

Руководство пользователя

по подготовке и проведению хроматографического анализа
по ГОСТ 51698
«Водка и спирт этиловый. Определение содержания токсичных
микропримесей»

с использованием системы UniChrom

Содержание

1. Общие требования	4
1.1. Введение	4
1.2. Диапазон определяемых концентраций.....	4
1.3. Оборудование для проведения анализа	4
1.3.1. Хроматографическое оборудование	4
1.3.2. Газ-носитель	4
1.3.3. Реактивы для проведения анализа.....	4
1.3.4. Дополнительное оборудование и материалы	5
2. Требования безопасности.....	5
3 Подготовка к работе	6
3.1. Подготовка хроматографических колонок.....	6
3.1.1. Установка хроматографической колонки в хроматограф.....	6
3.1.2. Кондиционирование хроматографических колонок	6
3.2. Подготовка вспомогательного оборудования и материалов	7
3.3. Приготовление градуировочных смесей для анализа спирта и водок.....	7
3.4. Отбор проб и подготовка образцов	7
4. Подготовка хроматографа. Запуск программы UniChrom.....	8
4.1. Включение хроматографа	8
4.2. Задание режима анализа хроматографа	8
4.2.1. Условия хроматографического анализа.....	8
5. Градуировка хроматографа	11
5.1. Ввод пробы и запись первой хроматограммы.....	11
5.1.1. Техника ввода пробы микрошприцем.....	11
5.1.2 Запись хроматограммы.....	12
6. Построение градуировок	12
6.1. Построение относительных градуировок.....	12
7. Расчет концентраций	19
7.1. Расчет концентраций по градуировке.....	19
8. Итоговый отчет	20
8.1. Получение итогового отчета встроенными средствами UniChrom	20
8.2. Получение итогового отчета средствами MS Excal	20

1. Общие требования

1.1. Введение

Настоящее руководство является методическим пособием для определения содержания токсичных микропримесей в водке и спирте этиловом из пищевого сырья в соответствии с ГОСТ 51698 на газовом хроматографе Кристалл5000/2000М с ПО UniChrom, оснащенный пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и капиллярной колонкой. Определяемые компоненты: метиловый спирт, уксусный альдегид, метилацетат, этилацетат, пропанол-2, изобутанол, н-бутанол, изоамиловый спирт.

1.2. Диапазон определяемых концентраций

Диапазон измеряемых объемных долей метилового спирта составляет от 0,0001 до 0,1%, массовых концентраций остальных токсичных микропримесей – 0,5 до 1000 мг/дм³.

1.3. Оборудование для проведения анализа

1.3.1. Хроматографическое оборудование

- Хроматограф газовый Кристалл5000 или аналог,
- ПИД с испарителем капиллярным,
- ПО UniChrom,
- Генератор водорода для питания детектора ПИД водородом.
- Компрессор для питания детектора ПИД воздухом.
- Колонка кварцевая капиллярная длиной 50-60 м внутренним диаметром 0,32 мм с нанесенной неподвижной полярной фазой типа Wax толщиной 0,5 мкм.

В качестве дополнительного оборудования рекомендуется использовать:

- Дозатор автоматический жидкостный ДАЖ-2М. Рекомендуется для автоматического ввода проб и получения лучшей воспроизводимости результатов.
- Фильтр 10.ОК исполнение 1. Рекомендуется для дополнительной очистки воздуха от органических примесей и получения стабильного сигнала базовой линии детектора.
- Фильтр 10.ОК исполнение 2. Рекомендуется для очистки газа-носителя от кислорода, при неудовлетворительном качестве газа-носителя.

Допускается применение других колонок, обеспечивающих аналогичное разделение.

1.3.2. Газ-носитель

В качестве газа-носителя используют азот особой чистоты (I сорт) по ГОСТ 9293 с содержанием кислорода не более 0,0005% об.

Внимание !

- Эксплуатация прибора с азотом, содержание кислорода в котором выше может привести к выходу из строя хроматографической колонки.
- При неудовлетворительном качестве газа-носителя рекомендуется использовать Фильтр 10.ОК (исполнение 2) для дополнительной очистки газа-носителя от кислорода.

1.3.3. Реактивы для проведения анализа

- Государственные стандартные образцы (ГСО № 8404-2003) состава растворов токсичных микропримесей в этиловом спирте.
- Государственные стандартные образцы (ГСО № 8405-2003) состава растворов токсичных микропримесей в вводно-спиртовой смеси.
- Вода дистиллированная ГОСТ 6709-72.



- Альдегид уксусный технический ТУ 38.402-62-148-94*.
 - Метанол-яд для хроматографии, х.ч. ТУ 6-09-1709-77*.
 - Ацетон по ГОСТ 2603-79.
 - Спирт этиловый ректифицированный по ГОСТ Р 51652-2000.
 - Метилацетат (метиловый эфир уксусной кислоты) для хроматографии, х.ч. ТУ 6-09-300-87*.
 - Этилацетат (этиловый эфир уксусной кислоты) для хроматографии, х.ч. ТУ 6-09-667-76*.
 - 1-Пропанол для хроматографии, х.ч. ТУ 6-09-783-76*.
 - Спирт изобутиловый ГОСТ 6016-77*.
 - 2-Пропанол для хроматографии, х.ч. ТУ 6-094522-77*.
 - 1-Бутанол для хроматографии, х.ч. ТУ 6-09-4708-77*.
 - Спирт изоамиловый ГОСТ 5830-79*.
- *) – реактивы необходимы для приготовления градуировочных смесей. При использовании готовых стандартных образцов для градуировки реактивы не нужны.

Примечание:

Градуировочные смеси можно приобрести по адресу: 109033, г.Москва, ул.Самокатная 4б, ВНИИПБТ, сектор газовой хроматографии; т.(495) 362-44-95, ф. (495) 361-71-80, (497) 362-37-51, e-mail vniipt@com2.com.ru
Шелехова Тамара Михайловна

1.3.4. Дополнительное оборудование и материалы

- Микрошприц Hamilton на 10 мкл.
- Лайнеры, рекомендованные заводом изготовителем для анализа водки (приведены лайнеры u1076 для модификации испарителя 4.4).

Наименование, общий вид, наполнение при поставке	Назначение
<p>Лайнер 6.236.061</p>  <p>18 мм</p> <p>наполнение – стекловолокно</p>	<ul style="list-style-type: none"> • ввод пробы в капиллярную колонку. • рекомендуется для анализа ССЖ и других жидких проб образующих большой объем газа при испарении. • для ручного и автоматического ввода (только модификации ДАЖ-2М с иглой 50мм).
<p>Лайнер 6.236.078</p>  <p>12.5 мм</p> <p>наполнение – стекловолокно</p>	<ul style="list-style-type: none"> • ввод пробы в капиллярную колонку. • рекомендуется для анализа ССЖ и других жидких проб образующих большой объем газа при испарении. • только для автоматического ввода (модификация ДАЖ-2М с иглой 43мм, выпускается с июня 2004 г.)

- Прочие оборудование и материалы согласно п.4.2 ГОСТ 51698.

2. Требования безопасности

2.1. Исследования водки и спирта этилового на определение содержание токсичных микропримесей проводят в условиях химической лаборатории, оснащенной вытяжной вентиляцией. Помещение, в котором проводят хроматографический анализ должно быть отделено от помещений, в которых проводят подготовку пробы к анализу, во избежание перекрестных загрязнений пробы целевыми компонентами.

2.2. Все работы по подготовке и анализу пробы должны проводиться в защитных перчатках и халате.

2.3. При выполнении измерений с использованием газохроматографического оборудования следует соблюдать правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019 и инструкциями по эксплуатации приборов.

2.4. При работе с чистыми веществами и растворителями следует выполнять требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005.

3 Подготовка к работе

Перед проведением анализов необходимо ознакомиться с руководствами по эксплуатации на хроматограф и ПО UniChrom. Монтаж электрических и газовых соединений осуществляют в соответствии с требованиями и рекомендациями технического описания и инструкции по эксплуатации на хроматограф "Кристалл-2000М" или "Кристалл-5000" (часть 2 Использование по назначению, раздел 3 Установка хроматографа).

3.1. Подготовка хроматографических колонок

3.1.1. Установка хроматографической колонки в хроматограф

Порядок установки капиллярной колонки в хроматограф описан в разделе Операции с капиллярными колонками (раздел 4.2 части 2 РЭ хроматографа "Кристалл 5000" или раздел 4.3 части 2 РЭ хроматографа "Кристалл 2000М").

Срез конца колонки в детекторе должен быть ровным, уровень колонки должен быть на 0,5 – 1 мм ниже сопла (уровня упора) колонки в детекторе. Задание параметров капиллярной колонки описано в разделе 4.4.

3.1.2. Кондиционирование хроматографических колонок

Перед кондиционированием колонку устанавливают в термостат, не подключая к детектору.

Внимание !

Ни в коем случае не применяйте высокотемпературное кондиционирование колонки при сомнении в качестве газа-носителя азота.

При использовании фильтра 10.ОК (исполнение 2, очистка газа-носителя от кислорода) перед кондиционированием колонки убедитесь в том, что реактор фильтра 10.ОК не насыщен и обеспечивает эффективную очистку. При сомнении, регенерируйте предварительно реактор в соответствии с РЭ на Фильтр 10.ОК.

Перед проведением кондиционирования колонки необходимо тщательно отдувать газовые линии от кислорода. Для продувки газовых линий после регенерации фильтров или после установки хроматографа на рабочем месте см. раздел 9.2.5 Регенерация фильтров. Для удаления остаточного кислорода из газовых линий и фильтров используют рабочий режим хроматографа, но температуру колонки задают менее 25 - 30 °С. В этом режиме прибор выдерживают не менее 30 минут.

Примечание :

При "мягком" кондиционировании колонку можно не отсоединять от детектора.

Условия кондиционирования: 8 часов для новой колонки, 2-4 часа для работающей колонки, в зависимости от загрязненности.

Давление газа на входе в колонку, кПа 100

Сброс пробы, мл/мин 40

Температура испарителя, °С 160

Температура детектора, °С 200

Максимальная температура колонки – 220 °С.

По окончании кондиционирования колонку подсоединяют к детектору и проверяют стабильность базовой линии при рабочей температуре колонки, а также в холостом анализе. Холостой анализ проводят в рабочем режиме (см. п. 4.5.1) нажимая кнопку СТАРТ без ввода пробы. На хроматограмме холостого анализа не должны присутствовать ложные пики в области элюирования анализируемых компонентов, дрейф нулевой линии при программировании температуры допускается после элюирования изоамилового спирта.

Примечание:

Если после кондиционирования колонки не удастся получить стабильную базовую линию в холостом анализе, следует искать источник загрязнений в других местах. Более подробно возможные источники загрязнений и способы их очистки описаны в разделе 9.3.5.

3.2. Подготовка вспомогательного оборудования и материалов

Стекланную посуду моют средством для мытья посуды, промывают водопроводной водой, ополаскивают дистиллированной водой и сушат при температуре 150-200 °С. Микрошприцы промывают этанолом и сушат в токе инертного газа. Подробная информация по работе с микрошприцами приведена в разделе 4.5 части 2 руководства по эксплуатации хроматографа.

3.3. Приготовление градуировочных смесей для анализа спирта и водок

Рекомендуется использовать готовые градуировочные смеси определяемых веществ. При отсутствии готовых аттестованных градуировочных смесей определяемых веществ в спирте и водках смеси готовят согласно п.4.3.4. ГОСТ 51698.

Примечание:

При отсутствии готовых аттестованных градуировочных смесей определяемых веществ в спирте и водках, их готовят из веществ массовой долей основного вещества не менее 98% и ректифицированного спирта либо вводно-спиртового раствора объемной долей этилового ректифицированного спирта 40%, используемых в качестве растворителей.

Градуировочные смеси готовят в вытяжном шкафу. Градуировочные смеси хранят в холодильнике в герметично закрытой посуде. Срок хранения 6 месяцев. Перед использованием небольшую часть градуировочного раствора (1 - 1,5мл) каждой концентрации рекомендуется помещать в чистую сухую виалу, герметично закрывать и перед проведением измерений выдерживать при комнатной температуре не менее 1 часа. После проведения градуировки оставшийся раствор не используют.

3.4. Отбор проб и подготовка образцов

Отбор проб для анализа водки проводят в соответствии с ГОСТ 5363-93, отбор проб для анализа спирта по ГОСТ 5964-93.

Образцы водки и спирта готовят в соответствии с п.3.2 и п.3.3. ГОСТ Р 51698-2000.

Общие рекомендации:

- Посуда для отбора проб должна быть тщательно промыта и высушена (см. п. 3.2)
- В емкости для отбора пробы, а также в виале перед анализом проба должна занимать не менее $\frac{3}{4}$ частей общего объема сосуда, это необходимо для получения правильного результата по легколетучим компонентам.
- Сильно загрязнённые образцы, содержащие сахар, экстракты трав, другие нелетучие примеси, рекомендуется предварительно подвергать перегонке.

