МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ

**ГОСТ
33408—
2015**

КОНЬЯКИ, ДИСТИЛЛЯТЫ КОНЬЯЧНЫЕ, БРЕНДИ

Определение содержания альдегидов, эфиров и спиртов методом газовой хроматографии

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2016

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Республиканским унитарным предприятием «Белорусский государственный институт метрологии» (БелГИМ)

2 ВНЕСЕН Государственным комитетом по стандартизации Республики Беларусь

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 22 июля 2015 г. № 78-П)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Азербайджан	AZ	Азстандарт
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 26 мая 2016 г. № 429-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 33408—2015 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 июля 2017 г.

5 Настоящий стандарт разработан на основе методики выполнения измерений МВИ.МН 3068-2008 «Определение содержания альдегидов, эфиров и спиртов в коньяках и коньячных спиртах, коньячной продукции методом газовой хроматографии. Методика выполнения измерений», аттестованной БелГИМ. Свидетельство об аттестации № 505-1/2008 от 24 декабря 2008 г.

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, 2016

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения . . . 1
2 Нормативные ссылки . . . 1
3 Термины и определения . . . 2
4 Сущность метода . . . 2
5 Требования безопасности и требования к квалификации операторов . . . 2
5.1 Требования безопасности . . . 2
5.2 Требования к квалификации операторов . . . 3
6 Условия проведения измерений . . . 3
7 Средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы, реактивы . . . 3
7.1 Средства измерений . . . 3
7.2 Вспомогательное оборудование и материалы . . . 3
7.3 Реактивы . . . 4
8 Подготовка к проведению измерений . . . 4
8.1 Отбор проб . . . 4
8.2 Определение содержания веществ в этиловом спирте . . . 4
8.3 Приготовление раствора этилового спирта объемной долей 40 % (растворителя) . . . 5
8.4 Приготовление основного градуировочного раствора метилацетата и изопропанола (основной раствор «А») . . . 5
8.5 Приготовление основного градуировочного раствора смеси веществ (основной раствор «В») . . . 5
8.6 Приготовление рабочих градуировочных растворов . . . 6
8.7 Подготовка хроматографа к работе . . . 8
8.8 Подготовка проб в коньяках, коньячных дистиллятах и бренди . . . 8
9 Порядок проведения измерений . . . 9
9.1 Выполнение градуировки хроматографа . . . 9
9.2 Оперативный контроль стабильности градуировки . . . 9
9.3 Проведение измерений . . . 10
9.4 Идентификация индивидуальных веществ . . . 10
10 Обработка и оформление результатов измерений . . . 10
10.1 Вычисление массовой концентрации определяемого вещества в пробе . . . 10
10.2 Вычисление результата измерений . . . 11
10.3 Односторонняя оценка массовой концентрации определяемого вещества в пробе . . . 12
10.4 Окончательный результат измерений . . . 13
11 Показатели точности метода . . . 13
12 Контроль точности результатов измерений . . . 13
12.1 Оперативный контроль приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости . . . 13
12.2 Контроль результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости . . . 14
12.3 Контроль точности . . . 14
12.4 Контроль стабильности результатов измерений . . . 15
Приложение А (справочное) Хроматограмма градуировочного раствора смеси веществ . . . 16

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

КОНЬЯКИ, ДИСТИЛЛЯТЫ КОНЬЯЧНЫЕ, БРЕНДИ

Определение содержания альдегидов, эфиров и спиртов методом газовой хроматографии

Cognac, cognac distillates, brandy.
Determination of aldehydes, ethers and alcohols by gas chromatography

Дата введения — 2017—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на коньяки, коньячные дистилляты и бренди и устанавливает метод определения содержания альдегидов, эфиров и спиртов методом газовой хроматографии (далее — ГХ) с применением для регистрации пламенно-ионизационного детектора.

Диапазоны измерений для каждого определяемого вещества приведены в таблице 1.

Таблица 1

Наименование вещества	Диапазон измерений, мг/дм^3
Ацетальдегид (уксусный альдегид)	5–500
Метилацетат (метиловый эфир уксусной кислоты)	0,4–40
Этилацетат (этиловый эфир уксусной кислоты)	12–1200
Метанол (метиловый спирт)	8–800
Изопропанол (изопропиловый спирт)	2–100
1-Пропанол (пропиловый спирт)	4–400
Изобутанол (изобутиловый спирт)	8–800
1-Бутанол (бутиловый спирт)	4–400
Изоамилол (изоамиловый спирт)	30–3000

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 12.1.004—91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.007—76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

Издание официальное

ГОСТ 12.1.019—79* Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 12.2.003—91 Система стандартов безопасности труда. Оборудование производственное. Общие требования безопасности

ГОСТ OIML R 76-1—2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ 1770—74 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3022—80 Водород технический. Технические условия

ГОСТ 3639—79 Растворы водно-спиртовые. Методы определения концентрации этилового спирта

ГОСТ ИСО 5725-6—2003** Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9293—74 Азот газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 17433—80 Промышленная чистота. Сжатый воздух. Классы загрязненности

ГОСТ 18481—81 Ареометры и цилиндры стеклянные. Технические условия

ГОСТ 29169—91 (ИСО 648—77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя за текущий год. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **предел измерений (*LOQ*):** Наименьшее значение массовой концентрации определяемого вещества, которое может быть измерено с установленной точностью в соответствии с настоящим стандартом.

3.2 **диапазон измерений:** Область значений массовой концентрации вещества в пробе, определяемая в соответствии с настоящим стандартом с установленной точностью.

