-1	100.000	8.1
изоамиловый спирт	10.191	8.1	ПИД-1	100.000	8.1

File name:

Save as type:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	Название	Детектор	Время, мин	Чистота, %	#1 Концен	#1 Неопределённость			C, мг/л AA	
2	Этанол	ПВД-1	5.053727	100	0	0			789270	
3	Ацетальд	ПВД-1	3.744468	100	9.7				=E3/0.4	
4	Метилац	ПВД-1	4.262284	100	9.2				23	
5	Этилацет	ПВД-1	4.667037	100	9				22.5	
6	Метанол	ПВД-1	4.729924	100	0.0105				0.02625	
7	2-пропан	ПВД-1	4.950699	100	8.4				21	
8	пропанол	ПВД-1	6.611859	100	8				20	
9	изобутил	ПВД-1	7.687632	100	8				20	
10	1-бутанол	ПВД-1	8.830976	100	8.1				20.25	
11	изоамилс	ПВД-1	10.19108	100	8.1				20.25	

Для конверсии каждое значение концентрации в мг/дм^3 делят на объемную долю этанола в градуировочном растворе: для растворов РВ из набора ГСО 8405 она составляет 0.4 (а в случае использования для градуировки раствора РС-1 из набора ГСО 8404 – 0.96).

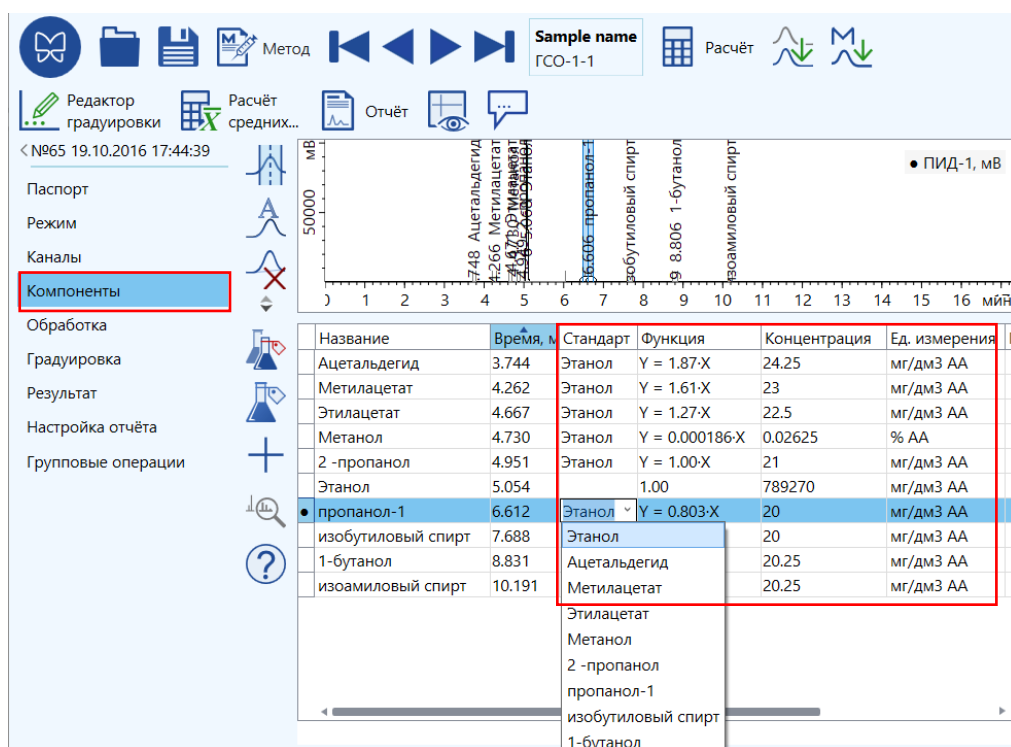
Для этанола вносят значение концентрации 789270 мг/л AA (это неизменная величина для любых растворов и образцов, равная плотности безводного этанола при 20 °С).

- Значения из заполненного столбца копируют в столбец концентраций, сохраняют файл, программу Excel закрывают. Затем в программе «Хроматэк Аналитик 3.1» нажимают кнопку «Импорт из XLSX». Если значения для текущего градуировочного уровня не обновились, то надо установить для него «нет», затем снова «1». Нажимают «Расчёт».