4. Подготовка хроматографа. Запуск программы UniChrom

4.1. Включение хроматографа

Включают компьютер, затем включают хроматограф и сопряженные с ним устройства.

Включают генератор водорода и компрессор.

Подают питание газа-носителя в хроматограф. Для этого открывают вентиль баллона с газом носителем (против часовой стрелки). Поворотом вентиля редуктора по часовой стрелке устанавливают давление газа-носителя в диапазоне 0,4 – 0,44 МПа.

При первом включении проводят настройку подключения прибора и создают рабочий проект. Настройку проводят с помощью мастера создания нового соединения, более подробно информация приведена в Руководстве пользователя UniChrom.

Обычно эти действия выполняют при пуско-наладке или первичной настройке оборудования под задачу.

Примечание:

• При выборе рабочих детекторов следует выбрать только один рабочий детектор (ПИД). Если в Вашем приборе реализованы другие методики, для них удобнее создать новое соединение и отдельный рабочий проект.

4.2. Задание режима анализа хроматографа

4.2.1. Условия хроматографического анализа

Условия хроматографического анализа для спиртов и водок отличаются величиной расхода регулятора сброса пробы.

4.2.1.1 Рекомендуемый режим хроматографирования.

Продолжительность анализа: 20 мин

Детектор, °С: 200

Испаритель, °С: 160

Колонка, °С: первая изотерма 77*

Время первой изотермы: 7 мин **

Скорость программирования: 10 °С / мин

Колонка, °С: вторая изотерма 180 °С

Давление газа-носителя на входе в колонку, кПа: 72

Расход газа-носителя на сбросе пробы, мл/мин: 40 ***

Деление потока: 1:20

Газ 3 (поддув) , мл/мин: 20

Воздух, мл/мин: 200

Водород, мл/мин: 20

Примечание:

* - При недостаточном разделении этилацетата и метанола (сказывается длительная работа колонки) можно понизить начальную температуру колонки до 75 °С.

** - Программирование начинается после начала выхода пика этанола.

*** - При подборе режима следует обратить внимание на степень разделения 2-пропанола и этанола. При неполном их разделении следует увеличить значение расхода газа-носителя на сбросе пробы. Напротив, при достаточном разделении можно уменьшить значение расхода газа-носителя на сбросе пробы.

Примеры режимов хроматографа приведены ниже на рисунках 1а и 1б.

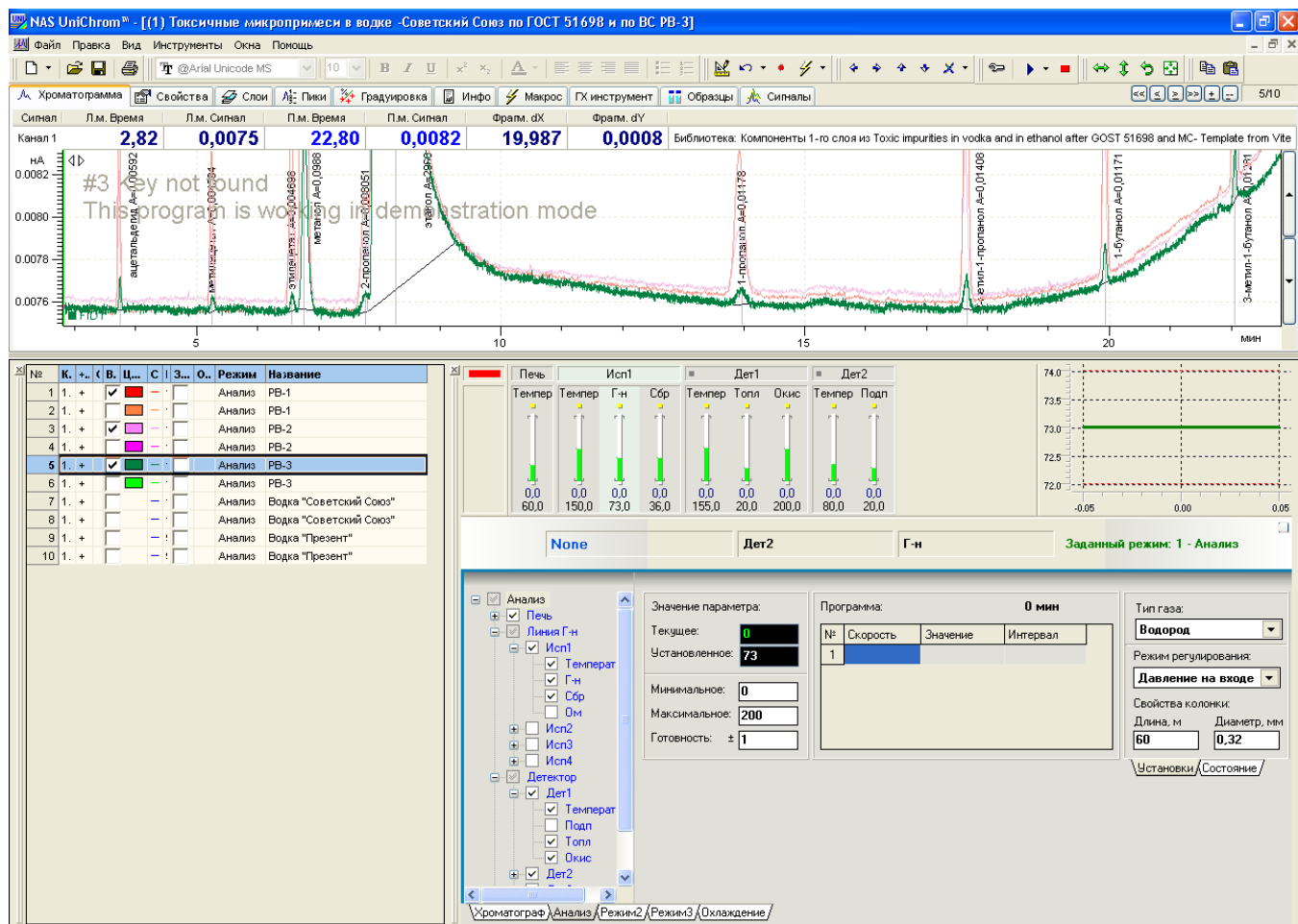


Рис. 1а. Настройки режимов работы газового хроматографа. Газ-носитель в капиллярную колонку.

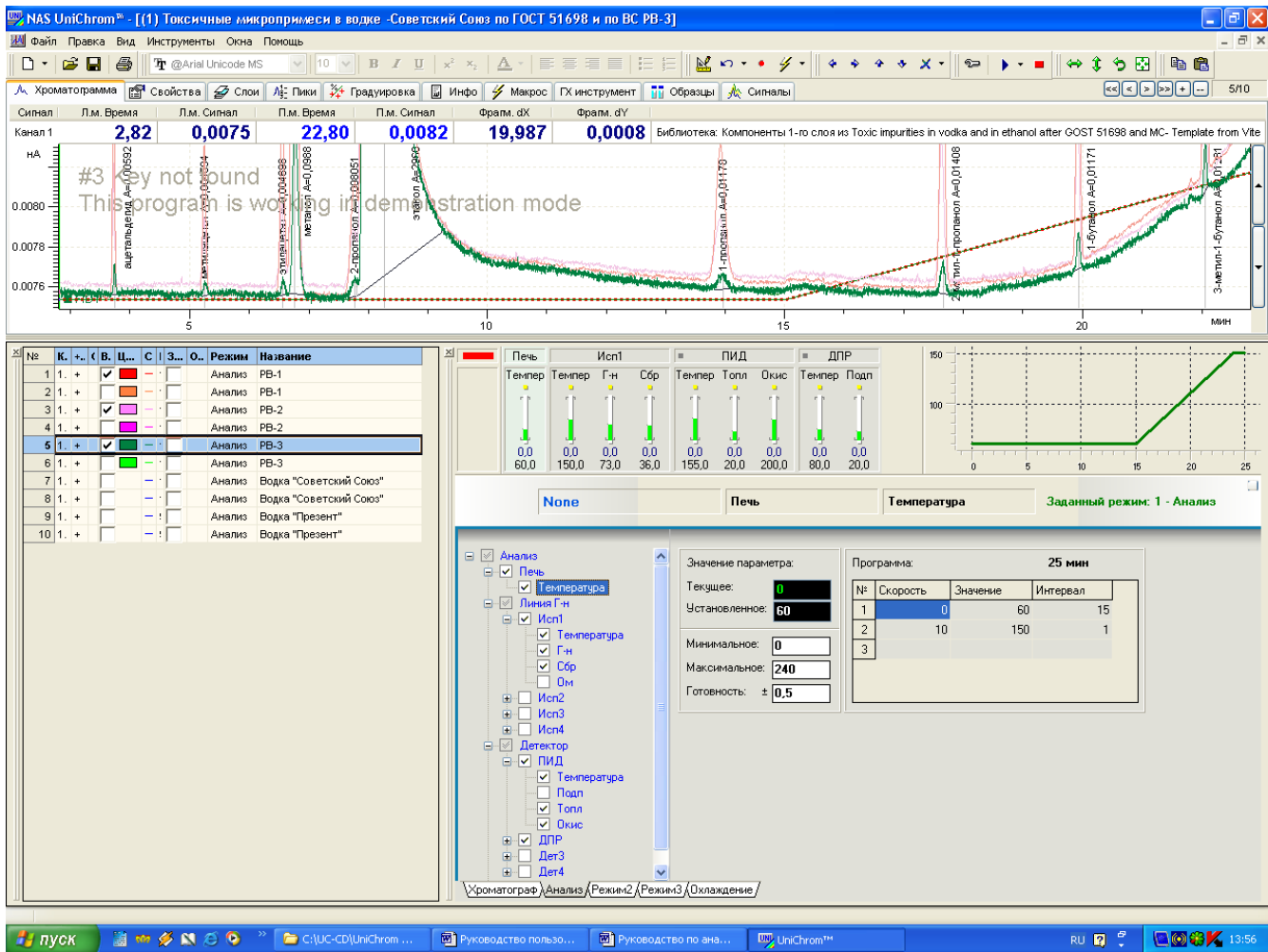


Рис. 16. Настройки режимов работы газового хроматографа. Температурная программа термостата колонок.

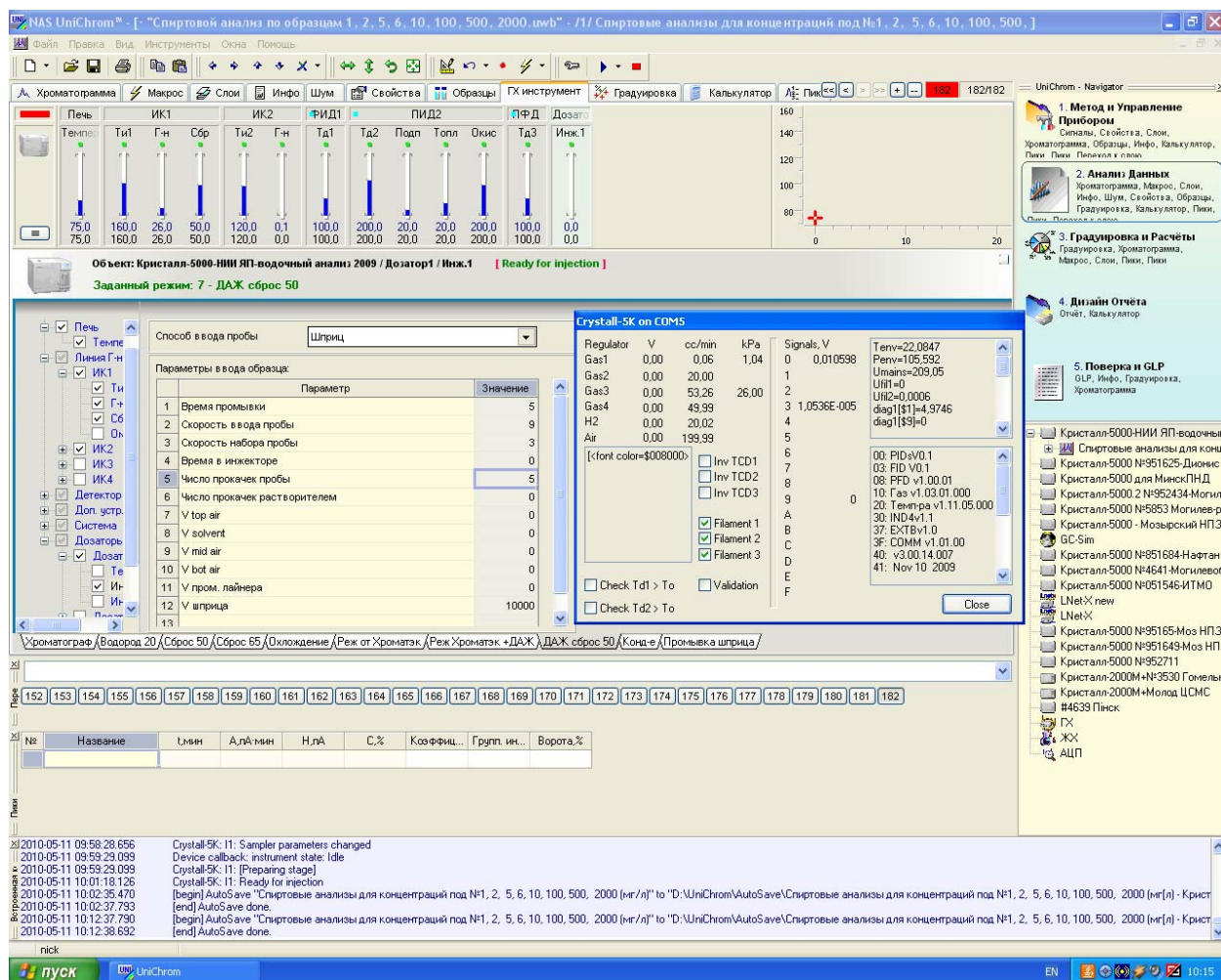


Рис. 1в. Настройки режимов работы дозатора автоматического жидкостного (ДАЖ) и окно диагностики технологических параметров газового хроматографа.