4 Сущность метода

Метод основан на количественном определении веществ с помощью пламенно-ионизационного детектора по величине изменения силы тока сигнала, интегрированного по времени и их регистрации.

5 Требования безопасности и требования к квалификации операторов

5.1 Требования безопасности

При выполнении работ персонал должен знать и строго соблюдать на рабочем месте требования:

- электробезопасности — по ГОСТ 12.1.019 и 12.2.003;
- пожарной безопасности — по ГОСТ 12.1.004;
- техники безопасности при работе с химическими реагентами — по ГОСТ 12.1.007;
- техники безопасности при работе в химической лаборатории;
- техники безопасности, изложенные в эксплуатационных документах на средства измерений и оборудование, применяемые при проведении измерений.

---

* В Российской Федерации действует ГОСТ Р 12.1.019—2009.

** В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002.

5.2 Требования к квалификации операторов

К проведению измерений и обработке результатов хроматографического анализа могут быть допущены лица, имеющие высшее специальное химическое образование, опыт работы в области ГХ, изучившие руководство по эксплуатации газового хроматографа, инструкцию по использованию системы обработки хроматографических данных и настоящий метод.

6 Условия проведения измерений

При проведении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха . . . . . 18–23 °С;
- относительная влажность воздуха . . . . . 50–75 %;
- приготовление градуировочных растворов и растворов проб проводят при температуре . . . . . (20 ± 2) °С.

Помещения для проведения измерений должны быть оснащены приточно-вытяжной вентиляцией и подводкой воды.

7 Средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы, реактивы

7.1 Средства измерений

Хроматограф газовый с пламенно-ионизационным детектором, имеющий предел обнаружения не менее 1×10^{-8} мг/см^3 пропана в нонане, включающий:

- автоматический дозатор жидких проб;
- систему регистрации, обработки и хранения хроматографических данных.

Весы лабораторные с диапазоном взвешивания 0,01–220 г, с погрешностью 0,0003 г по ГОСТ OIML R 76-1.

Ареометры АСП–2 по ГОСТ 18481.

Колбы мерные 2–50–2, 2–100–2, 2–1000–2 по ГОСТ 1770.

Пипетки с одной меткой 2–2–10, 2–2–20, 2–2–25, 2–2–50 по ГОСТ 29169.

Пипетки градуированные 1–1–2–2, 1–1–2–5 по ГОСТ 29227.

Цилиндры 1–250–1, 1–500–1 по ГОСТ 1770.

Государственный стандартный образец состава растворов токсичных микропримесей в водно-спиртовой смеси ГСО № 8405-2003 (комплект РВ–3, РВ–2, РВ–1).

7.2 Вспомогательное оборудование и материалы

Аппарат перегонный, состоящий из:

- колбы вместимостью 1 дм^3 с закрывающейся резиновой пробкой, в отверстие которой вставлен каплеуловитель;
- каплеуловителя или ректификационной колонки высотой около 20 см;
- охлаждающего устройства, оканчивающегося трубкой с заостренным узким концом (доходящим почти до дна приемной мерной колбы, но не касающимся его) для поступления дистиллята в приемную мерную колбу, содержащую несколько кубических сантиметров дистиллированной воды;
- источника тепла.

Допускается применять перегонный аппарат иной конструкции, отвечающей условию: пять раз последовательно перегоняют водно-спиртовую смесь, содержащую этиловый спирт с объемной долей 10 %. После пятой перегонки объемная доля этилового спирта в дистилляте должна составлять не менее 9,9 %. Потеря спирта после разовой перегонки не должна превышать 0,02 об. %.

Термостат водяной с погрешностью поддержания температуры ± 0,2 °С в диапазоне температур от 10 до 40 °С.

Виалы для автосамплера вместимостью 2 см^3.

Холодильник бытовой.

Газ-носитель — азот о. ч. по ГОСТ 9293. Допускается использование генераторов азота.

Водород технический марки А по ГОСТ 3022. Допускается использование генераторов водорода.

Воздух сжатый по ГОСТ 17433. Допускается использование воздушных компрессоров любого типа, обеспечивающих необходимое давление и чистоту воздуха в соответствии с инструкцией по эксплуатации газового хроматографа.

7.3 Реактивы

Ацетальдегид, массовая доля основного вещества не менее 99,5 %.
Метилацетат, массовая доля основного вещества не менее 99,5 %.
Этилацетат, массовая доля основного вещества не менее 99,5 %.
Изопропанол, массовая доля основного вещества не менее 99,5 %.
1-пропанол, массовая доля основного вещества не менее 99,5 %.
Изобутанол, массовая доля основного вещества не менее 99,5 %.
1-бутанол, массовая доля основного вещества не менее 99,5 %.
Изоамилол, массовая доля основного вещества не менее 98,5 %.
Метанол, массовая доля основного вещества не менее 99,5 %.

Примечание — Погрешность массовой доли основного вещества не должна быть более 0,5 %.

Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья с минимальным количеством токсичных микропримесей*.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Допускается применение других средств измерений с метрологическими характеристиками, вспомогательного оборудования с техническими характеристиками, а также материалов и реактивов по качеству не ниже указанных.

8 Подготовка к проведению измерений

8.1 Отбор проб

Отбор проб продукции для определения содержания альдегидов, эфиров и спиртов проводят в соответствии с действующими нормативными документами на отбор проб соответствующего вида продукции.