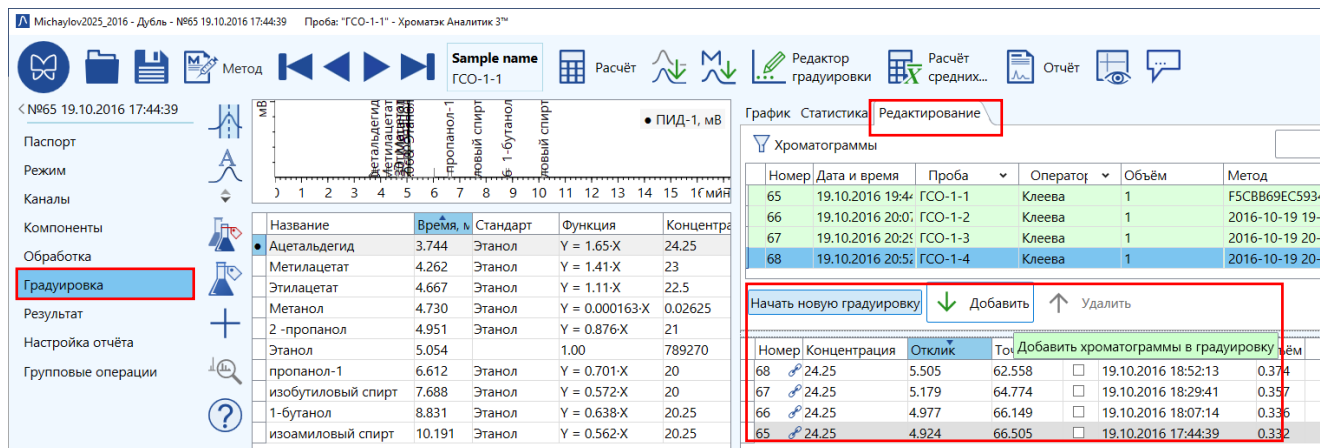
	A	B	C	D	E	F
1	Название	Детектор	Время, мин	Чистота, %	#1 Концентрация	#1 Неопре
2	Этанол	ПВД-1	5.053727	100	789270	0
3	Ацетальд	ПВД-1	3.744468	100	24.25	
4	Метилац	ПВД-1	4.262284	100	23	
5	Этилацет	ПВД-1	4.667037	100	22.5	
6	Метанол	ПВД-1	4.729924	100	0.02625	
7	2-пропан	ПВД-1	4.950699	100	21	
8	пропанол	ПВД-1	6.611859	100	20	
9	изобутил	ПВД-1	7.687632	100	20	
10	1-бутанол	ПВД-1	8.830976	100	20.25	
11	изоамилс	ПВД-1	10.19108	100	20.25	

Название	Время, мин	Концентрация	Уровень 1
Этанол	5.054	789270	789270
Ацетальдегид	3.744	24.25	24.25
Метилацетат	4.262	23	23
Этилацетат	4.667	22.5	22.5
Метанол	4.730	0.02625	0.02625
2-пропанол	4.951	21	21
пропанол-1	6.612	20	20
изобутиловый спирт	7.688	20	20
1-бутанол	8.831	20.25	20.25
изоамиловый спирт	10.191	20.25	20.25

10. Для хроматограмм повторных измерений также через импорт уже сохранённого файла обновляют значения концентрации в единицах измерения мг/л АА (мг/дм^3 АА).
11. Открывают закладку «Компоненты». В таблице компонентов в столбце «Стандарт» у всех компонентов (кроме этанола) указывают в качестве стандарта **этанол**, а в столбце «Ед. измерения» указывают мг/л АА (мг/дм^3 АА). Функцию выбирают $Y = K_1 \cdot X$, а для этанола указывают функцию «По справочным данным» и выставляют значение «1». Нажимают «Расчёт». Появятся коэффициенты функции, представляющие собой $RRF_i^{\text{этанол}}$.



12. Для всех повторных измерений градуировочного раствора РВ-1 повторяют п.11.
13. Проверяют, чтобы у всех хроматограмм градуировочного уровня были правильно заполнены паспорта, расставлены пики, проведен перерасчет концентраций.
14. Во вкладке «Редактирование» редактируют список градуировочных хроматограмм.



15. Применяют инструмент «Редактор градуировки» (на верхней панели инструментов).

Появляется окно, в котором надо открыть окно «меню заполнения» и последовательно к выбранным хроматограммам СО применить: «Объединить компоненты», «Синхронизировать градуировочные уровни», «Синхронизировать процессы обработки». Затем нажать «Расчет» и выбрать «Пересчет всех хроматограмм в градуировке» и затем нажать кнопку «Применить».

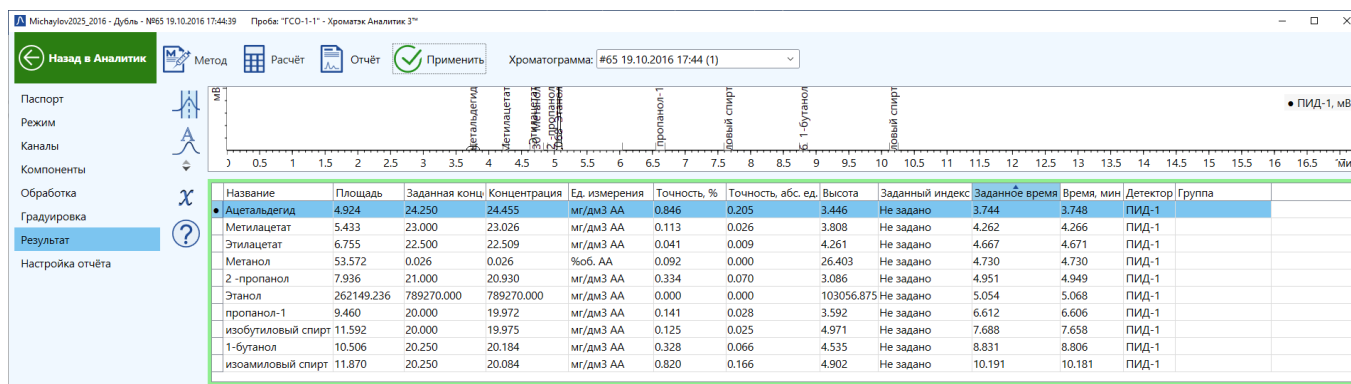
Название	Время	Стандарт	Функция	Концентрация	Ед. измерения
Ацетальдегид	3.744	Этанол	$Y = 1.65 \cdot X$	24.25	мг/дм ³ АА
Метилацетат	4.262	Этанол	$Y = 1.41 \cdot X$	23	мг/дм ³ АА
Этилацетат	4.667	Этанол	$Y = 1.11 \cdot X$	22.5	мг/дм ³ АА
Метанол	4.730	Этанол	$Y = 0.000163 \cdot X$	0.02625	%об. АА
2 -пропанол	4.951	Этанол	$Y = 0.876 \cdot X$	21	мг/дм ³ АА
Этанол	5.054	Этанол	1.00	789270	мг/дм ³ АА
пропанол-1	6.612	Этанол	$Y = 0.701 \cdot X$	20	мг/дм ³ АА
изобутиловый спирт	7.688	Этанол	$Y = 0.572 \cdot X$	20	мг/дм ³ АА
1-бутанол	8.831	Этанол	$Y = 0.638 \cdot X$	20.25	мг/дм ³ АА
изоамиловый спирт	10.191	Этанол	$Y = 0.562 \cdot X$	20.25	мг/дм ³ АА