5. Градуировка хроматографа

Градуировка (переградуировка) проводится не реже одного раза в две недели, а также после операций смены колонки, лайнера, промывки детектора и т.п. Градуировочный график строят по трем точкам (уровням концентраций). Каждый раствор вводят дважды в испаритель.

При подготовке прибора к работе выполняют следующие действия:

- ◀ Включают хроматограф (раздел 4.1) и запускают шаблон проведения анализа по ГОСТ 51698, например, в виде имеющегося в свободном доступе на сайте www.unichrom.com файл *Template_for_VC_in_Alcohol_Drinks_Ethanol_as_IS_rus.uwb.*
- ◀ После выхода хроматографа на этап "Готовность" приступают к выполнению измерений.

5.1. Ввод пробы и запись первой хроматограммы

В первую очередь проводят измерения градуировочных растворов с минимальной концентрацией компонентов.

5.1.1. Техника ввода пробы микрошприцем

- ◀ При отборе пробы шприц промывают пробой не менее 10 раз. Поршнем шприца прокачивают медленно (не допускать появления пузырьков) до уровня 5-7мкл.

- ◀ В шприц отбирают 2-3 мкл анализируемой пробы (без пузырьков), шприц вынимают из виалы и устанавливают необходимый объем (1 мкл).
- ◀ Не более чем за 5 секунд до ввода пробы убирают выдавленную каплю фильтровальной бумагой.
- ◀ Для лучшего результата СКО желательно поддерживать одинаковые временные интервалы между выходом хроматографа на этап "Готовность", отбором пробы и вводом пробы в испаритель.
- ◀ При вводе пробы шприц располагают одинаково, например, делениями к себе.
- ◀ Аккуратно прокалывают мембрану испарителя. Ввод иглы в испаритель, опускание поршня шприца и вывод иглы шприца из испарителя проводят достаточно быстро, конец иглы выводят через мембрану не спеша.

5.1.2 Запись хроматограммы

- ◀ При выходе на этап "Готовность". В соответствии с п.5.1.1 вводят пробу в испаритель, одновременно нажимают кнопку СТАРТ (старт/стоп) на панели хроматографа.
- ◀ В закладке **Слои** в столбце **Название** вписывают шифр/номер пробы и комментарии.

6. Построение градуировок

Для построения градуировок выполняют измерения трех аттестованных водно-спиртовых смесей.

Например ГСО государственного научного учреждения «Всероссийский научно-исследовательский институт пищевой биотехнологии» (ГНУ «ВНИИПБТ», г.Москва).

Измерения каждой смеси выполняют не менее 2 раз.

Ниже приведен пример реализации градуировки.

Хроматограф HP 6890N

Дозатор автоматический AutoSampler 7683

Капиллярная колонка Rtx-Wax 60 m 0,53mm 1,0 mcm

Газ-носитель – азот

Объем вводимой пробы 1,0 мкл

Давление на входе в колонку - 100 кПА,

Деление потока на входе в колонку 1:10

Температура испарителя 160 С

Режим программирования температуры термостата колонки 60 С - 6 min,

со скоростью 12 С/мин до 132 С , затем со скоростью 25 С/мин до 180 С и конечная изотерма 180 С 2 min

Температура детектора 200 С

Поток воздуха в ПИД 300 мл/мин

Поток водорода в ПИД 30 мл/мин

Поддув в ПИД (make up) 29 мл/мин

6.1. Построение относительных градуировок

Для построения градуировочных зависимостей концентрации испытуемых компонентов относительно концентрации этанола в каждом слое (хроматограмме) в закладке **Пики** интересующие компоненты с известной концентрацией в соответствии с паспортом на ГСО назначаем градуировочными. Компонент **этанол** тоже назначаем, как точку градуировки. Массовую концентрацию этилового спирта (100%) устанавливаем равной 789300 мг/л (в пересчете на безводный спирт). Такую процедуру выполняем для всех испытуемых компонентов во всех измеренных хроматограммах аттестованных смесей.

На рис. 2а и 2б представлены типовые паспорта на ГСО 8404-2003 на стандартные образцы состава растворов токсичных микропримесей в этиловом спирте (комплект РС) и ГСО 8405-2003 на

стандартные образцы состава растворов токсичных микропримесей в водно-спиртовой смеси (комплект РВ) от ГНУ «ВНИИПБТ», г.Москва.



1 ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ГСО

НАИМЕНОВАНИЕ ГСО: стандартные образцы состава растворов токсичных микропримесей в этиловом спирте (комплект РС).

ВЫПУСКАЕТСЯ в соответствии с сертификатом об утверждении типа № 2754, действительным до 22 июля 2008г.

НАЗНАЧЕНИЕ ГСО: Градуировка газовых хроматографов и фотозлектроколориметров при определении содержания токсичных микропримесей в спирте этиловом; проверка газовых хроматографов, контроль погрешности методик выполнения измерений содержания токсичных микропримесей в спирте этиловом; аттестация методик выполнения измерений.

РАЗРАБОТЧИКИ ГСО: Государственное научное учреждение "Всероссийский научно-исследовательский институт пищевой биотехнологии" (ГНУ "ВНИИПБТ"), Федеральное государственное унитарное предприятие "Уральский научно-исследовательский институт метрологии" (ФГУП "УНИИМ").

ИЗГОТОВИТЕЛЬ ГСО: ГНУ "ВНИИПБТ".

2 МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГСО партии № 12

2.1 Аттестованные значения СО

Аттестованная характеристика СО	Обозначение единицы физической величины	РС-1	РС-2	РС-3	Относительная погрешность аттестованного значения при P=0.95
Массовая концентрация уксусного альдегида (ацетальдегида)	мг/дм ³	8,40 <i>8.750</i>	4,35 <i>4.531</i>	1,12 <i>1.167</i>	± 5,0 %
Массовая концентрация метилового эфира уксусной кислоты (метилацетата)	мг/дм ³	9,06 <i>9.438</i>	4,53 <i>4.719</i>	0,91 <i>0.948</i>	± 5,0 %
Массовая концентрация этилового эфира уксусной кислоты (этилацетата)	мг/дм ³	8,83 <i>9.198</i>	4,41 <i>4.594</i>	0,88 <i>0.917</i>	± 5,0 %
Объемная доля метилового спирта (метанола)	%	0,0104 <i>85.885</i>	0,0058 <i>47.896</i>	0,0019 <i>15.688</i>	± 5,0 %
Массовая концентрация изопропилового спирта (2-пропанола)	мг/дм ³	8,66 <i>9.021</i>	4,74 <i>4.938</i>	1,60 <i>1.667</i>	± 5,0 %
Массовая концентрация пропилового спирта (1-пропанола)	мг/дм ³	7,88 <i>8.208</i>	3,94 <i>4.104</i>	0,79 <i>0.823</i>	± 5,0 %
Массовая концентрация изобутилового спирта (2-метил-1-пропанол)	мг/дм ³	7,86 <i>8.188</i>	3,93 <i>4.094</i>	0,79 <i>0.823</i>	± 5,0 %
Массовая концентрация бутилового спирта (1-бутанол)	мг/дм ³	7,94 <i>8.271</i>	3,97 <i>4.135</i>	0,79 <i>0.823</i>	± 5,0 %
Массовая концентрация изоамилового спирта (3-метил-1-бутанола)	мг/дм ³	7,94 <i>8.271</i>	3,97 <i>4.135</i>	0,79 <i>0.823</i>	± 5,0 %

Срок годности экземпляра ГСО: 1 год. Экземпляр СО после вскрытия первоначальной упаковки хранят не более 6 месяцев.

Примечание: Курсивом приведены значения массовой концентрации в пересчете на безводный спирт.

3 ТЕХНИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ. Материал ГСО комплекта РС представляет собой спирт этиловый ректифицированный из пищевого сырья по ГОСТ Р 51652-2000 с внесенными добавками токсичных микропримесей. Материал ГСО расфасован по (15,0 ± 0,5) см³ в пенициллиновые флаконы вместимостью 20 см³, закрытые полиэтиленовыми крышками, которые герметично покрыты слоем парафина.

Объемная доля этилового спирта составляет 96%.

4 ПОРЯДОК ПРИМЕНЕНИЯ. ГСО применяют в соответствии с ГОСТ Р 51698-2000, ГОСТ 5363-93, ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002, МИ 2651-2001, МИ 2336-2002 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.

Массовая концентрация этилового спирта (100%) равна 789300 мг/л (в пересчете на безводный

7 СВИДЕТЕЛЬСТВО О ПРИЕМКЕ

Дата выпуска ГСО партии № 12 02.10.2006 *спирт).*

Контролер

Т.М. Шелехова
Т.М. Шелехова

8 УСЛОВИЯ ТРАНСПОРТИРОВАНИЯ И ХРАНЕНИЯ. ГСО следует хранить в холодильнике при температуре от 4 °С до 10 °С. ГСО можно перевозить всеми видами транспорта. В качестве транспортной тары должны быть использованы коробки из картона или пенопласта. Упаковка с ГСО не должна подвергаться резким ударам, воздействию атмосферных осадков и агрессивных химических веществ.

9 ГАРАНТИЙНЫЕ ОБЯЗАТЕЛЬСТВА. Изготовитель гарантирует стабильность аттестованных значений в течение срока годности экземпляра ГСО при соблюдении условий хранения, транспортирования и порядка применения.

10 ПРИЛОЖЕНИЕ. Инструкция по применению ГСО.

Директор ГНУ "ВНИИПБТ"



В.А. Поляков

В.А. Поляков

Рис. 2а. Типовой паспорт ГСО 8404-2003 на стандартные образцы состава растворов токсичных микропримесей в этиловом спирте (комплект РС) от ГНУ «ВНИИПБТ», г.Москва.



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, действительным до 22 июля 2008г.

НАЗНАЧЕНИЕ ГСО: Градуировка газовых хроматографов и фотоэлектроколориметров 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: Государственное научное учреждение "Всероссийский научно-исследовательский институт пищевой биотехнологии" (ГНУ "ВНИИПБТ"), Федеральное государственное унитарное предприятие "Уральский научно-исследовательский институт метрологии" (ФГУП "УНИИМ").

ИЗГОТОВИТЕЛЬ ГСО: ГНУ "ВНИИПБТ".