Проба должна быть однородной и репрезентативной. Необходимо предусматривать отбор проб на случай разногласий в оценке качества продукции.

Проба, доставленная в лабораторию на испытание, не должна быть повреждена или изменена во время транспортирования и хранения.

8.2 Определение содержания веществ в этиловом спирте

Определение содержания веществ в этиловом спирте проводят в соответствии с требованиями нормативных документов, действующих на территории стран, принявших настоящий стандарт**.

Максимально допустимый уровень (МДУ) содержания определяемых веществ в этиловом спирте приведен в таблице 2.

Таблица 2

Наименование	МДУ
Массовая концентрация сивушного масла: изопропанол, 1-пропанол, изобутанол, 1-бутанол, изоамилол в пересчете на безводный спирт, мг/дм^3, не более	2,5
Объемная доля метилового спирта в пересчете на безводный спирт, %, не более	$9 \cdot 10^{-4}$
Содержание других определяемых веществ в пересчете на безводный спирт, мг/дм^3, не более	0,2

* Примером подходящего продукта является этиловый ректификованный спирт из пищевого сырья сорта «Крышталь супер-люкс». Данная информация приведена для удобства и не означает признания названного продукта пользователями настоящего стандарта.

** В Российской Федерации действует ГОСТ 30536—2013 «Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей».

8.3 Приготовление раствора этилового спирта объемной долей 40 % (растворителя)

Для приготовления градуировочных растворов должен использоваться раствор этилового спирта объемной долей 40 % (далее — растворитель).

Растворитель готовят путем разбавления дистиллированной водой этилового спирта, удовлетворяющего требованиям 8.2. Объем этилового спирта, необходимый для разбавления, V_2, см^3, вычисляют по формуле

$$V_2 = \frac{C_2 \cdot V_1}{C_1}, \quad (1)$$

где C_2 — объемная доля этилового спирта, полученная после разбавления, %, (C_2 = 40 %);

V_1 — объем приготавливаемого раствора этилового спирта объемной долей 40 %, см^3;

C_1 — объемная доля этилового спирта (исходного), измеренная в соответствии с ГОСТ 3639, %.

Допускается использовать другие марки этилового ректификованного спирта, удовлетворяющие требованиям таблицы 2.

Пример:

Приготовление 1 дм^3 раствора этилового спирта объемной долей 40 %

Цилиндром вместимостью 500 см^3 отмеривают 415 см^3 этилового ректификованного спирта из пищевого сырья (объемная доля этилового спирта 96,6 %) и количественно переносят отмеренный объем в мерную колбу вместимостью 1000 см^3. Добавляют приблизительно 560–570 см^3 дистиллированной воды и перемешивают. Раствор термостатируют при температуре (20 ± 2) °С в течение 30 мин и доводят дистиллированной водой до метки.

8.4 Приготовление основного градуировочного раствора метилацетата и изопропанола (основной раствор «А»)

Навески метилацетата и изопропанола, взятые в соответствии с таблицей 3 с точностью до 0,001 г, взвешивают в мерной колбе вместимостью 100 см^3, предварительно заполненной 50–60 см^3 растворителя, приготовленного по 8.3, хорошо перемешивают и доводят до метки растворителем при температуре (20 ± 2) °С.

Таблица 3 — Схема приготовления основного градуировочного раствора метилацетата и 0 изопропанола (основной раствор «А»)

Наименование вещества	Навеска, г	Вместимость колбы, см^3	Массовая концентрация веществ, мг/дм^3
Метилацетат	0,200	100	2000
Изопропанол	0,500		5000

Точную массовую концентрацию метилацетата и изопропилового спирта C_A, г/см^3, в приготовленном основном градуировочном растворе «А» вычисляют с учетом массовой доли основного вещества по формуле

$$C_A = \frac{m \cdot P}{V} \cdot 10^6, \quad (2)$$

где m — масса навески вещества, г;

P — массовая доля основного вещества, %;

V — вместимость мерной колбы, см^3;

10^6 — коэффициент для пересчета размерностей величин.

8.5 Приготовление основного градуировочного раствора смеси веществ (основной раствор «В»)

Навески индивидуальных веществ (примерные массы навесок приведены в таблице 4) взвешивают в мерной колбе вместимостью 100 см^3 с точностью до 0,001 г, заполненной предварительно 40–50 см^3 растворителя, приготовленного по 8.3.

Раствор хорошо перемешивают. Затем в колбу добавляют 10 см^3 основного градуировочного раствора «А» метилацетата и изопропанола (см. 8.4) и доводят до метки растворителем (см. 8.3) при температуре (20 ± 2) °С.

Таблица 4 — Массы навесок веществ для приготовления основного градуировочного раствора «В»

Наименование вещества	Навеска, г	Массовая концентрация веществ, мг/дм^3
Ацетальдегид*	0,250	2500
Этилацетат	0,600	6000
Метанол	0,400	4000
1-пропанол	0,200	2000
Изобутанол	0,400	4000
1-бутанол	0,200	2000
Изоамилол	1,500	15000
Метилацетат	10 см^3 раствора «А» по 8.4	200
Изопропанол		500

* Ацетальдегид имеет низкую температуру кипения (20,8 °С), поэтому перед взвешиванием его необходимо выдержать при температуре минус 18 °С в течение двух часов. Рекомендуется также охладить посуду, используемую при приготовлении растворов. Ацетальдегид добавляют последним в основной градуировочный раствор «В».