Этанол внут_станд PB1 - №0* 27.01.2015 18:07:05 Проба: " PB-1-3" - Хроматэк Аналитик 3™

Номер	Дата	Градуировочный уровень
0	27.01.2015 18:07:05	1
0	27.01.2015 17:09:03	1
0	27.01.2015 17:37:58	1

- Объединить компоненты
- Синхронизировать градуировочные уровни
- Синхронизировать процессы обработки

АЛГОРИТМ РАСЧЕТА ПО ММВС В ХРОМАТЭК-АНАЛИТИК 3.1



16. Сохраняют отчет, например, в формате *.xlsx для сохранения коэффициентов $RRF_i^{\text{этанол}}$.

Компонент	Стандарт	K1	K0	Концентрация заданная	Ед. конц.
Ацетальдегид	Этанол	1.649481	0	24.2	мг/дм³ АА
Метилацетат	Этанол	1.40776	0	23.0	мг/дм³ АА
Этилацетат	Этанол	1.106842	0	22.5	мг/дм³ АА
Метанол	Этанол	0.000163	0	0.0263	%об. АА
2-пропанол	Этанол	0.87596	0	21.0	мг/дм³ АА
Этанол		1		789000	мг/дм³ АА
пропанол-1	Этанол	0.701179	0	20.0	мг/дм³ АА
изобутиловый спирт	Этанол	0.572362	0	20.0	мг/дм³ АА
1-бутанол	Этанол	0.638071	0	20.2	мг/дм³ АА
изоамиловый спирт	Этанол	0.56197	0	20.2	мг/дм³ АА

$$RRF_i^{\text{этанол}} = \frac{C_{i,\text{калибр}}^{\text{аттест}} \sum_{k=1}^M (A_{i,\text{калибр},k} / A_{\text{этанол},\text{калибр},k})}{\rho_{\text{этанол}} \sum_{k=1}^M (A_{i,\text{калибр},k} / A_{\text{этанол},\text{калибр},k})^2}$$

$$C_{i,j,k}^{\text{изм}} = RRF_i^{\text{этанол}} \cdot \rho_{\text{этанол}} \cdot \frac{A_{i,j,k}}{A_{\text{этанол},j,k}}$$

где $C_{i,j}^{\text{аттест}}$ – паспортное значение концентрации i -го летучего компонента в СО с уровнем концентрации j , в мг/л АА; $A_{i,j,k}$ – величина отклика детектора на i -й летучий компонент, полученная в результате k -го измерения j -го раствора; M – число измерений СО с уровнем концентрации j ; N – количество уровней концентрации СО; $RRF_i^{\text{этанол}}$ – градуировочные коэффициенты; $\rho_{\text{этанол}}$ – значение концентрации этанола в СО, выраженное в мг/л АА, равно табличному значению плотности безводного этанола (789270 мг/л при температуре 20 °C);

$C_{i,j,k}^{изм}$ – значение концентрации i -го компонента в j -м растворе, рассчитанное по данным k -го хроматографического измерения с применением формулы (5), в мг/л АА; $\langle C \rangle_{i,j}^{изм}$ – среднее значение концентрации i -го летучего компонента в j -м растворе, полученное в результате M повторных измерений, в мг/л АА.

17. Градуировочная зависимость в ММВС строится по методу наименьших квадратов. Рассчитывается величина коэффициента отклика детектора на i -й летучий компонент $RRF_i^{этанол}$ (RRF – relative response factor) для каждого летучего компонента. Коэффициенты являются безразмерными. Значения $RRF_i^{этанол}$ отображаются в таблице в закладке «Градуировка» как коэффициенты K_1 функции $Y = K_1 \cdot X$, где X – отношение площадей пиков компонента и этанола, Y – отношение концентраций компонента и этанола друг к другу. Можно рассчитывать $RRF_i^{этанол}$, используя для калибровки лишь один градуировочный уровень (например, РВ-1 из набора ГСО 8405), поэтому в формуле (13) вместо индекса СО j указано калибр.
18. Таким образом, метод градуировки ММВС создан, сохраним его. Например, как «Этанол внутр_станд РВ1».