2 МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГСО партии № 13

2.1 Аттестованные значения СО

Аттестованная характеристика СО	Обозначение единицы физической величины	РВ-1	РВ-2	РВ-3	Относительная погрешность аттестованного значения при P=0,95
Массовая концентрация уксусного альдегида (ацетальдегида)	мг/дм ³	8,58 <i>21.45</i>	4,28 <i>10.7</i>	1,15 <i>2.875</i>	± 5,0 %
Массовая концентрация метилового эфира уксусной кислоты (метилацетата)	мг/дм ³	9,06 <i>22.65</i>	4,53 <i>11.325</i>	0,91 <i>2.275</i>	± 5,0 %
Массовая концентрация этилового эфира уксусной кислоты (этилацетата)	мг/дм ³	8,83 <i>22.08</i>	4,41 <i>11.025</i>	0,88 <i>2.2</i>	± 5,0 %
Объемная доля метилового спирта (метанола)	%	0,0102 <i>220.16</i>	0,0053 <i>105.05</i>	0,0014 <i>27.748</i>	± 5,0 %
Массовая концентрация изопропилового спирта (2-пропанола)	мг/дм ³	8,25 <i>20.625</i>	4,27 <i>10.675</i>	1,15 <i>2.875</i>	± 5,0 %
Массовая концентрация пропилового спирта (1-пропанола)	мг/дм ³	7,88 <i>19.70</i>	3,94 <i>9.85</i>	0,79 <i>1.975</i>	± 5,0 %
Массовая концентрация изобутилового спирта (2-метил-1-пропанола)	мг/дм ³	7,86 <i>19.65</i>	3,93 <i>9.825</i>	0,79 <i>1.975</i>	± 5,0 %
Массовая концентрация бутилового спирта (1-бутанола)	мг/дм ³	7,94 <i>19.85</i>	3,97 <i>9.925</i>	0,79 <i>1.975</i>	± 5,0 %
Массовая концентрация изоамилового спирта (3-метил-1-бутанола)	мг/дм ³	7,94 <i>19.85</i>	3,97 <i>9.925</i>	0,79 <i>1.975</i>	± 5,0 %

Срок годности экземпляра ГСО: 1 год. Экземпляр СО после вскрытия первоначальной упаковки хранят не более 6 месяцев.

Примечание: Курсивом приведены значения массовой концентрации в пересчете на безводный спирт

3 ТЕХНИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ. Материал ГСО комплекта РВ представляет собой водно-спиртовую смесь объемной долей этилового спирта 40 %, приготовленную из спирта этилового ректифицированного из пищевого сырья по ГОСТ Р 51652-2000 и дистиллированной воды с внесенными добавками токсичных микропримесей. Материал ГСО расфасован по (15,0 ± 0,5) см³ в пенициллиновые флаконы вместимостью 20 см³, закрытые полиэтиленовыми крышками, которые герметично покрыты слоем парафина. *Объемная доля этилового спирта составляет 40%.*

4 ПОРЯДОК ПРИМЕНЕНИЯ. ГСО применяют в соответствии с ГОСТ Р 51698-2000, ГОСТ 5363-93, ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002, МИ 2651-2001, МИ 2336-2002 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. *Массовая концентрация этилового спирта (100%) павна 789300 мг/л (в пересчете на безводный спирт).*

6 КОМПЛЕКТ ПОСТАВКИ: комплект ГСО, паспорт ГСО.

7 СВИДЕТЕЛЬСТВО О ПРИЕМКЕ

Дата выпуска ГСО партии № 13 01.09.2006

Контролер

Т.М. Шелехова
Т.М. Шелехова

8 УСЛОВИЯ ТРАНСПОРТИРОВАНИЯ И ХРАНЕНИЯ. ГСО следует хранить в холодильнике при температуре от 4 °С до 10 °С. ГСО можно перевозить всеми видами транспорта. В качестве транспортной тары должны быть использованы коробки из картона или пенопласта. Упаковка с ГСО не должна подвергаться резким ударам, воздействию атмосферных осадков и агрессивных химических веществ.

9 ГАРАНТИЙНЫЕ ОБЯЗАТЕЛЬСТВА. Изготовитель гарантирует стабильность аттестованных значений в течение срока годности экземпляра ГСО при соблюдении условий хранения, транспортирования и порядка применения.

10 ПРИЛОЖЕНИЕ. Инструкция по применению ГСО.

Директор ГНУ "ВНИИПБТ"



В.А. Поляков

08.11.06

Рис. 26. Типовой паспорт ГСО 8405-2003 на стандартные образцы состава растворов токсичных микропримесей в водно-спиртовой смеси (комплект (РВ) от ГНУ «ВНИИПБТ», г.Москва.

В паспорте ГСО 8404-2003 и ГСО 2405-2003 нигде не указана в явном виде массовая концентрация этилового спирта. Только в разделе «Технические данные» указывается, что «материал ГСО комплекта РС представляет собой спирт этиловый ректифицированный из пищевого сырья по ГОСТ Р 51652-2000 с внесенными добавками токсичных микропримесей» и «материал ГСО комплекта РВ представляет собой водно-спиртовую смесь объемной долей этилового спирта 40%, приготовленную из спирта этилового ректифицированного из пищевого сырья по ГОСТ Р 51652-2000 и дистиллированной воды с внесенными добавками токсичных микропримесей».

В самом ГОСТ 51698 в разделе «Обработка результатов измерений» указывается, что содержание всех исследуемых токсичных микропримесей выражают в пересчете на безводный спирт.

Для наглядности и простоты понимания как градуировки хроматографа, так и последующей обработки результатов измерений пересчитывают и записывают паспортные данные всех исследуемых токсичных микропримесей в мг на 1 дм³ безводного спирта.

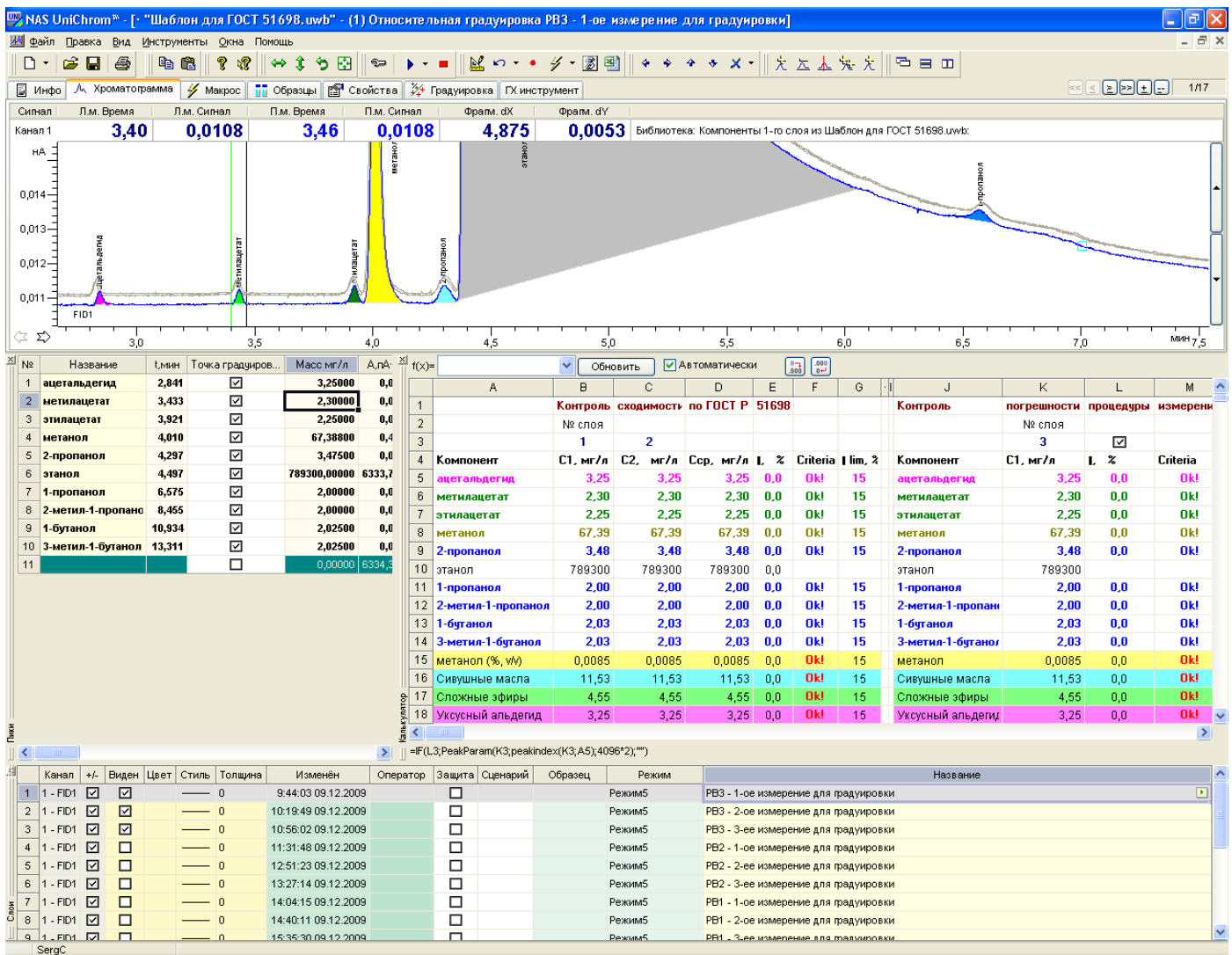


Рис.3а. Настройка окна для визуального сравнения сходимости трех измерений одной концентрации градуировочной смеси РВ-3.

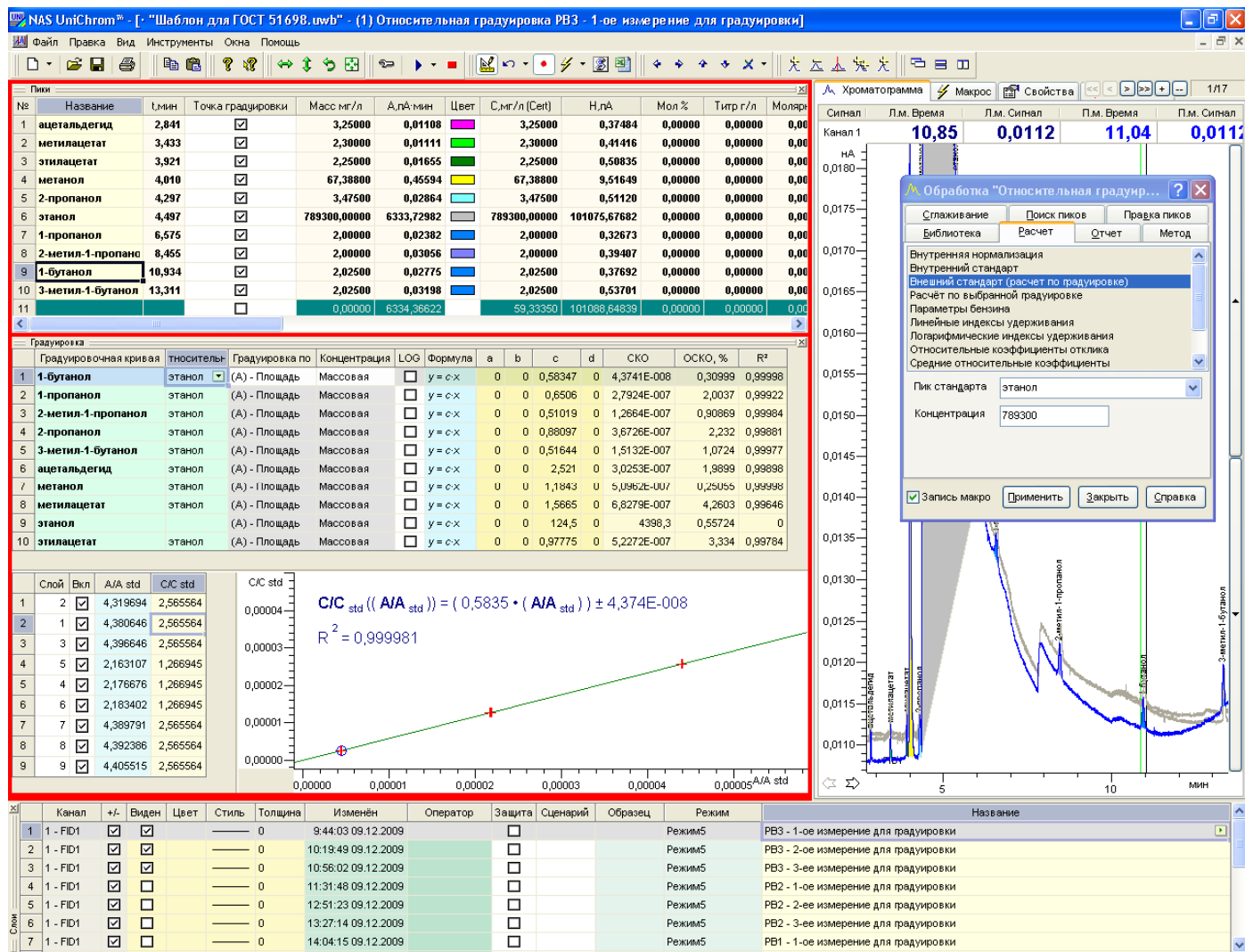


Рис.3б-а. Представленная настройка окна позволяет обзорно видеть характеристики построенных градуировок по всем исследуемым компонентам.