Для метилацетата и изопропанола точную массовую концентрацию вещества $C_В$, мг/дм^3, (без учета его содержания в растворителе) в основном градуировочном растворе «В» вычисляют по формуле

$$C_В = \frac{m \cdot P}{V} \cdot 10^6 \cdot \frac{1}{K_p}, \quad (3)$$

где m — масса навески вещества, г;

P — массовая доля основного вещества, %;

V — вместимость мерной колбы, см^3;

10^6 — коэффициент для пересчета размерностей величин;

$K_р$ — коэффициент разбавления раствора, вычисляемый по формуле

$$K_p = \frac{V_{р\text{-}ра}}{V_{ал}}, \quad (4)$$

где $V_{р\text{-}ра}$ — объем приготавливаемого раствора, см^3, $V_{р\text{-}ра}$ = 100 см^3;

$V_{ал}$ — объем основного раствора «А», взятого для разбавления, см^3.

Точную массовую концентрацию остальных веществ в основном градуировочном растворе «В» $C_В$, мг/дм^3, вычисляют по формуле (2) с учетом массовой доли основного вещества.

Основные градуировочные растворы «А» и «В» хранят в герметически закрытой посуде, залитой парафином при температуре от 4 до 10 °С в течение 6 мес.

8.6 Приготовление рабочих градуировочных растворов

Рабочие градуировочные растворы готовят путем разбавления основного градуировочного раствора «В» растворителем по схеме, представленной в таблице 5.

Рабочие градуировочные растворы смеси веществ хранят при температуре от 4 до 10 °С в течение 3 мес в герметически закрытой посуде, залитой парафином.

Таблица 5 — Схема приготовления рабочих градуировочных растворов

Наименование веществ	Массовая концентрация в основном градуировочном растворе «В» (см. 8.5), мг/дм^3	Массовая концентрация веществ в градуировочных растворах, мг/дм^3									
		Раствор № 1		Раствор № 2		Раствор № 3		Раствор № 4		Раствор № 5	
		Объем раствора № 5, см^3	Вместимость колбы, см^3	Объем раствора № 5, см^3	Вместимость колбы, см^3	Объем раствора (см. 8.5), см^3	Вместимость колбы, см^3	Объем раствора (см. 8.5), см^3	Вместимость колбы, см^3	Объем раствора (см. 8.5), см^3	Вместимость колбы, см^3
		2	100	5	100	2	100	5	100	10	100
Ацетальдегид	2500	5		12,5		50		125		250	
Этилацетат	6000	12		30		120		300		600	
Метанол	4000 + $C_{р\text{-}ля}$	8 + $C_{р\text{-}ля}$		20 + $C_{р\text{-}ля}$		80 + $C_{р\text{-}ля}$		200 + $C_{р\text{-}ля}$		400 + $C_{р\text{-}ля}$	
1-пропанол	2000	4		10		40		100		200	
Изобутанол	4000	8		20		80		200		400	
1-бутанол	2000	4		10		40		100		200	
Изоамилол	15000	30		75		300		750		1500	
Метилацетат	200	0,4		1		4		10		20	
Изопропанол	500 + $C_{р\text{-}ля}$	РВ-3*		РВ-2*		РВ-1*		25 + $C_{р\text{-}ля}$		50 + $C_{р\text{-}ля}$	

* Градуировочными растворами № 1, № 2, № 3 для изопропанола являются стандартные образцы состава растворов токсичных микропримесей в водно-спиртовой смеси ГСО № 8405—2003 (комплект РВ-3, РВ-2, РВ-1). Значение массовой концентрации изопропилового спирта в градуировочных растворах № 1, № 2 и № 3 считают равным аттестованному значению.

Примечание — Точное значение массовой концентрации каждого вещества в рабочих градуировочных растворах вычисляют с учетом содержания основного вещества, массы навески, взятой для приготовления основного градуировочного раствора «В».

Значение массовой концентрации изопропанола C, мг/дм^3, в основном градуировочном растворе «В» и в растворах № 4, № 5, а также значение массовой концентрации метанола в основном градуировочном растворе «В» и в растворах № 1–5 (см. таблицу 5) вычисляют по формуле

$$C = C_{приг} + C_{р\text{-}ля}, \quad (5)$$

где $C_{приг}$ — массовая концентрация вещества в приготовленном градуировочном растворе, мг/дм^3;
$C_{р\text{-}ля}$ — массовая концентрация вещества в растворителе, мг/дм^3.

8.7 Подготовка хроматографа к работе

Подготовку газового хроматографа к работе осуществляют в соответствии с инструкцией фирмы-производителя оборудования.

Для разделения многокомпонентной смеси анализируемых веществ используют режим с программированием температуры термостата колонок и следующие хроматографические условия:

Хроматографическая капиллярная колонка* — HP-FFAP 50 м × 0,32 мм × 0,52 мкм
Температура испарителя, °С — 220
Температура детектора, °С — 220
Скорость газа-носителя, см^3/мин — 3,9
Скорость потока воздуха, см^3/мин — 350
Скорость потока водорода, см^3/мин — 30
Коэффициент деления потока — 1: 20
Объем пробы, см^3 — $1{,}0 \times 10^{-3}$
Температурная программа термостата колонок, °С — 66 °С — 11,5 мин
от 4 °С/мин до 120 °С
от 10 °С/мин до 170 °С, 2 мин
от 25 °С/мин до 66 °С

Ориентировочное время удерживания определяемых веществ приведено в таблице 6.