Выберите хроматограммы

Хроматограммы

Номер	Дата и время	Проба	Объём	М	Т _в	Т _к
65	19.10.2016 19:44:39	ГСО-1-1	1	F5	К/	
66	19.10.2016 20:07:14	ГСО-1-2	1	20	К/	
67	19.10.2016 20:29:41	ГСО-1-3	1	20	К/	
68	19.10.2016 20:52:13	ГСО-1-4	1	20	К/	

Применить Отмена

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

Паспорт

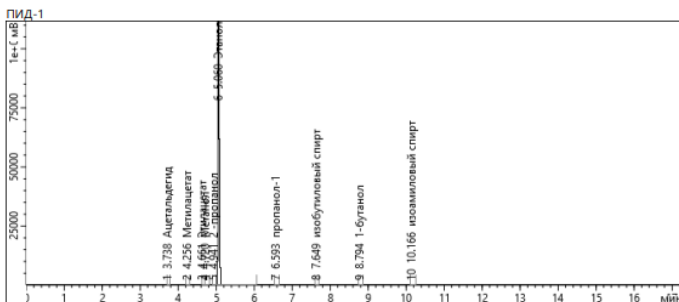
Параметр	Значение
Номер хроматограммы	68
Дата и время анализа	2016-10-19 18:52:13
Название пробы	ГСО-1-4
Объём пробы	1.000

Компоненты

Компонент	Время, мин	Площадь, мВ ²	Функция	Концентрация	Неопределённость	Средняя концентрация	Ед. конц	СКО (конц), %
Ацетальдегид	3.7	5.5045	$Y = 1.64948 X$	24.2	±0.52	24.2	мг/дм ³ АА	
Метилацетат	4.3	6.0687	$Y = 1.40776 X$	22.8	±0.688	22.8	мг/дм ³ АА	
Этилацетат	4.7	7.5318	$Y = 1.10684 X$	22.3	±0.438	22.3	мг/дм ³ АА	
Метанол	4.7	60.541	$Y = 0.00016 X$	0.0263	±6.74E-05	0.0263	%об. АА	
2-пропанол	4.9	9.0131	$Y = 0.87596 X$	21.1	±0.287	21.1	мг/дм ³ АА	
Этанол	5.1	295540	$Y = 1.00000 X$	789000	±0	789000	мг/дм ³ АА	
пропанол-1	6.6	10.789	$Y = 0.70118 X$	20.2	±0.398	20.2	мг/дм ³ АА	
изобутиловый спирт	7.6	13.032	$Y = 0.57236 X$	19.9	±0.178	19.9	мг/дм ³ АА	
1-бутанол	8.8	11.974	$Y = 0.63807 X$	20.4	±0.264	20.4	мг/дм ³ АА	
изоамиловый спирт	10.2	13.599	$Y = 0.56197 X$	20.4	±0.399	20.4	мг/дм ³ АА	

*Сумма вычислена без внутреннего стандарта

График хроматограммы



Контроль линейности в модифицированном методе внутреннего стандарта (ММВС)

1. Контроль линейности отклика детектора можно выполнять с применением СО, которые не использовались при определении градуировочных коэффициентов RRF_i . Например, если градуировка выполнялась на основе измерений РВ-1, то можно использовать СО РВ-2 и РВ-3 или РВ-2, РВ-3, РС-1, РС-2, РС-3. Проведем контроль линейности с использованием 5 растворов: РВ-2, РВ-3, РС-1, РС-2, РС-3.
2. Метод ММВС надо применить к хроматограмме РВ-2-1, полученной при первом измерении СО РВ-2. На верхней панели инструментов выбирают инструмент «Обработать по методу» и во всплывающем окне выбирают соответствующий метод, например, «Этанол внутр_станд РВ1».
3. В паспорте должно быть указано: название образца (СО, выбранного в качестве градуировочного, например РВ-2-1), назначение «Градуировка», объем образца.
4. Переходят в закладку «Компоненты». Проверяют, чтобы все пики были найдены. На хроматограмме проверяют наличие и разметку пиков компонентов, внесенных в градуировку. При необходимости корректируют имеющиеся пики. Если какой-либо из пиков не был найден, то необходимо добавить события интегрирования и провести перерасчет.
5. Открывают закладку «Обработка». На боковой панели инструментов выбирают «Показать градуировочные уровни» (иконка – колбочки с красной биркой). Указывают число градуировочных уровней «5». Во всплывающем окне «Градуировочные уровни» вносят значения концентраций компонентов для СО в мг/л АА. Для этанола – 789270 мг/л АА. Пусть растворы РВ-2 и РВ-3 соответствуют 1 и 2 уровням градуировки, а растворы РС-1, РС-2 и РС-3 соответственно 3, 4 и 5 уровням. Выполняют экспорт данных в XLSX.

Градуировочные уровни

Количество градуировочных уровней: 5 Экспорт в XLSX

Текущий градуировочный уровень: 1 Импорт из XLSX

Название	Уровень 1	Уровень 2	Уровень 3	Уровень 4	Уровень 5
ацетальдегид	11	2.55	9.69	4.9	1.1
метилацетат	11.5	2.3	9.58	4.79	0.96
этилацетат	11.25	2.25	9.38	4.69	0.94
метанол	108.87	27.71	84.95	43.71	10.72
2-пропанол	11.25	3.4	9.38	5.31	2.08
этанол	789270	789270	789270	789270	789270
1-пропанол	10	2	8.3	4.17	0.83
изобутанол	10	2	8.3	4.17	0.83
1-бутанол	10	2.025	8.4	4.17	0.84
изоамилол	10	2.025	8.4	4.17	0.84

6. Переходят во вкладку результат и нажимают «Расчет».
7. Затем переходят к следующей хроматограмме СО, на основе которой получается следующая точка контроля линейности, и применяют к ней инструмент «Обработать как предыдущую». Так делают для всех хроматограмм, включаемых в контроль линейности.