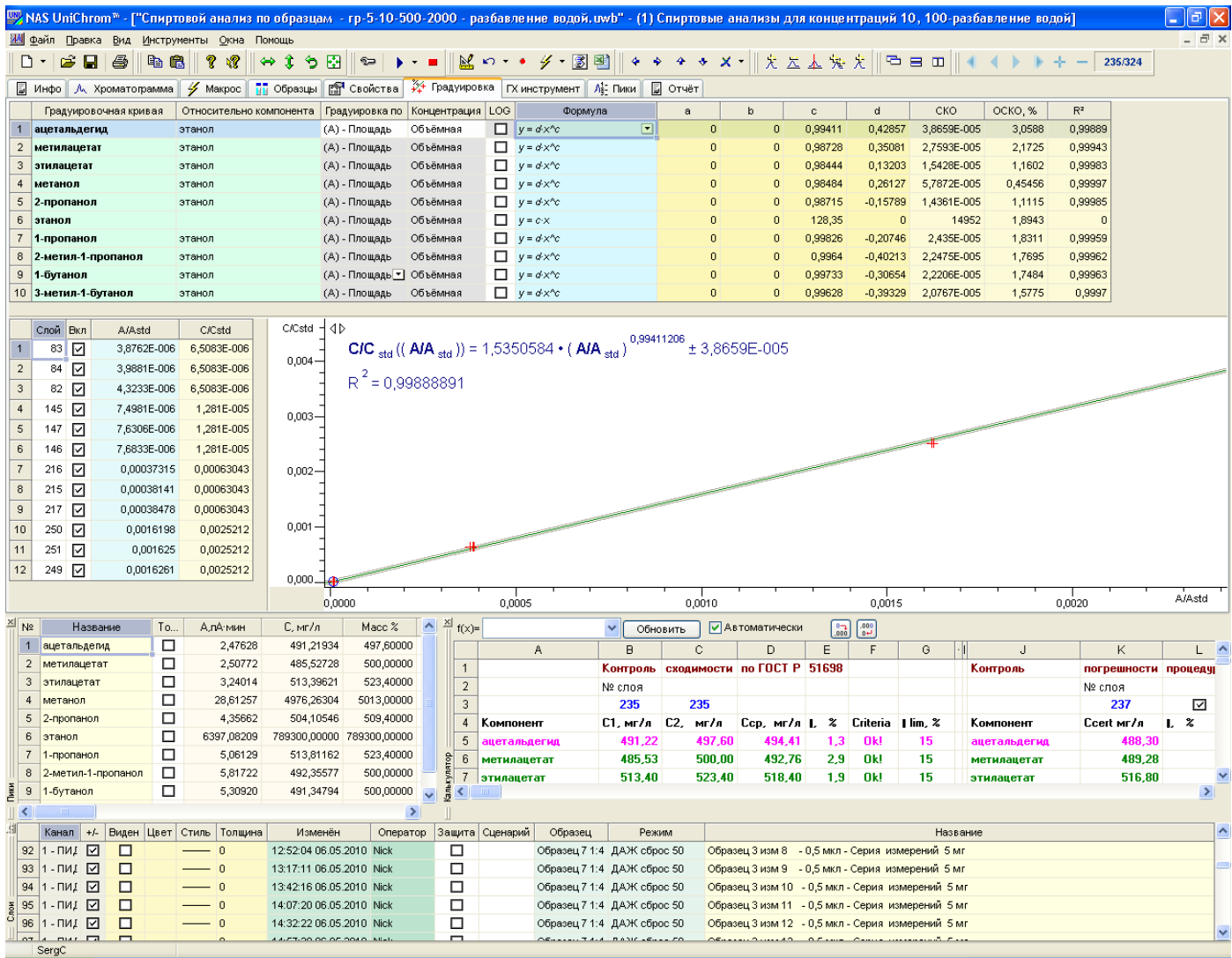


Рис.3б-б. Характеристики построенных градуировок, учитывающих нелинейности измерительного тракта прибора.

7. Расчет концентраций

7.1. Расчет концентраций по градуировке.

Расчет концентраций методом внутреннего стандарта выполняют в следующей последовательности.

На измеренной хроматограмме выполняют поиск и идентификацию всех испытуемых компонентов и этанола тоже.

Выбирают параметр отклика детектора тот, по которому была построена градуировочная зависимость, например, «По площади пика» и устанавливают концентрацию внутреннего стандарта. Так как итоговые данные по массовым концентрациям токсичных микропримесей требуются в размерности мг/л в пересчете на безводный спирт (Absolute Alcohol – AA), то значение массовой концентрации этилового спирта составляет 789300 мг/л..

The screenshot shows the NAS UniChrom software interface. The main window displays a table of detected components with their retention times, masses, and identification status. A dialog box titled "Обработка \"Относительная градуир...\"" is open, showing a list of normalization and calculation methods, with "Расчет по выбранной градуировке" selected. The background table lists various compounds like acetone, methyl acetate, ethanol, and butanol.

№	Название	t _{мин}	Т...	Масс мг/л	АлА _{мин}	Цвет
1	ацетальдегид	2,806		9,20751	0,02891	
2	метилацетат	3,405		4,54574	0,02297	
3	этилацетат	3,898		2,74190	0,02220	
4	метанол	3,989		40,44465	0,27036	
5	2-пропанол	4,287		5,80403	0,05216	
6	этанол	4,479		789300,00000	6250,88260	
7	1-пропанол	6,569		3,27645	0,03987	
8	2-метил-1-пропанол	8,466		3,28811	0,05102	
9	1-бутанол	10,959		3,60933	0,04897	
10	3-метил-1-бутанол	13,328		3,61244	0,05538	
11				789376,53016	6248,98139	

Рис. 4. Пример сценария обработки («Макроса») анализа испытуемой пробы.

8. Итоговый отчет

8.1. Получение итогового отчета встроенными средствами UniChrom

Получить итоговый отчет можно двумя путями. С помощью встроенных средств UniChrom и с помощью стандартных средств широко распространенных редакторов MS Word Excel.

Для получения итогового отчета первым способом в иконке **Обработка/Отчет** выбирают опцию **Встроенный**. Далее выбирают необходимые разделы отчета, выводимые на печать.

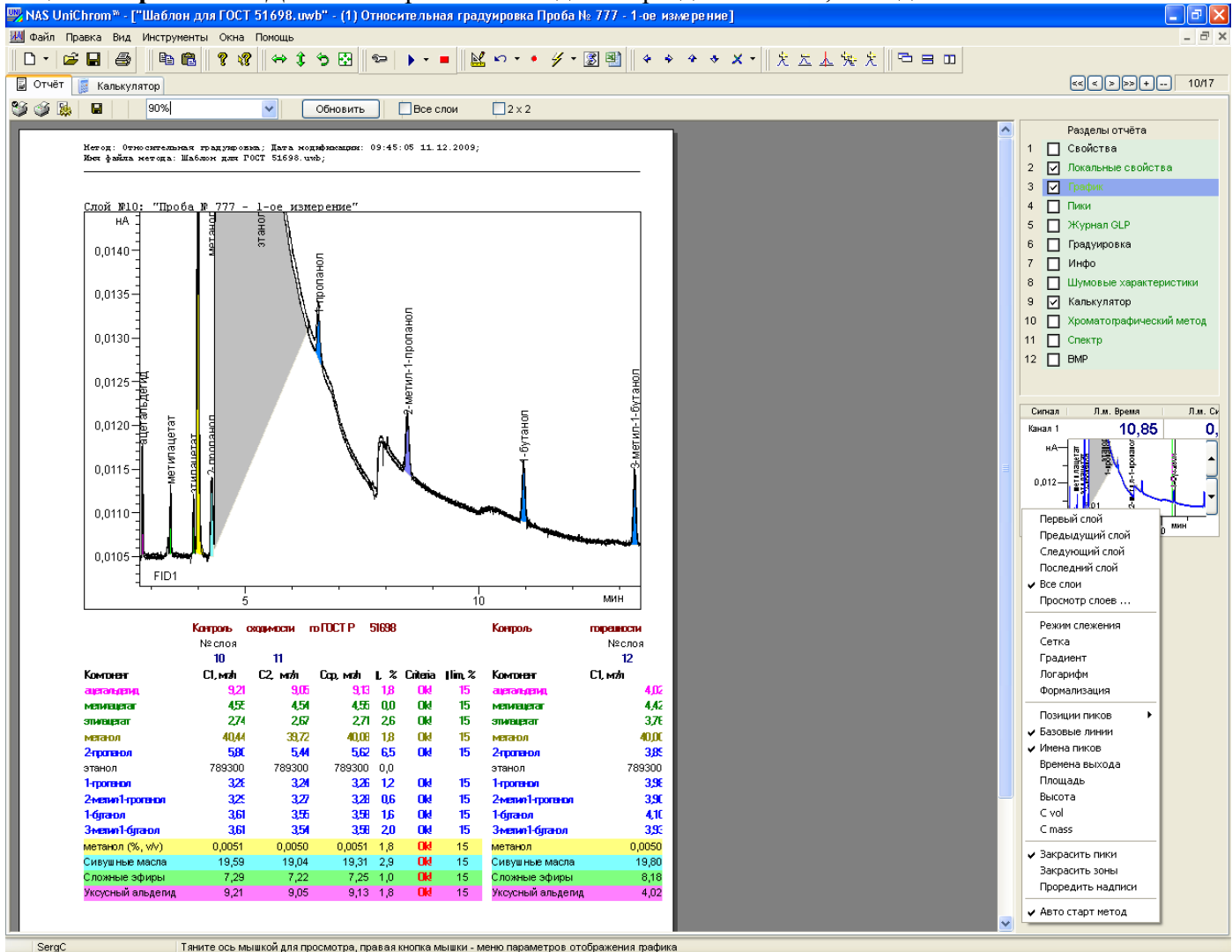


Рис. 5. Выбор разделов отчета, выводимых на печать.

Просмотреть полученный таким образом итоговый отчет можно обычным образом, в меню **Файл** выбрать раздел **Предварительный просмотр...**

8.2. Получение итогового отчета средствами MS Excel

Для получения итогового отчета внешними средствами в иконке **Обработка/Отчет** выбирают опцию **Внешний**. Далее выбирают заранее разработанный шаблон. Например, имеющийся в свободном доступе на сайте www.unichrom.com файл *Template_for_VC_in_Alcohol_Drinks_Ethanol_as_IS_rus.xls*

Все исходные данные из UniChrom по условиям выполнения измерений, полученные данные по измерениям градуировочных смесей и испытываемых образцов доступны и передаются посредством OLE Automation в таблицы MS Excel. Формирование необходимой структуры и расчет требуемых по НД величин осуществляется непосредственно в таблице средствами MS Excel.

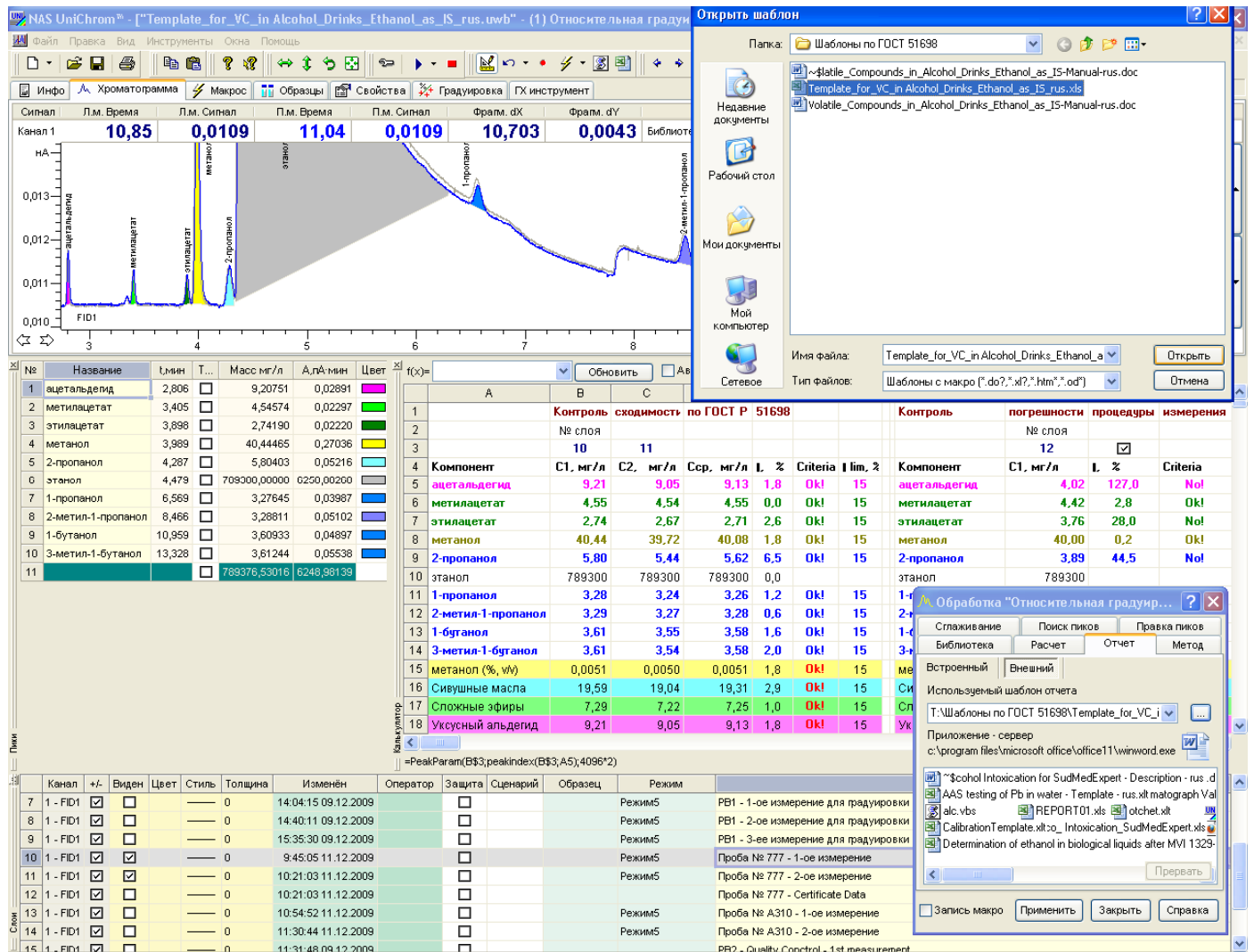


Рис.6. Формирование итогового отчета с помощью заранее разработанных шаблонов.