Таблица 6 — Ориентировочное время удерживания определяемых веществ

Наименование вещества	Ориентировочное время удерживания, мин
Ацетальдегид	5,9
Метилацетат	6,9
Этилацетат	7,9
Метанол	8,1
Изопропанол	8,8
1-пропанол	12,8
Изобутанол	15,2
1-бутанол	18,0
Изоамилол	20,9
Примечание — Точное время выхода веществ определяют по градуировочным растворам. Допускается применение других хроматографических колонок, не ухудшающих разделения смеси определяемых веществ.	

Типичная хроматограмма смеси определяемых веществ приведена на рисунке А.1 (приложение А).

8.8 Подготовка проб в коньяках, коньячных дистиллятах и бренди

Определение содержания альдегидов, эфиров и спиртов в коньяках, коньячных дистиллятах и бренди проводят в дистилляте после предварительной перегонки. Молодой, неокрашенный и прозрачный коньячный дистиллят анализируют без перегонки.

* Данный тип колонки является примером подходящего продукта, имеющегося в продаже. Данная колонка приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и может быть заменена на иную при сохранении разделительной способности веществ.

Дистиллят коньячного спирта и молодой, неокрашенный и прозрачный коньячный спирт перед выполнением измерений разбавляют дистиллированной водой до получения раствора с объемной долей этилового спирта приблизительно 40 % (см. примечание таблицы 7). Объем дистиллята коньячного спирта, который необходимо взять для разбавления, V_1, см^3, вычисляют по формуле

$$V_1 = \frac{\varphi_2 \cdot V_2}{\varphi_1}, \quad (6)$$

где φ_2 — объемная доля этилового спирта в дистилляте коньячного спирта, полученная после разбавления, %;

V_2 — объем приготавливаемого дистиллята коньячного спирта с объемной долей этилового спирта 40 %, см^3;

φ_1 — объемная доля этилового спирта в дистилляте коньячного спирта до разбавления, измеренная в соответствии с ГОСТ 3639, %.

Ориентировочная схема разбавления дистиллята коньячного спирта с объемной долей этилового спирта 55–70 % приведена в таблице 7.

Таблица 7

Объемная доля этилового спирта в дистилляте коньячного спирта до разбавления φ_1,%	Объем дистиллята коньячного спирта V_1, см^3	Вместимость мерной колбы V_2, см^3	Объемная доля этилового спирта в дистилляте коньячного спирта после разбавления φ_2,%
55	20	25	44
67	15	25	40
70	15	25	42
Примечание — Значение объемной доли этилового спирта в дистилляте коньячного спирта после разбавления должно находиться в диапазоне 40–44 %.			

Для проведения измерений подготавливают две параллельные пробы.

9 Порядок проведения измерений

9.1 Выполнение градуировки хроматографа

Выполняют градуировку хроматографа по пяти рабочим градуировочным растворам с массовыми концентрациями, представленными в таблице 5. Каждый градуировочный раствор хроматографируют не менее двух раз в условиях 8.7. Градуировочная зависимость должна иметь вид $y = bx + a$. Параметры градуировочной зависимости рассчитывают путем анализа линейной регрессии скорректированных площадей пиков.

9.2 Оперативный контроль стабильности градуировки

Перед началом измерений выполняют оперативный контроль стабильности градуировочного графика. Для этого анализируют любой из рабочих градуировочных растворов, хроматографируя его два раза перед началом выполнения анализа серии образцов.

Если абсолютное значение разности между измеренной и вычисленной массовой концентрацией каждого вещества в выбранном градуировочном растворе не превышает норматива стабильности градуировки $K_{град}$, т. е. выполняется условие (7), то градуировку считают достоверной и можно переходить к анализу серии образцов по 9.2

$$\left|C_{расч} - C_{изм}\right| \le K_{град}, \quad (7)$$

где $C_{расч}$ — вычисленная массовая концентрация вещества в выбранном градуировочном растворе, мг/дм^3;

$C_{изм}$ — измеренная массовая концентрация вещества в выбранном градуировочном растворе, мг/дм^3;

$K_{град}$ — норматив стабильности градуировочной зависимости.

Если требование (7) не выполняется, то проводят повторное измерение вновь приготовленного градуировочного раствора. В случае повторного невыполнения требования (7), проводят повторную градуировку прибора по новым градуировочным растворам.

Норматив стабильности градуировки вычисляют по формуле

$$K_{град} = 0{,}06 \cdot C_{расч} + 0{,}007 \cdot C_{макс}, \quad (8)$$

где $C_{макс}$ — максимальная массовая концентрация вещества в рабочем градуировочном растворе № 5, мг/дм^3.

После завершения анализа серии образцов проводят повторный контроль стабильности градуировки путем измерения выбранного градуировочного раствора, сравнивая результат измерений с нормативом стабильности градуировки так, как это описано выше. В случае невыполнения условия (7) проводят повторное измерение выбранного градуировочного раствора. Если при этом полученное значение результата измерений вновь не удовлетворяет вышеприведенным требованиям, выявляют и устраняют причины несоответствия, а затем проводят повторное измерение данной серии образцов.

При проведении измерений серия состоит не более чем из 15 образцов.

9.3 Проведение измерений

Проводят измерение пробы, подготовленной по 8.8 в соответствии с условиями 8.7.

Каждую подготовленную пробу хроматографируют два раза. Пики веществ в пробе должны быть правильно проинтегрированы, при необходимости результаты интегрирования площади пика корректируют вручную. Если измеренная массовая концентрация вещества в анализируемом растворе превышает верхнюю границу диапазона градуировки, проводят разбавление пробы растворителем, приготовленным по 8.3 и повторяют измерения.