8. Проверяют, чтобы у всех хроматограмм контроля линейности были правильно заполнены паспорта (в них следует указать номер градуировочного уровня), на хроматограммах правильно расставлены пики и в закладке «Расчет» проведен перерасчет концентраций.
9. Заходят в закладку «Градуировка». Открывают окно «Редактирование», нажимают кнопку «Начать новую градуировку». Выбирают хроматограммы СО, на основе которых проводится контроль линейности (РВ-2, РВ-3, РС-1, РС-2, РС-3) и нажимают кнопку «Добавить».

Скриншот интерфейса программы «ХроматЭК-АНАЛИТИК 3.1» в режиме «Градуировка».

В меню слева выделена вкладка «Градуировка».

В верхней панели нажата кнопка «Редактирование».

В центре экрана отображается таблица хроматограмм:

Номер	Дата и время	Проба	Метод
0	27.01.2015 19:34:11	РВ-2-1	Этанол внутр_ст РВ1
0	27.01.2015 20:03:16	РВ-2-2	2015-01-27 19-34-11
0	27.01.2015 20:32:42	РВ-2-3	2015-01-27 20-03-16
0	27.01.2015 21:59:45	РВ-3-1	2015-01-27 20-32-42
0	27.01.2015 22:28:32	РВ-3-2	2015-01-27 21-59-45
0	27.01.2015 22:57:39	РВ-3-3	2015-01-27 22-28-32
0	25.06.2015 18:43:13	РС-1-1	2015-01-27 22-57-39
0	25.06.2015 19:17:04	РС-1-2	2015-06-25 18-43-13
0	25.06.2015 19:51:07	РС-1-3	2015-06-25 19-17-04
0	25.06.2015 22:28:31	РС-2-1	2015-06-25 19-51-07
0	25.06.2015 23:02:14	РС-2-2	2015-06-25 22-28-31
0	25.06.2015 23:35:50	РС-2-3	2015-06-25 23-02-14
0	26.06.2015 2:17:12	РС-3-1	2015-06-25 23-35-50
0	26.06.2015 2:51:16	РС-3-2	2015-06-26 02-17-12
0	26.06.2015 3:25:36	РС-3-3	2015-06-26 02-51-16

В нижней части экрана нажата кнопка «Начать новую градуировку».

В центре экрана отображается таблица результатов градуировки:

Номер	Дата	Объём	Концентрация	Отклик	Точность
0	26.06.2015 3:25:36	1.656	1.1	1.922	126.611
0	26.06.2015 2:51:16	1.671	1.1	1.924	126.783
0	26.06.2015 2:17:12	1.651	1.1	1.919	126.197
0	25.06.2015 23:35:50	1.650	4.9	6.550	73.327
0	25.06.2015 23:02:14	1.653	4.9	6.482	71.521
0	25.06.2015 22:28:31	1.642	4.9	6.418	69.845
0	25.06.2015 19:51:07	1.645	9.69	13.125	75.631
0	25.06.2015 19:17:04	1.651	9.69	13.294	77.897
0	25.06.2015 18:43:13	1.644	9.69	13.339	78.488
0	27.01.2015 22:57:39	0.970	2.55	1.636	16.821
0	27.01.2015 22:28:32	0.971	2.55	1.743	11.376
0	27.01.2015 21:59:45	0.955	2.55	1.644	16.422
0	27.01.2015 20:32:42	0.965	11	5.766	32.033
0	27.01.2015 20:03:16	1.061	11	6.608	22.110
0	27.01.2015 19:34:11	0.989	11	5.900	30.455

10. Применяют инструмент «Редактор градуировки» (на верхней панели инструментов). На боковой панели выбирают инструмент «Выбор хроматограмм». Выбирают нужные хроматограммы и нажимают кнопку «Применить». В таблице (ниже) проверяют правильное заполнение градуировочных уровней.