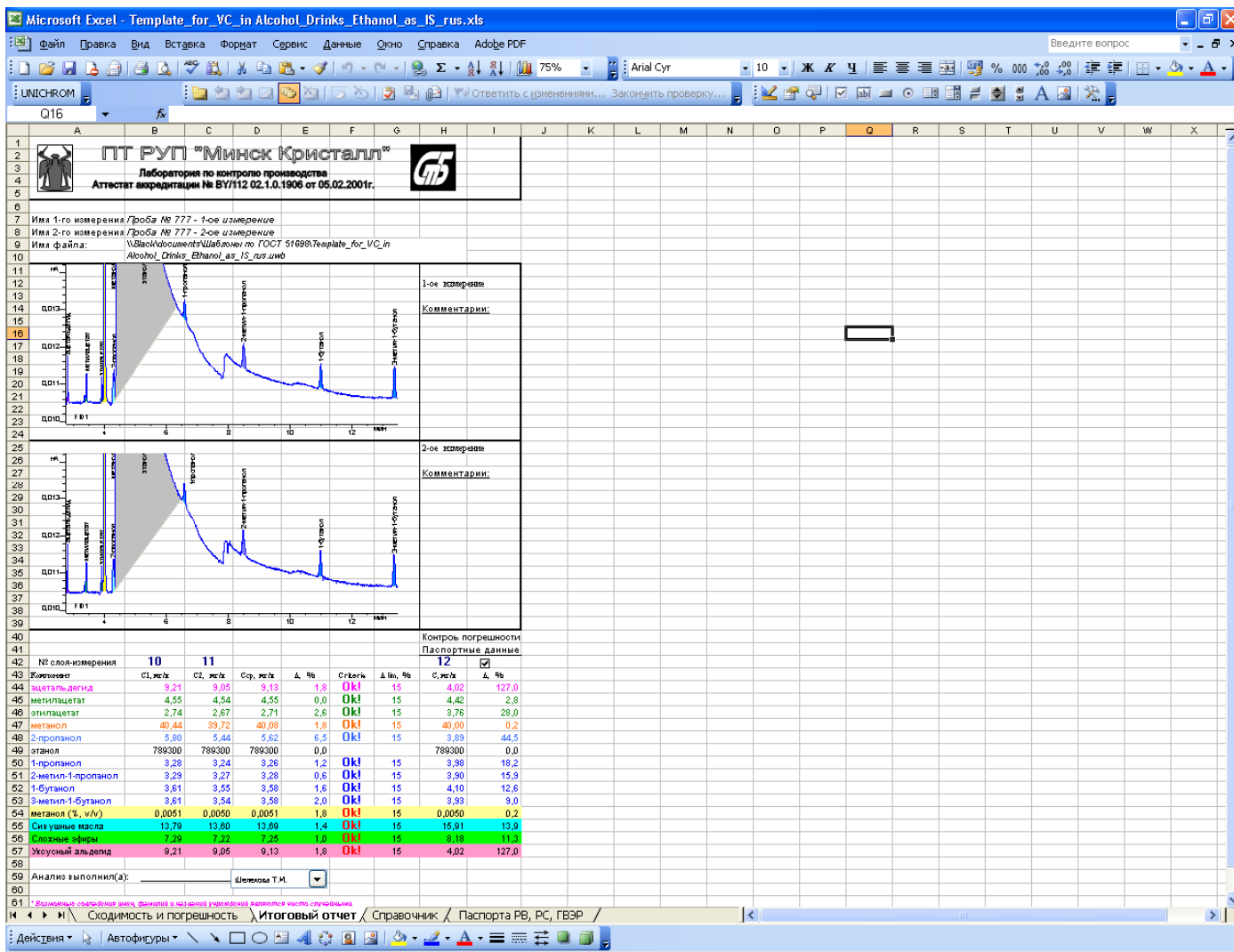


Рис.7. Экранная копия отчета итогового отчета с применением шаблона Template_for_VC_in Alcohol_Drinks_Ethanol_as_IS_rus.xls

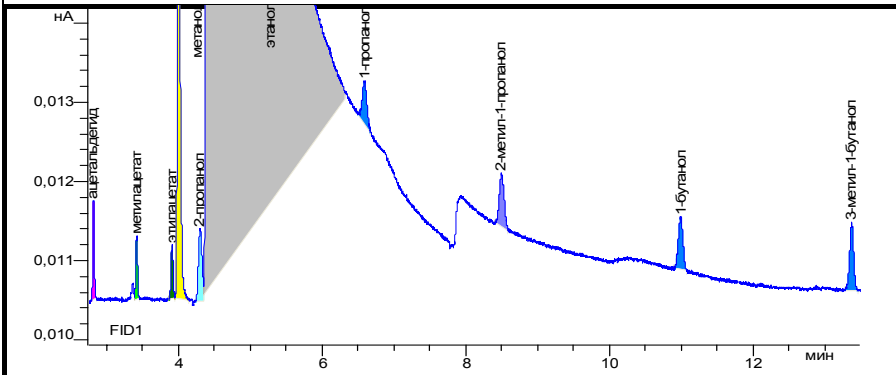


ПТ РУП "Минск Кристалл"

Лаборатория по контролю производства
Аттестат аккредитации № ВУ/112 02.1.0.1906 от 05.02.2001г.

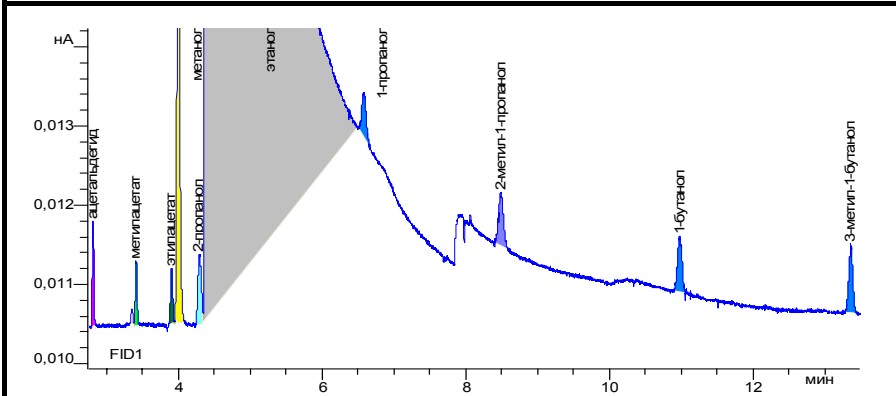


Имя 1-го измерения: *Проба № 777 - 1-ое измерение*
Имя 2-го измерения: *Проба № 777 - 2-ое измерение*
Имя файла: *\\Black\documents\Шаблоны по ГОСТ 51698\Template_for_VC_in Alcohol_Drinks_Ethanol_as_IS_rus.uwb*



1-ое измерение

Комментарии:



2-ое измерение

Комментарии:

Контроль погрешности
Паспортные данные

№ слоя-измерения	10		11		Criteria	Δ lim, %	12 <input checked="" type="checkbox"/>	
	C1, мг/л	C2, мг/л	Ср, мг/л	Δ, %			C, мг/л	Δ, %
ацетальдегид	9,21	9,05	9,13	1,8	Ok!	15	4,02	127,0
метилацетат	4,55	4,54	4,55	0,0	Ok!	15	4,42	2,8
этилацетат	2,74	2,67	2,71	2,6	Ok!	15	3,76	28,0
метанол	40,44	39,72	40,08	1,8	Ok!	15	40,00	0,2
2-пропанол	5,80	5,44	5,62	6,5	Ok!	15	3,89	44,5
этанол	789300	789300	789300	0,0			789300	0,0
1-пропанол	3,28	3,24	3,26	1,2	Ok!	15	3,98	18,2
2-метил-1-пропанол	3,29	3,27	3,28	0,6	Ok!	15	3,90	15,9
1-бутанол	3,61	3,55	3,58	1,6	Ok!	15	4,10	12,6
3-метил-1-бутанол	3,61	3,54	3,58	2,0	Ok!	15	3,93	9,0
метанол (% v/v)	0,0051	0,0050	0,0051	1,8	Ok!	15	0,0050	0,2
Сивушные масла	13,79	13,60	13,69	1,4	Ok!	15	15,91	13,9
Сложные эфиры	7,29	7,22	7,25	1,0	Ok!	15	8,18	11,3
Укусный альдегид	9,21	9,05	9,13	1,8	Ok!	15	4,02	127,0

Анализ выполнил(а): _____ Шелехова Т.М.

* Возможные совпадения имен, фамилий и названий учреждений являются чисто случайными.

Рис.8. Пример отчета для печати с применением шаблона
Template_for_VC_in_Alcohol_Drinks_Ethanol_as_IS_rus.xls

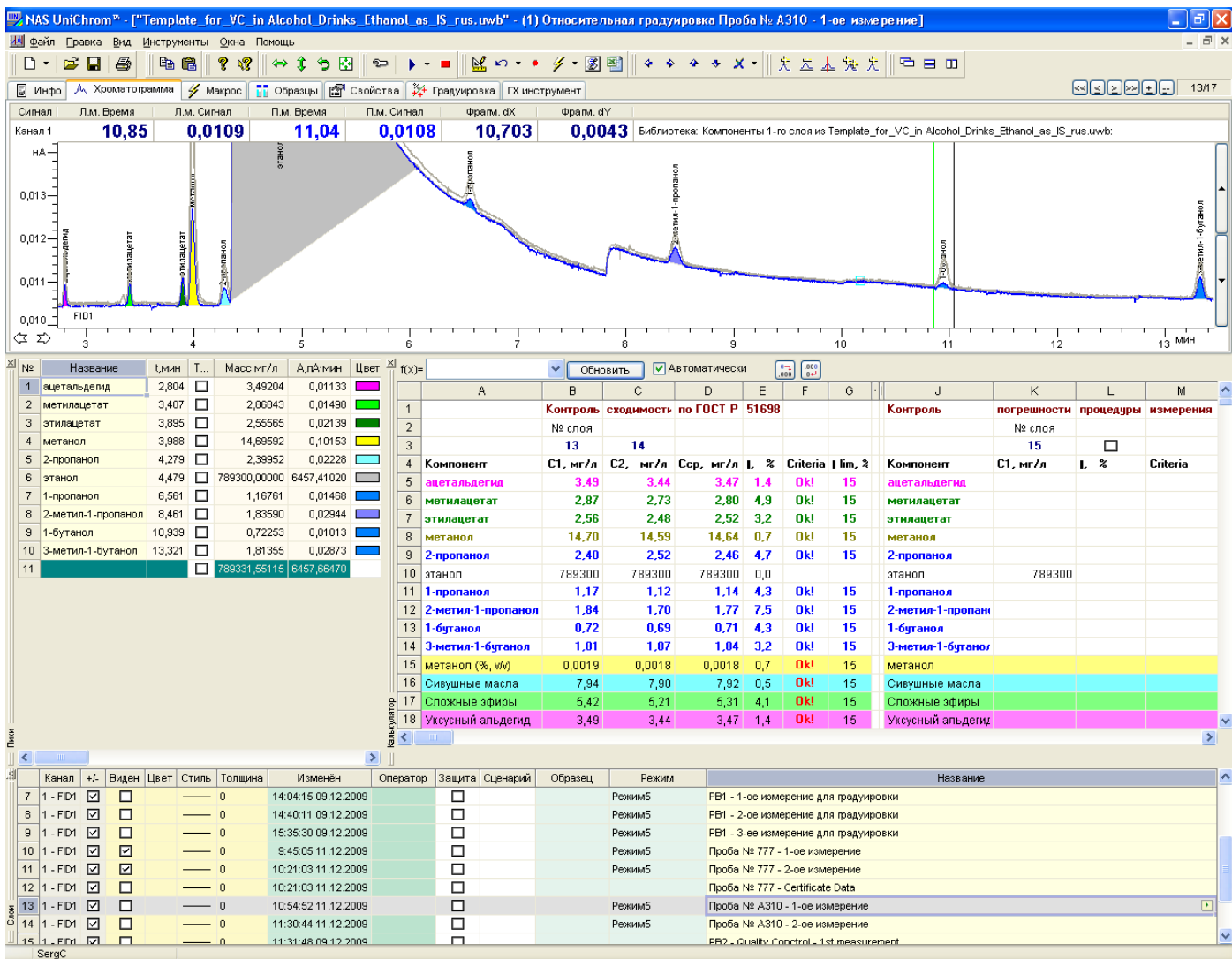


Рис.9. Пример анализа исследуемой пробы «А310». Контроль погрешности измерений не проводили и как следствие, в калькуляторе выключены функции контроля погрешности измерений. Присутствуют только результаты контроля сходимости.