9.4 Идентификация индивидуальных веществ

При отсутствии пика определяемого вещества на характеристическом времени удерживания, соответствующем времени, полученном на хроматограмме градуировочного раствора, делают вывод, что данное вещество в пробе отсутствует.

Если время удерживания определяемого вещества на хроматограмме анализируемой пробы совпадает со временем удерживания определяемого вещества на хроматограмме градуировочного раствора, то считают, что данное вещество в пробе присутствует.

10 Обработка и оформление результатов измерений

10.1 Вычисление массовой концентрации определяемого вещества в пробе

Программное обеспечение для вычисления массовой концентрации вещества в анализируемом растворе использует модель невзвешенной линейной регрессии вида $y = b \cdot C_x + a$.

Массовую концентрацию вещества C_x, дм^3/мг, в анализируемом растворе вычисляют программным обеспечением по формуле

$$C_x = \frac{y - a}{b}, \quad (9)$$

где y — площадь пика вещества, пА · с;

a — коэффициент линейной регрессии для вещества, пА · с;

b — коэффициент линейной регрессии для вещества, пА · с · дм^3/мг.

10.1.1 Вычисление массовой концентрации определяемого вещества в пробах коньяка, не подвергаемых разбавлению

Массовую концентрацию вещества в пробе C, мг/дм^3, вычисляют по формуле

$$C = C_x \quad (10)$$

где C_x — массовая концентрация вещества в анализируемом растворе, вычисленная по градуировочному графику, мг/дм^3.

10.1.1.1 Вычисление массовой концентрации определяемого вещества в пробах коньяка, подвергнутых разбавлению растворителем

Если массовая концентрация вещества в пробе C превышает верхнюю границу диапазона градуировки, то пробу коньяка необходимо разбавить растворителем. Массовую концентрацию вещества в пробе C, мг/дм^3, в этом случае вычисляют по формуле

$$C = C_x \cdot K_{р1} - C_р \left(K_{р1} - 1\right), \quad (11)$$

где $K_{р1}$ — коэффициент разбавления, вычисляемый по формуле

$$K_{р1} = \frac{V_{р1}}{V_{a1}}, \quad (12)$$

где $V_{р1}$ — объем раствора пробы после разбавления дистиллята коньяка растворителем, см^3;
V_{a1} — объем дистиллята коньяка, взятый для разбавления, см^3;
$C_р$ — массовая концентрация вещества в растворителе, мг/дм^3.

10.1.2 Вычисление массовой концентрации определяемого вещества в пробах коньячного спирта

Массовую концентрацию вещества в пробе C, мг/дм^3, вычисляют по формуле

$$C = C_x \cdot K_{р2}, \quad (13)$$

где C_x — массовая концентрация вещества в анализируемом растворе, вычисленная по градуировочному графику, мг/дм^3;
$K_{р2}$ — коэффициент разбавления, вычисляемый по формуле

$$K_{р2} = \frac{V_р}{V_a}, \quad (14)$$

где $V_р$ — объем раствора пробы после разбавления водой дистиллята коньячного спирта, см^3;
V_a — объем дистиллята коньячного спирта, взятый для разбавления, см^3.

10.1.2.1 Вычисление массовой концентрации определяемого вещества в пробах коньячного спирта, подвергнутых разбавлению растворителем

Если массовая концентрация вещества в пробе C превышает верхнюю границу диапазона градуировки, то пробу коньячного спирта необходимо разбавить растворителем.

Массовую концентрацию вещества в пробе C, мг/дм^3, в таком случае вычисляют по формуле

$$C = \left(C_x \cdot K_{р1} - C_р \left(K_{р1} - 1\right)\right) \cdot K_{р2}. \quad (15)$$

10.2 Вычисление результата измерений

Полученные значения массовой концентрации вещества в пробе C используют для дальнейших вычислений при выполнении условия

$$C \geq C_{град.мин}, \quad (16)$$

где $C_{град.мин}$ — массовая концентрация на нижней границе диапазона градуировки ($C_{град.мин} = C_{град.р\text{-}р\ №1}$), значения которой представлены в таблице 8.

Таблица 8 — Массовая концентрация на нижней границе диапазона градуировки

Наименование вещества	Массовая концентрация $C_{град.мин}$, мг/дм^3
Ацетальдегид	5,00
Метилацетат	0,40
Этилацетат	12,00
Метанол	8,00
Изопропанол	2,00 (РВ-3)*
1-пропанол	4,00

Окончание таблицы 8

Наименование вещества	Массовая концентрация $C_{град.мин}$, мг/дм^3
Изобутанол	8,00
1-бутанол	4,00
Изоамилол	30,00
* Массовая концентрация на нижней границе диапазона градуировки для изопропанола приписывается равной массовой концентрации изопропанола в стандарте РВ-3 ГСО № 8405—2003 состава растворов токсичных микропримесей в водно-спиртовой смеси.	

Вычисление результата измерений выполняют отдельно для каждой параллельной пробы. Вычисляют среднеарифметическое значение $\overline{C}$, мг/дм^3, результатов измерений двух параллельных проб

$$\overline{C} = \frac{C_1 + C_2}{2}. \quad (17)$$

где C_1, C_2 — среднеарифметические значения результатов единичных измерений массовой концентрации вещества в параллельных пробах, мг/дм^3;

$$C_1 = \frac{C_{11} + C_{12}}{2} \text{ и } C_2 \frac{C_{21} + C_{22}}{2}, \quad (18)$$

где C_{11}, C_{12} и C_{21}, C_{22} — среднеарифметические значения результатов единичных измерений массовой концентрации вещества в параллельных пробах, мг/дм^3.