Назад в Аналитик

Выберите хроматограммы

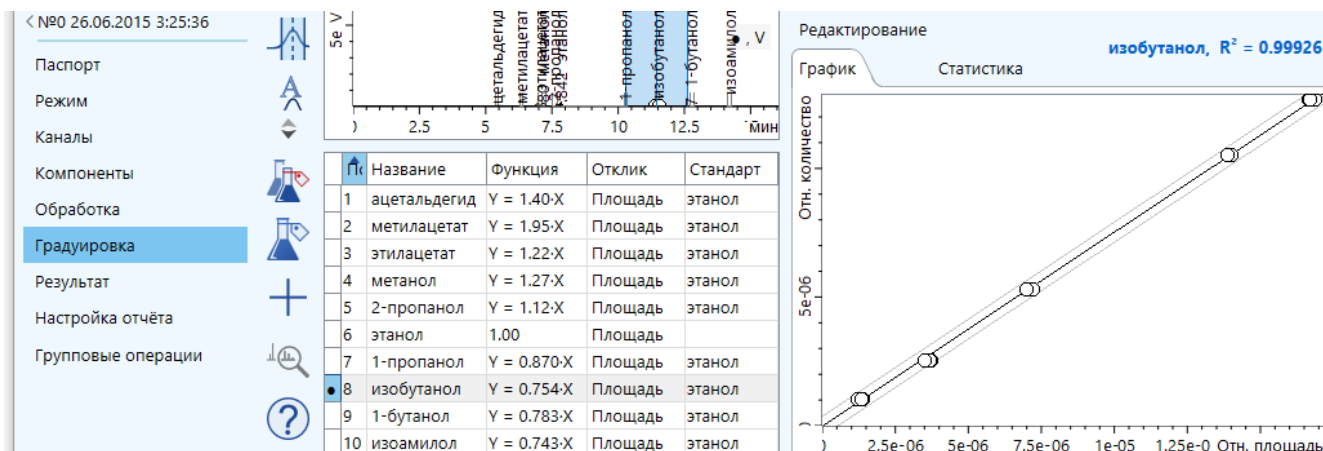
Хроматограммы

№	Дата и время	Проба	Метод	
0	26.06.2015 3:25:36	РС-3-3	2015-06-26 02-51-16	1
0	26.06.2015 2:51:16	РС-3-2	2015-06-26 02-17-12	1
0	26.06.2015 2:17:12	РС-3-1	2015-06-25 23-35-50	1
0	25.06.2015 23:35:50	РС-2-3	2015-06-25 23-02-14	1
0	25.06.2015 23:02:14	РС-2-2	2015-06-25 22-28-31	1
0	25.06.2015 22:28:31	РС-2-1	2015-06-25 19-51-07	1
0	25.06.2015 19:51:07	РС-1-3	2015-06-25 19-17-04	1
0	25.06.2015 19:17:04	РС-1-2	2015-06-25 18-43-13	1
0	25.06.2015 18:43:13	РС-1-1	2015-01-27 22-57-39	1
0	27.01.2015 22:57:39	РВ-3-3	2015-01-27 22-28-32	1
0	27.01.2015 22:28:32	РВ-3-2	2015-01-27 21-59-45	1
0	27.01.2015 21:59:45	РВ-3-1	2015-01-27 20-32-42	1
0	27.01.2015 20:32:42	РВ-2-3	2015-01-27 20-03-16	1
0	27.01.2015 20:03:16	РВ-2-2	2015-01-27 19-34-11	1
0	27.01.2015 19:34:11	РВ-2-1	Этанол внутр_ст РВ1	1

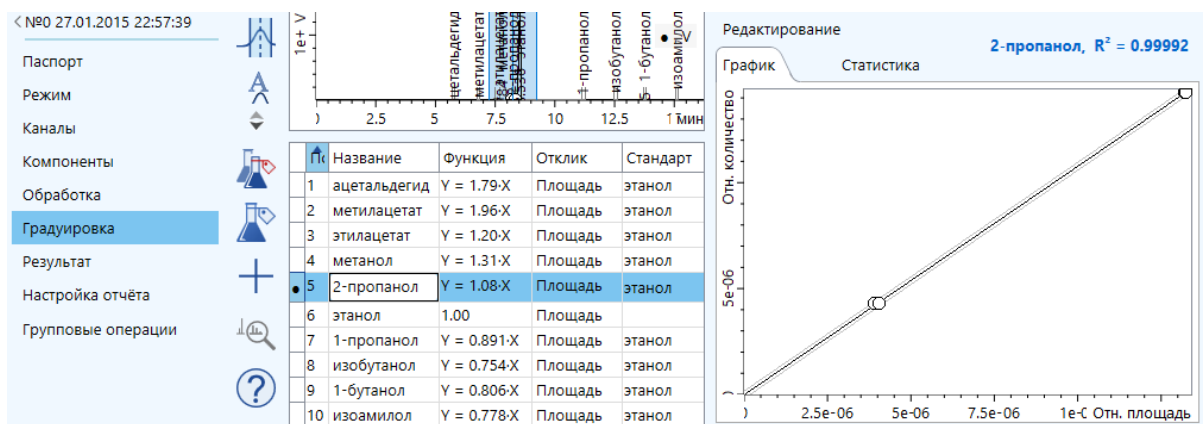
Применить

Номер	Дата	Градуировочный уровень	Название пр
0	25.06.2015 22:28:31	4	РС-2-1
0	25.06.2015 23:02:14	4	РС-2-2
0	25.06.2015 23:35:50	4	РС-2-3
0	26.06.2015 2:17:12	5	РС-3-1
0	26.06.2015 2:51:16	5	РС-3-2

- На боковой панели выбирают инструмент «Меню заполнения» и последовательно к выбранным хроматограммам СО применяют: «Объединить компоненты», «Синхронизировать градуировочные уровни», «Синхронизировать процессы обработки».
- Возвращаются во вкладку «Градуировка». На графике приводится график линейной зависимости: отношение концентраций (ось Y, отн.количество) и отношение площадей (ось X, отн.площадь) летучих компонентов к параметрам этанола. Во вкладке «Статистика» приводятся значения статистических параметров.



Результат контроля линейности – 5 уровней с применением СО РВ-2, РВ-3, РС-1, РС-2, РС-3



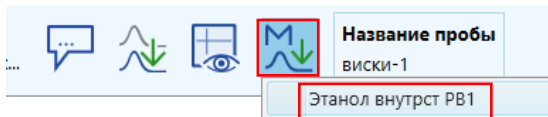
Результат контроля линейности – 2 уровней с применением СО РВ-2 и РВ-3