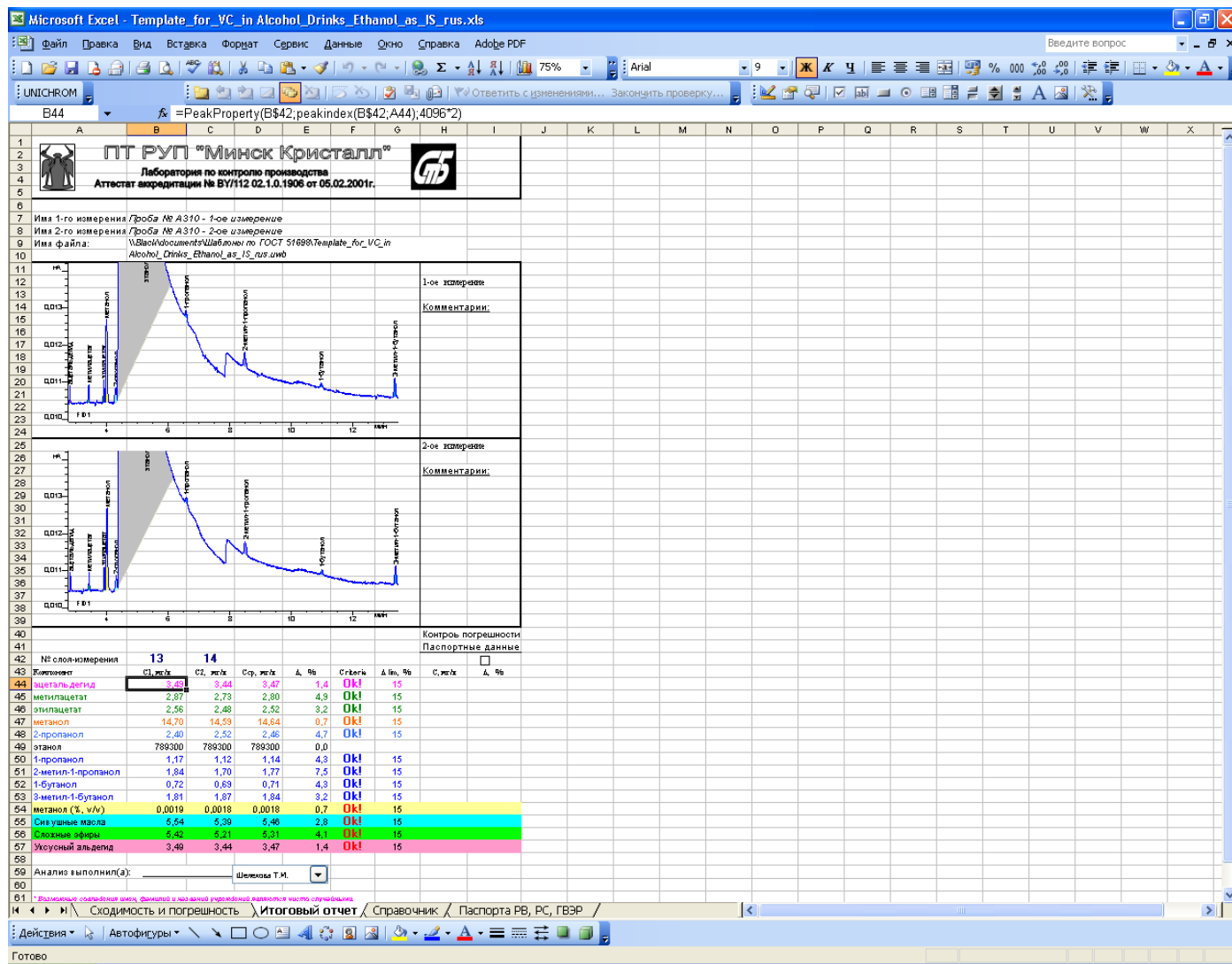


Рис. 10. Функция контроля погрешности выключена.

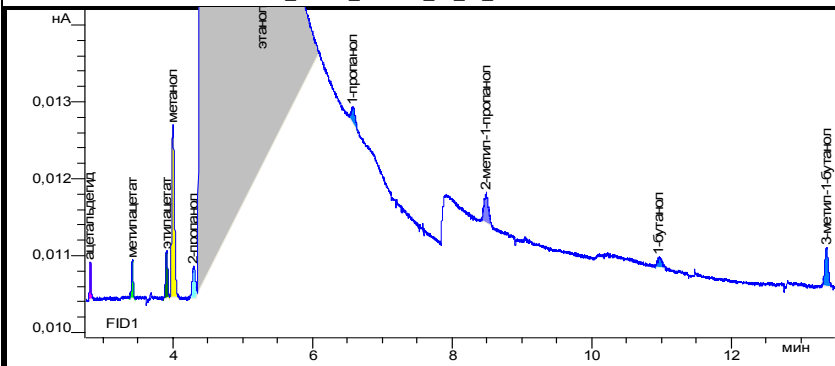


ПТ РУП "Минск Кристалл"

Лаборатория по контролю производства
Аттестат аккредитации № ВУ/112 02.1.0.1906 от 05.02.2001г.

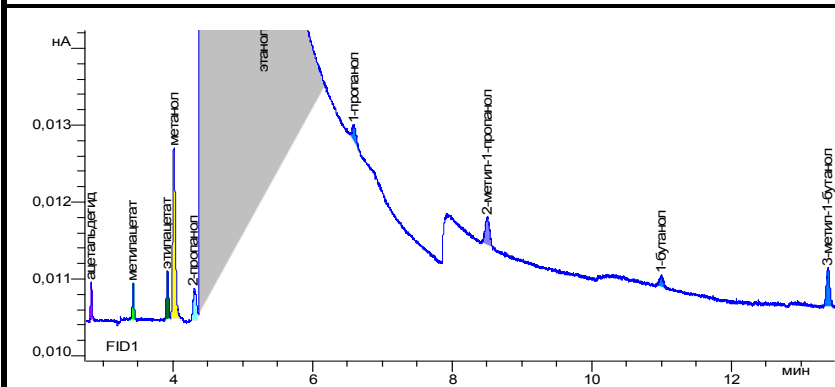


Имя 1-го измерения: *Проба № А310 - 1-ое измерение*
Имя 2-го измерения: *Проба № А310 - 2-ое измерение*
Имя файла: *\\Black\documents\Шаблоны по ГОСТ 51698\Template_for_VC_in Alcohol_Drinks_Ethanol_as_IS_rus.uwb*



1-ое измерение

Комментарии:



2-ое измерение

Комментарии:

Контроль погрешности
Паспортные данные

№ слоя-измерения	13		14		Ср, мг/л	Δ, %	Criteria	Δ lim, %	Паспортные данные	
	C1, мг/л	C2, мг/л	C1, мг/л	C2, мг/л					C, мг/л	Δ, %
ацетальдегид	3,49	3,44	3,47	1,4	оки	15				
метилацетат	2,87	2,73	2,80	4,9	оки	15				
этилацетат	2,56	2,48	2,52	3,2	оки	15				
метанол	14,70	14,59	14,64	0,7	оки	15				
2-пропанол	2,40	2,52	2,46	4,7	оки	15				
этанол	789300	789300	789300	0,0						
1-пропанол	1,17	1,12	1,14	4,3	оки	15				
2-метил-1-пропанол	1,84	1,70	1,77	7,5	оки	15				
1-бутанол	0,72	0,69	0,71	4,3	оки	15				
3-метил-1-бутанол	1,81	1,87	1,84	3,2	оки	15				
метанол (% , v/v)	0,0019	0,0018	0,0018	0,7	оки	15				
Сивушные масла	5,54	5,39	5,46	2,8	оки	15				
Сложные эфиры	5,42	5,21	5,31	4,1	оки	15				
Уксусный альдегид	3,49	3,44	3,47	1,4	оки	15				

Анализ выполнил(а): _____ Шелехова Т.М.

* Возможные совпадения имен, фамилий и названий учреждений являются чисто случайными.

Рис.11. Предварительный просмотр итогового отчета с выключенной функций контроля погрешности.

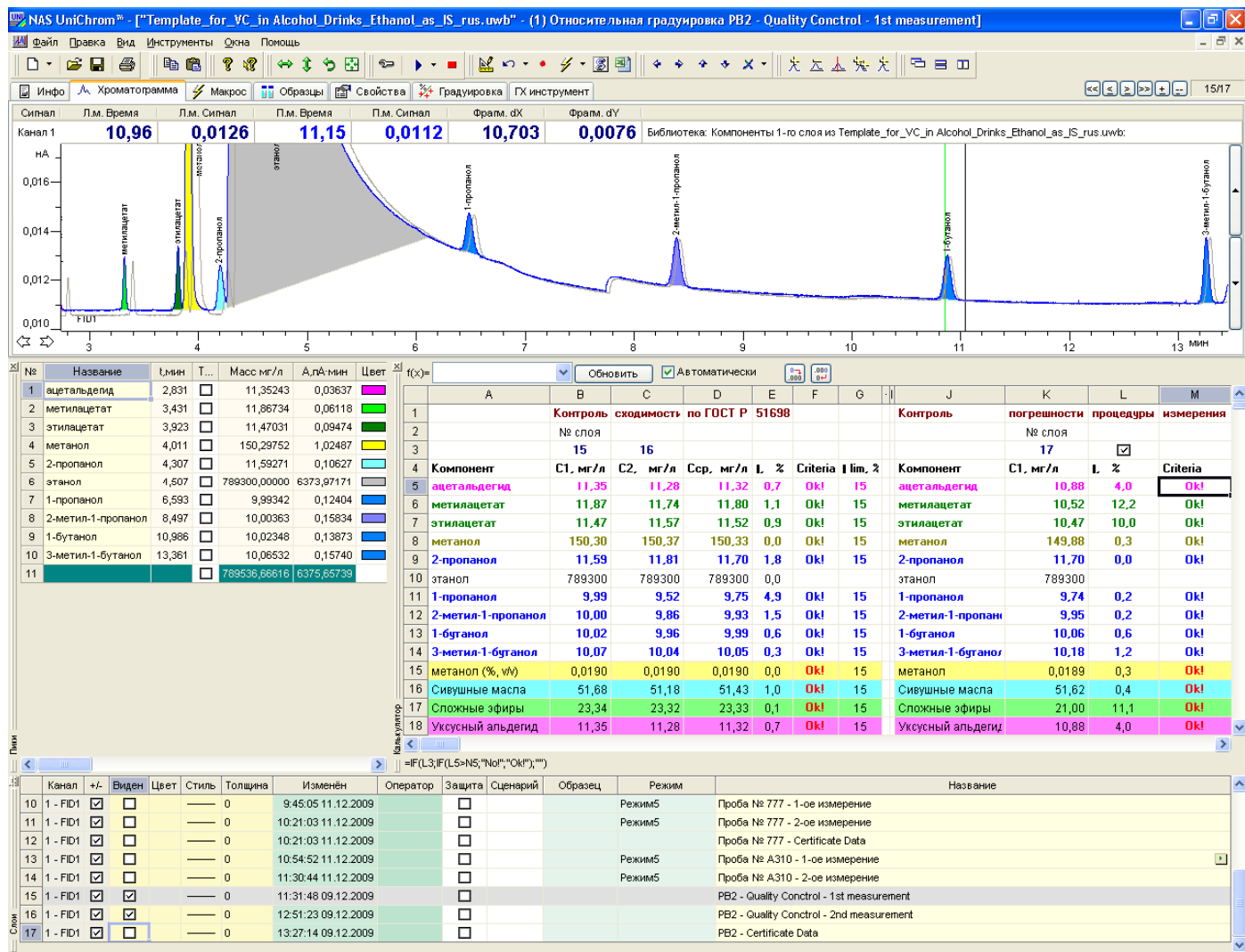


Рис.12. Испытание образца РВ-2 с оперативным контролем погрешности.