Полученное по формуле (17) среднеарифметическое значение $\overline{C}$ принимают за окончательный результат измерения массовой концентрации вещества в пробе при выполнении условия повторяемости по 12.1.

Результаты измерений C_1, C_2 вычисляют в каждой параллельной пробе до второго десятичного знака.

Окончательный результат измерений выражают с округлением до первого десятичного знака.

Результат измерений пересчитывают в единицах мг/100 см^3 безводного спирта по формуле

$$C_{НД} = C \cdot \frac{10}{\varphi_1}, \quad (19)$$

где $C_{НД}$ — массовая концентрация вещества, мг/100 см^3 безводного спирта;

$\overline{C}$ — массовая концентарция вещества, мг/дм^3, вычисленная по формуле (17);

φ_1 — объемная доля этилового спирта в дистилляте коньячного спирта до разбавления, измеренная в соответствии с ГОСТ 3639, %.

Массовую концентрацию метилового спирта, г/дм^3, в коньячном спирте в соответствии с требованиями нормативных документов пересчитывают по формуле

$$C_{НД} = \frac{\overline{C}}{1000}. \quad (20)$$

10.3 Односторонняя оценка массовой концентрации определяемого вещества в пробе

Если измеренная величина в пробе C_1 или C_2 оказывается меньше предела измерения C_{LOQ}, то вычисления по формуле (17) не проводят, а дают одностороннюю оценку массовой концентрации вещества в пробе, мг/дм^3, в виде

$$C < C_{LOQ}, \quad (21)$$

где C_{LOQ} — предел измерения для каждого вещества.

Предел измерения вычисляют по формуле

$$C_{LOQ} = C_{град.мин} \cdot K_{р2}. \quad (22)$$

10.4 Окончательный результат измерений

За результат измерений принимают среднеарифметическое значение двух параллельных измерений при выполнении условий повторяемости. Окончательный результат округляют до первого десятичного знака.

Окончательный результат измерений массовой концентрации определяемых веществ представляют в следующем виде

$$\left(\overline{C} \pm \Delta\right),\ \text{мг/дм}^3\ (\text{г/дм}^3\ \text{для метилового спирта}) \quad (23)$$
(при доверительной вероятности P = 0,95),

где $\overline{C}$ — результат измерений, мг/дм^3 (г/дм^3 для метилового спирта), полученный в соответствии с настоящим стандартом и вычисленный согласно 10.2;

$\pm\,\Delta$ — абсолютное значение показателя точности метода, мг/дм^3 (г/дм^3 для метилового спирта).

Абсолютное значение показателя точности Δ, мг/дм^3 (г/дм^3 для метилового спирта), вычисляют, используя относительное значение показателя точности метода δ, %, указанное в таблице 9 по формуле

$$\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot \overline{C}, \quad (24)$$

где 0,01 — коэффициент для пересчета процентов;

$\overline{C}$ — среднеарифметическое значение двух результатов единичных измерений, мг/дм^3 (г/дм^3 для метилового спирта).

11 Показатели точности метода

Настоящий метод обеспечивает измерение массовых концентраций определяемых веществ в указанном ниже диапазоне с метрологическими характеристиками, приведенными в таблице 9.

Таблица 9 — Метрологические характеристики метода

Наименование синтетического красителя	Наименование показателя (P = 0,95, n = 2)		
	Предел повторяемости r, %	Предел воспроизводимости R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности метода) δ, %
Ацетальдегид, метилацетат	10,4	16,8	11,7
Этилацетат, метанол, изопропанол, пропанол, изобутанол, бутанол, изоамилол	7,0	13,2	9,6

12 Контроль точности результатов измерений

12.1 Оперативный контроль приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости

Проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости, проводят следующим образом.

Получают два параллельных результата единичных измерений анализируемой пробы в условиях повторяемости. Вычисляют расхождение между результатами единичных измерений $|C_1 - C_2|$, значение которого сравнивают с абсолютным значением предела повторяемости $r_{абс.}$. Абсолютное значение предела повторяемости $r_{абс}$, мг/дм^3, вычисляют по формуле

$$r_{абс} = 0{,}01 \cdot r \cdot \overline{C}, \quad (25)$$

где r — относительное значение предела повторяемости, приведенное в таблице 9, %;

$\overline{C}$ — среднеарифметическое значение двух результатов единичных измерений, мг/дм^3 (г/дм^3 для метилового спирта).

Если для значения абсолютного расхождения между двумя результатами единичных измерений выполняется условие

$$|C_1 - C_2| \le r_{абс}, \quad (26)$$

то оба результата считают приемлемыми и в качестве результата измерений указывают среднеарифметическое значение $\overline{C}$, вычисленное по формуле (17).

При невыполнении условия по формуле (26) проводят повторные измерения согласно 9.3.

При повторном невыполнении условия по формуле (26) готовят новые градуировочные растворы по 8.5–8.6, выполняют новую градуировку по 9.1 и проводят повторное измерение согласно требованиям раздела 9.

12.2 Контроль результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

Проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, проводят следующим образом.