Результат контроля линейности: коэффициенты корреляции и детерминации

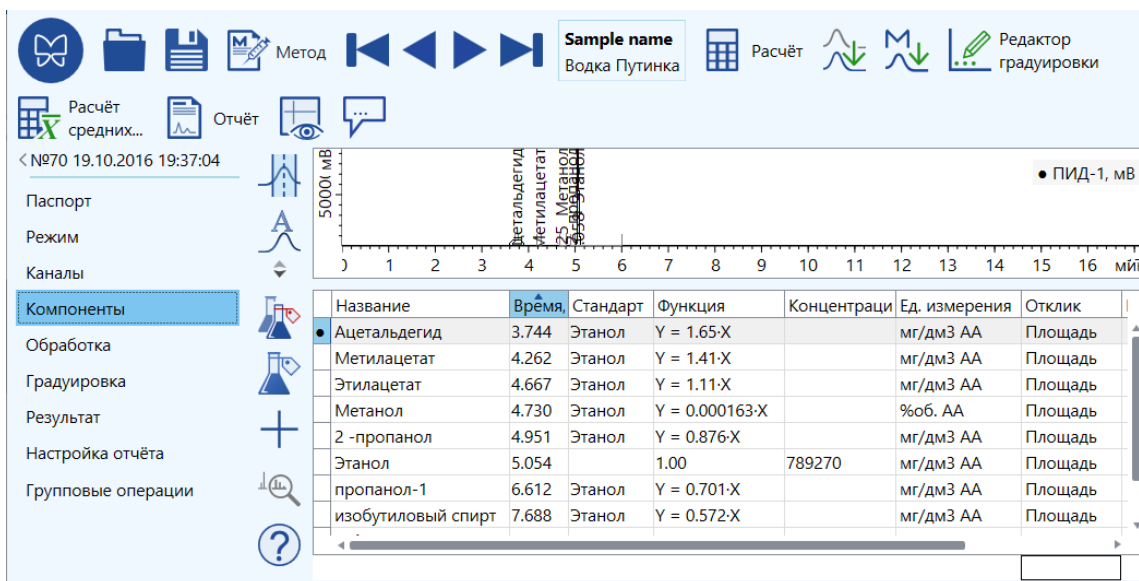
i	Компонент	C_p (РВ-2, РВ-3)	R^2 (РВ-2, РВ-3)
1	ацетальдегид	0.99909	0.98917
2	метилацетат	0.99986	0.99971
3	этилацетат	0.99744	0.99484
4	метанол	0.99994	0.99928
5	2-пропанол	0.99997	0.99992
6	1-пропанол	0.9998	0.99957
7	изобутанол	0.99989	0.99891
8	1-бутанол	0.99987	0.99961
9	изоамилол	0.99994	0.99846

Анализ образцов алкогольной продукции по ММВС

1. Для измеренной хроматограммы испытуемого образца алкогольной продукции паспорт заполняется следующим образом: назначение «Анализ», градуировочный уровень «нет».
2. На верхней панели выбирают инструмент «Обработать по методу» и во всплывающем окне выбирают метод с градуировкой по ММВС, например, «Этанол внутр_станд РВ1». Процесс «Расчет разведения ССЖ» не нужен.



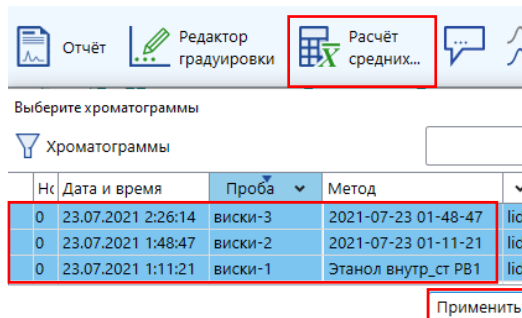
3. В закладке «Компоненты» в таблице должны быть представлены все определяемые вещества, у них должен быть указан стандарт «этанол», ед.измерения – мг/л АА. Заданная концентрация для этанола – 789270.



4. Если функция у компонентов не определилась автоматически, то в ячейки столбца функции вводят коэффициенты $RRF_i^{\text{этанол}}$, которые ранее были сохранены в файле отчета при определении градуировочных коэффициентов по методу ММВС.

		$RRF_i^{\text{этанол}}$					
Компоненты	№	Название	Группа	Стандарт	Функция	Концентрация	Ед. измерения
Обработка	1	ацетальдегид	уксусный альдегид	этанол	2.00		мг/л АА
Градуировка	2	метилацетат	сложные эфиры	этанол	1.98		мг/л АА
	3	этилацетат	сложные эфиры	этанол	1.25		мг/л АА
Результат	4	метанол	метанол	этанол	1.30		мг/л АА
Настройка отчёта	5	2-пропанол	сивушное масло	этанол	1.08		мг/л АА
Групповые операции	6	этанол			1.00	789270	мг/л АА
	7	1-пропанол	сивушное масло	этанол	0.883		мг/л АА
	8	изобутанол	сивушное масло	этанол	0.756		мг/л АА
	9	1-бутанол	сивушное масло	этанол	0.797		мг/л АА
	10	изоамилол	сивушное масло	этанол	0.794		мг/л АА

5. Далее, переходят к последующим хроматограммам образцов алкогольной продукции. Применяют созданный способ обработки к полученным хроматограммам, нажимая кнопку «Обработать как предыдущую». Затем «Расчёт». Рассчитывают средние значения.



6. В результате появится окно «Результат (средние)» с таблицей, в которой приведены полученные средние значения концентрации и СКО, %

Обработка	Название	Концентрация	Ед. измерения	СКО (Конц.), %	СКО (Площадь), %	Количество
Результат	Ацетальдегид	25.464	мг/дм3 АА	1.647	1.736	2
Результат (средние)	Метилацетат	12.838	мг/дм3 АА	0.227	3.156	2
Настройка отчёта	Метанол	0.004	%об. АА	0.475	2.908	2
	2-пропанол	2.280	мг/дм3 АА	2.337	5.718	2
	Этанол	789270.000	мг/дм3 АА	0.000	3.383	2

Результат анализа водки «Путинка» по ММВС с использованием градуировочного раствора РВ1

Обработка	№	Название	Группа	Концентрация	Ед. измерения	СКО (Конц.), %	С, об.% АА	Количество
Результат	1	ацетальдегид	уксусный альдегид	247.56	мг/л АА	0.2	0.00	3
Результат (средние)	2	метилацетат	сложные эфиры	18.810	мг/л АА	9.8	0.00	3
Настройка отчёта	3	этилацетат	сложные эфиры	239.24	мг/л АА	10.2	0.00	3
	4	метанол	метанол	54.748	мг/л АА	0.8	0.00693	3
	5	2-пропанол	сивушное масло	3.9294	мг/л АА	11.3	0.00	3
	6	этанол		789270	мг/л АА	0.0	0.00	3
	7	1-пропанол	сивушное масло	531.65	мг/л АА	0.5	0.00	3
	8	изобутанол	сивушное масло	790.17	мг/л АА	2.5	0.00	3
	9	1-бутанол	сивушное масло	6.9428	мг/л АА	0.8	0.00	3
	10	изоамилол	сивушное масло	947.47	мг/л АА	0.7	0.00	3

Результат анализа виски по ММВС с использованием градуировочного раствора РВ1

Обработка	№	Название	Группа	Концентрация	Ед. измерения	СКО (Конц.), %	С, об.% АА	Количество
Результат	1	ацетальдегид	уксусный альдегид	412.31	мг/л АА	0.4	0.00	3
Результат (средние)	2	метилацетат	сложные эфиры	81.868	мг/л АА	3.7	0.00	3
Настройка отчёта	3	этилацетат	сложные эфиры	640.87	мг/л АА	4.0	0.00	3
	4	метанол	метанол	476.62	мг/л АА	0.9	0.0608	3
	5	2-пропанол	сивушное масло	8.9833	мг/л АА	6.6	0.00	3
	6	этанол		789270	мг/л АА	0.0	0.00	3
	7	1-пропанол	сивушное масло	468.65	мг/л АА	1.0	0.00	3
	8	изобутанол	сивушное масло	1832.6	мг/л АА	2.1	0.00	3
	9	1-бутанол	сивушное масло	6.1326	мг/л АА	4.4	0.00	3
	10	изоамилол	сивушное масло	4787.6	мг/л АА	1.8	0.00	3

Результат анализа бренди по ММВС с использованием градуировочного раствора РВ1

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

Паспорт

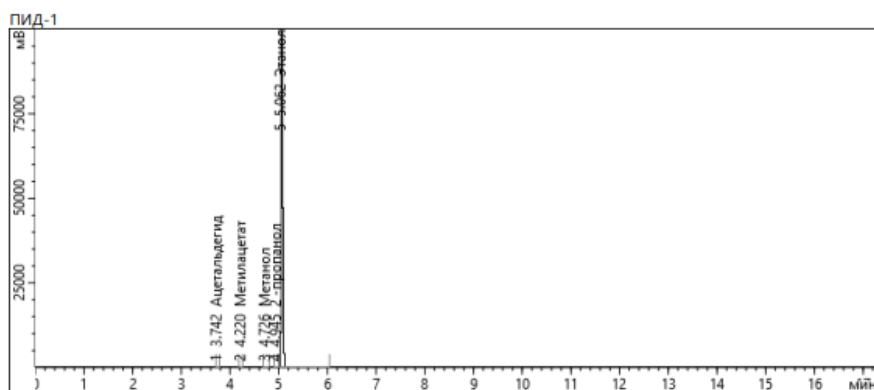
Параметр	Значение
Номер хроматограммы	69
Дата и время анализа	2016-10-19 19:14:38
Название пробы	Водка Путинка
Объём пробы	1.000
Плотность метанола, мг/л/100%	7918

Компоненты

Компонент	Время, мин	Площадь, мВ*с	Функция	Концентрация	Неопределённость	Средняя концентрация	Ед. конц.	СКО (конц.), %
Ацетальдегид	3.7	4.8070	$Y = 1.64948 \cdot X$	25.2	± 0.609	25.2	мг/дм ³ АА	
Метилацетат	4.2	2.8687	$Y = 1.40776 \cdot X$	12.8	± 0.778	12.8	мг/дм ³ АА	
Этилацетат	4.7	0	$Y = 1.10684 \cdot X$	0	± 0	0	мг/дм ³ АА	0
Метанол	4.7	7.3223	$Y = 0.00016 \cdot X$	0.00378	$\pm 7.49E-05$	0.00378	%о6. АА	
2-пропанол	4.9	0.83365	$Y = 0.87596 \cdot X$	2.32	± 0.319	2.32	мг/дм ³ АА	
Этанол	5.1	248670	1.00000	789000	± 0	789000	мг/дм ³ АА	
пропанол-1	6.6	0	$Y = 0.70118 \cdot X$	0	± 0	0	мг/дм ³ АА	0
изобутиловый спирт	7.7	0	$Y = 0.57236 \cdot X$	0	± 0	0	мг/дм ³ АА	0
1-бутанол	8.8	0	$Y = 0.63807 \cdot X$	0	± 0	0	мг/дм ³ АА	0
изоамиловый спирт	10.2	0	$Y = 0.56197 \cdot X$	0	± 0	0	мг/дм ³ АА	0

*Сумма вычислена без внутреннего стандарта

График хроматограммы



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		
	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
Объемная доля метилового спирта (метанола), %	0.0105	0.0055	0.0014	10	изоамилол	20.2500	10.0000	2.0250

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
Объемная доля метилового спирта (метанола), %	0.0103	0.0053	0.0013	10	изоамилол	8.44	4.17	0.84