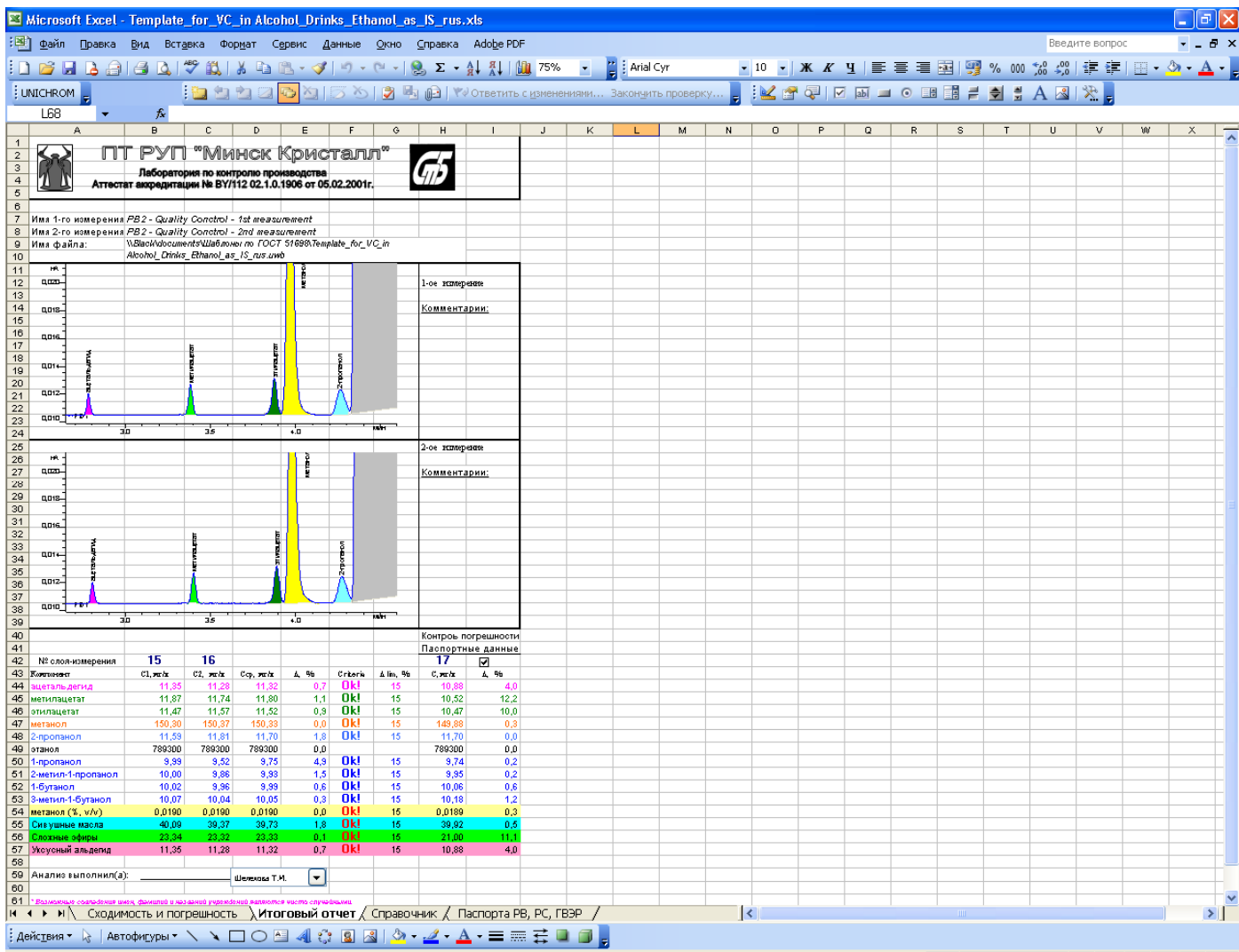


Рис. 13. Итоговый отчет испытания образца РВ-2 с оперативным контролем погрешности.

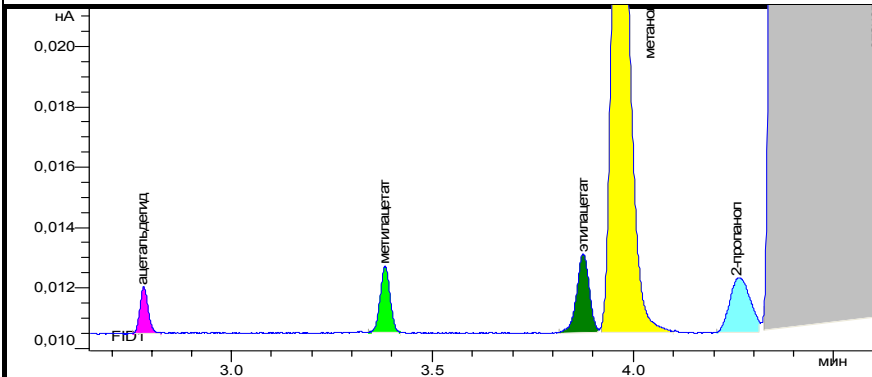


ПТ РУП "Минск Кристалл"

Лаборатория по контролю производства
Аттестат аккредитации № ВУ/112 02.1.0.1906 от 05.02.2001г.

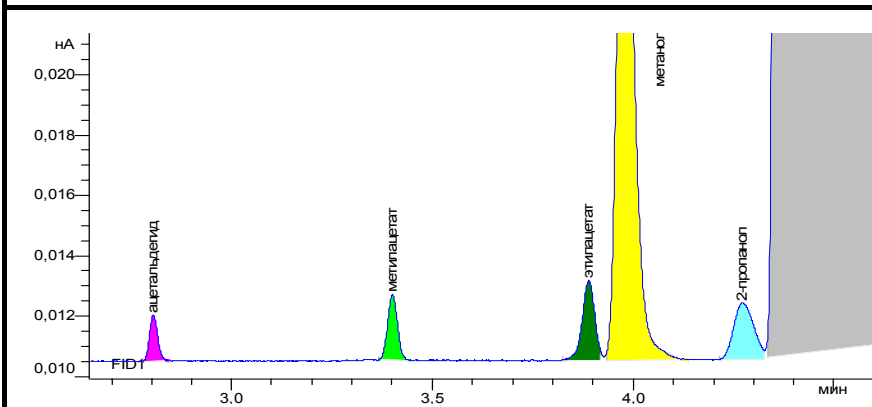


Имя 1-го измерения: PB2 - Quality Control - 1st measurement
Имя 2-го измерения: PB2 - Quality Control - 2nd measurement
Имя файла: \\Black\documents\Шаблоны по ГОСТ 51698\Template_for_VC_in Alcohol_Drinks_Ethanol_as_IS_rus.uwb



1-ое измерение

Комментарии:



2-ое измерение

Комментарии:

Контроль погрешности
Паспортные данные

№ слоя-измерения	15		16		Ср, мг/л	Δ, %	Criteria	Δ lim, %	17 <input checked="" type="checkbox"/>	
	С1, мг/л	С2, мг/л	С, мг/л	Δ, %						
ацетальдегид	11,35	11,28	11,32	0,7	оки	15	10,88	4,0		
метилацетат	11,87	11,74	11,80	1,1	оки	15	10,52	12,2		
этилацетат	11,47	11,57	11,52	0,9	оки	15	10,47	10,0		
метанол	150,30	150,37	150,33	0,0	оки	15	149,88	0,3		
2-пропанол	11,59	11,81	11,70	1,8	оки	15	11,70	0,0		
этанол	789300	789300	789300	0,0			789300	0,0		
1-пропанол	9,99	9,52	9,75	4,9	оки	15	9,74	0,2		
2-метил-1-пропанол	10,00	9,86	9,93	1,5	оки	15	9,95	0,2		
1-бутанол	10,02	9,96	9,99	0,6	оки	15	10,06	0,6		
3-метил-1-бутанол	10,07	10,04	10,05	0,3	оки	15	10,18	1,2		
метанол (% , v/v)	0,0190	0,0190	0,0190	0,0	оки	15	0,0189	0,3		
Сивушные масла	40,09	39,37	39,73	1,8	оки	15	39,92	0,5		
Сложные эфиры	23,34	23,32	23,33	0,1	оки	15	21,00	11,1		
Уксусный альдегид	11,35	11,28	11,32	0,7	оки	15	10,88	4,0		

Анализ выполнил(а): _____ Шелехова Т.М.

* Возможные совпадения имен, фамилий и названий учреждений являются чисто случайными.

Рис. 14. Предварительный просмотр итогового отчета испытания образца РВ-2 с оперативным контролем погрешности.

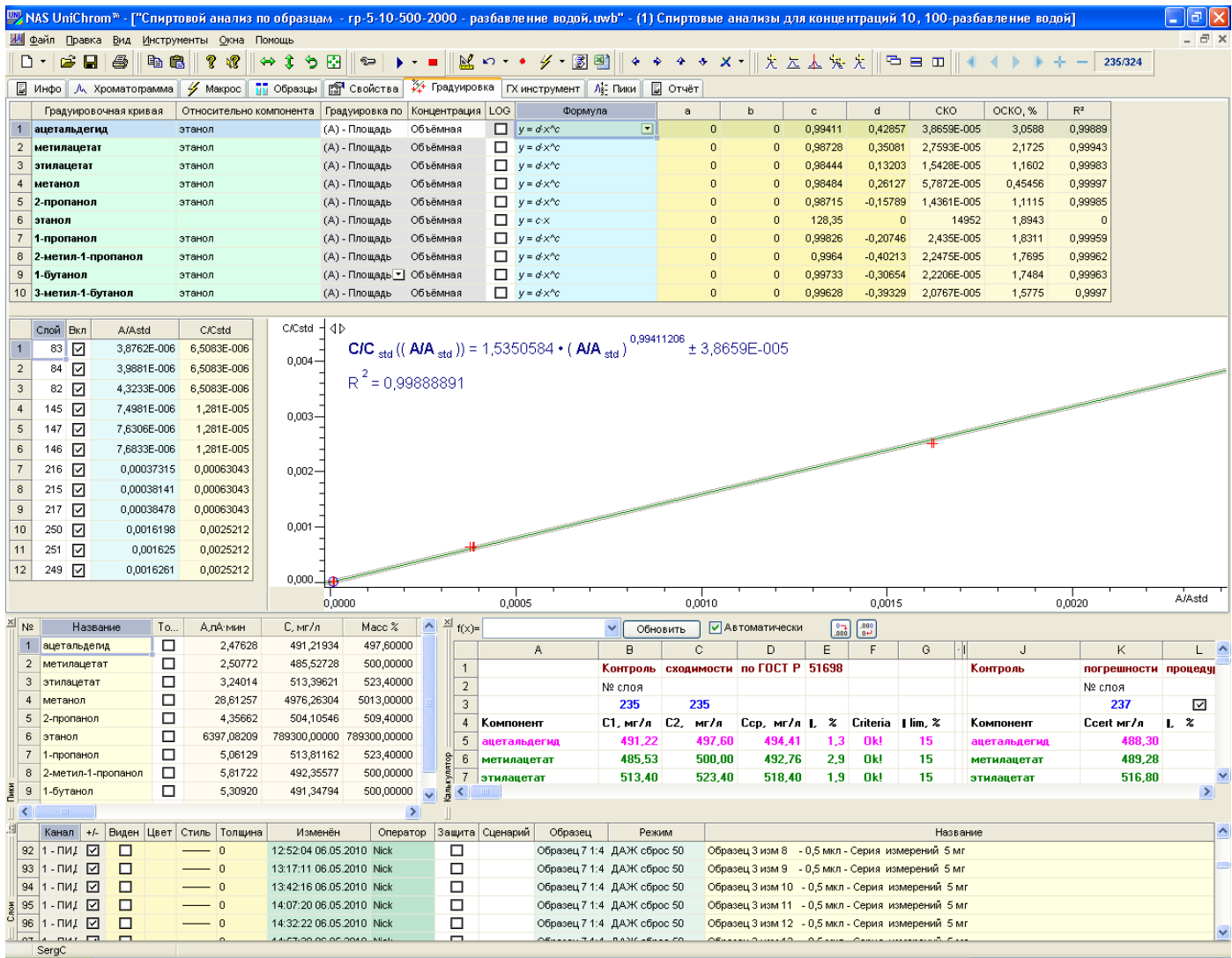


Рис. 15. Градуировочные зависимости в диапазоне от 5 до 2000 мг/л.