Получают два параллельных результата единичных измерений анализируемой пробы в условиях воспроизводимости. Вычисляют расхождение между результатами единичных измерений $|C_1 - C_2|$, значение которого сравнивают с абсолютным значением предела воспроизводимости $R_{абс.}$. Абсолютное значение предела воспроизводимости $R_{абс.}$, мг/дм^3 (г/дм^3 для метилового спирта), вычисляют по формуле

$$R_{абс} = 0{,}01 \cdot R \cdot \overline{C}, \quad (27)$$

где R — относительное значение предела повторяемости, приведенное в таблице 9, %;

$\overline{C}$ — среднеарифметическое значение двух результатов единичных измерений, мг/дм^3 (г/дм^3 для метилового спирта).

Результат признают удовлетворительным при выполнении условия

$$\left|\overline{C}_1 - \overline{C}_2\right| \le R_{абс}. \quad (28)$$

При превышении указанного предела воспроизводмости контрольное измерение повторяют. При повторном превышении указанного предела выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, их устраняют и измерение повторяют.

12.3 Контроль точности

Контроль точности измерения массовой концентрации вещества проводят путем анализа образца с заранее известным значением массовой концентрации вещества — лабораторного контрольного образца (ЛКО).

В качестве ЛКО может быть использован:

- стандартный образец;
- референсный материал;
- рабочая проба с добавкой.

ЛКО хранят при температуре от 4 до 10°С в герметически закрытой, запарафиненной посуде не более 6 мес и выбирают таким образом, чтобы с течением времени при хранении в данных условиях он оставался стабильным по массовой концентрации веществ.

Относительное расхождение $\delta_{ЛКО}$, %, между массовой концентрацией вещества $\overline{X}_{изм}$, мг/дм^3 (г/дм^3 для метилового спирта), полученной в результате измерений ЛКО, и известным (приписанным) значением $X_{ат}$, мг/дм^3 (г/дм^3 для метилового спирта), вычисляют по формуле

$$\delta_{ЛКО} = \frac{\left|\overline{X}_{изм} - X_{ат}\right|}{X_{ат}} \cdot 100. \quad (29)$$

При этом должно выполняться условие

$$\delta_{ЛКО} \le \sqrt{\delta_{ат}^2 + \delta^2}, \quad (30)$$

где $\delta_{ат}$ — относительная погрешность массовой концентрации определяемого вещества в ЛКО, %;

δ — относительное значение показателя точности, приведенное в таблице 9, %.

12.4 Контроль стабильности результатов измерений

Контроль стабильности результатов измерений проводят в соответствии с требованиями ИСО 5725-6 с использованием контрольных карт. Контрольные карты строят по результатам измерений рабочих проб или ЛКО и используют их для проверки стабильности показателей точности.

Приложение А
(справочное)

Хроматограмма градуировочного раствора смеси веществ

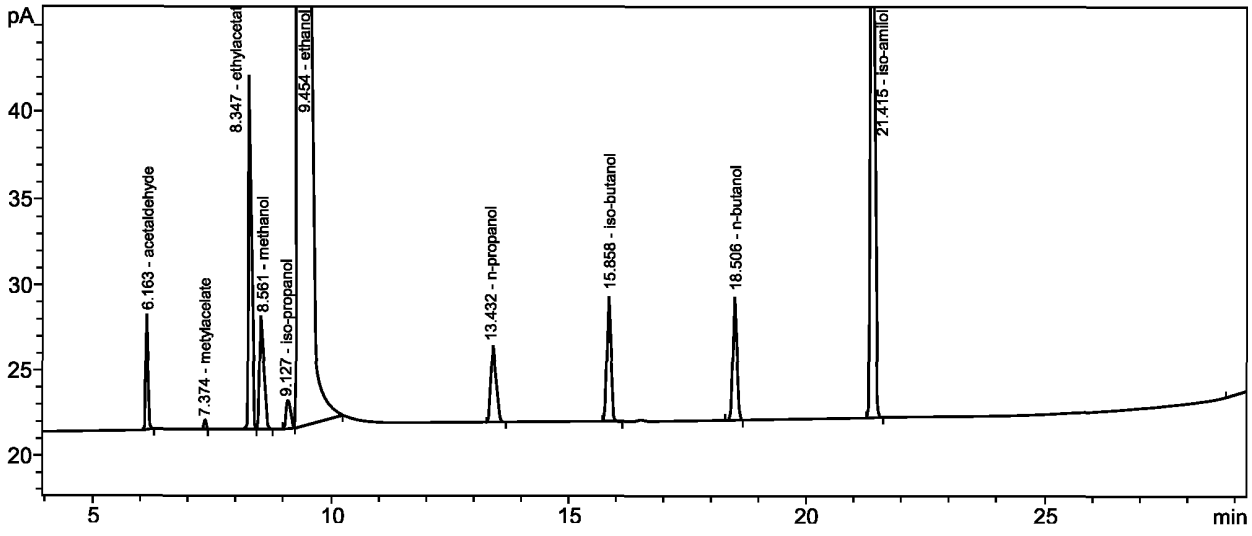


Рисунок А.1

УДК 663.241:543.632.523:543.544.3:006.354 МКС 67.160.10

Ключевые слова: альдегиды, эфиры, спирты, коньяки, коньячные дистилляты, бренди, метод газовой хроматографии

Редактор *Л.Л. Штендель*
Корректор *Г.В. Яковлева*
Компьютерная верстка *Ю.В. Поповой*

Сдано в набор 30.05.2016. Подписано в печать 30.08.2016. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,56.

Набрано в ИД «Юриспруденция», 115419, Москва, ул. Орджоникидзе, 11.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

Издано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995, Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru