

«Согласовано»

Директор РУП «БелГИМ»

Н. А. Жагора

«__» _____ 2012

«Утверждаю»

Директор НИИ ЯП БГУ

В. Г. Барышевский

«__» _____ 2012

**«ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ В ВОДКЕ И СПИРТЕ ЭТИЛОВОМ
МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ»**

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

МВИ

-2012

МИНСК 2012

Содержание

1 Назначение методики	3
2 Метод измерений	3
3 Точность измерения	3
4 Требования к средствам измерений, вспомогательному оборудованию, реактивам и материалам ..	5
5 Условия выполнения измерений	6
6 Требования к обеспечению безопасности выполняемых работ	6
7 Требования к обеспечению экологической безопасности	6
8 Требования к квалификации операторов	6
9 Подготовка к выполнению измерений.....	6
10 Выполнение измерений.....	11
11 Обработка результатов измерений. Оценка неопределенности измерений	11
12 Контроль точности результатов измерений	13
13 Оформление результатов измерений.....	13
Приложение А	14
Приложение Б	15

1 Назначение методики

Настоящая методика выполнения измерений (МВИ) распространяется на водку, спирт этиловый и устанавливает газохроматографический метод определения содержания следующих летучих компонентов (названия химических веществ в круглых скобках в соответствии с номенклатурой IUPAC): ацетальдегид (этаналь), метилацетат, этилацетат, метанол, спирт изопропиловый (2-пропанол), спирт пропиловый (1-пропанол), спирт изобутиловый (2-метил-1-пропанол), спирт бутиловый (1-бутанол), спирт изоамиловый (3-метил-1-бутанол). Методика пригодна для определения летучих компонентов в отгонах, полученных из окрашенных ликероводочных изделий и изделий с ароматическими добавками, других водно-спиртовых растворах.

Диапазон измеряемых массовых концентраций для метанола от 6,0 мг до 20000 мг в 1 литре безводного этилового спирта и для всех остальных летучих компонентов от 0,5 мг до 2000 мг в 1 литре безводного этилового спирта.

2 Метод измерений

Метод основан на хроматографическом разделении определяемых летучих компонентов в испытуемом образце на капиллярной колонке и последующем их детектировании пламенно-ионизационным детектором.

3 Точность измерения

Диапазоны измеряемых массовых концентраций, относительная погрешность, ОСКО повторяемости, предел повторяемости, промежуточное ОСКО прецизионности, предел промежуточной прецизионности и относительная стандартная неопределенность результатов измерений массовой концентрации определяемых компонентов приведены в таблице 1.

Таблица 1- Диапазоны определяемых массовых концентраций, относительное среднеквадратическое отклонение (ОСКО) повторяемости, предел повторяемости, промежуточное ОСКО прецизионности, предел промежуточной прецизионности и относительная стандартная неопределенность результатов измерений массовой концентрации определяемых компонентов.

Наименование определяемых компонентов	Диапазон измеряемых массовых концентраций	ОСКО повторяемости, $S_r, \%$	Предел повторяемости $r, \%$	Промежуточное ОСКО прецизионности, $S_{I(ТО)}, \%$	Предел промежуточной прецизионности, $R, \%$	Относительная стандартная неопределенность $u, \%$	Относительная расширенная неопределенность $U, \%$
Сивушное масло: 2-пропанол, мг/л	От 0,5 до 10 включ. Св. 10 » 2000 »	6,0	16,8	10,5	29,5	11,0	22,0
		2,0	5,6	3,0	8,4	6,0	12,0
1-пропанол, мг/л	От 0,5 до 10 включ. Св. 10 » 2000 »	6,0	16,8	10,5	29,5	11,0	22,0
		2,0	5,6	3,0	8,4	6,0	12,0
1-бутанол, мг/л	От 0,5 до 10 включ. Св. 10 » 2000 »	6,0	16,8	10,5	29,5	11,0	22,0
		2,0	5,6	3,0	8,4	6,0	12,0
изобутиловый спирт, мг/л	От 0,5 до 10 включ. Св. 10 » 2000 »	6,0	16,8	10,5	29,5	11,0	22,0
		2,0	5,6	3,0	8,4	6,0	12,0
изоамиловый спирт, мг/л	От 0,5 до 10 включ. Св. 10 » 2000 »	6,0	16,8	10,5	29,5	11,0	22,0
		2,0	5,6	3,0	8,4	6,0	12,0
Сложные эфиры: метилацетат, мг/л	От 0,5 до 10 включ. Св. 10 » 2000 »	6,0	16,8	10,5	29,5	11,0	22,0
		2,0	5,6	3,0	8,4	6,0	12,0
этилацетат, мг/л	От 0,5 до 10 включ. Св. 10 » 2000 »	6,0	16,8	10,5	29,5	11,0	22,0
		2,0	5,6	3,0	8,4	6,0	12,0
уксусный альдегид, мг/л	От 0,5 до 10 включ. Св. 10 » 2000 »	6,0	16,8	10,5	29,5	11,0	22,0
		2,0	5,6	3,0	8,4	6,0	12,0
метанол, мг/л	От 6,0 до 100 включ. Св.100 » 20000 »	6,0	16,8	10,5	29,5	11,0	22,0
		2,0	5,6	3,0	8,4	6,0	12,0

Показатели точности методики оценивались на образцах водно-спиртовых растворов с массовой концентрацией метанола от 6,0 мг до 20000 мг в 1 литре безводного этилового спирта и с массовой концентрацией всех остальных определяемых компонентов от 0,5 мг до 2000 мг в 1 литре безводного этилового спирта.

Численные значения показателей точности измерений получены в результате проведения внутри лабораторного эксперимента в соответствии с СТБ ИСО 5725-2 и отвечающего условиям повторяемости (15 серий из 2-х результатов единичного анализа) и промежуточной прецизионности.

Лабораторное смещение оценивали с использованием приготовленных весовым мето-

дом водно-спиртовых смесей с известными концентрациями определяемых компонентов в соответствии с требованиями СТБ ИСО 5725-4.

4 Требования к средствам измерений, вспомогательному оборудованию, реактивам и материалам

Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором, пределом детектирования не более $2 \cdot 10^{-12}$ С/с.

Микрошприц вместимостью 1 мкл, 5 мкл или 10 мкл.

Колба 2-100-2 по ГОСТ 1770.

Дозаторы с переменным объемом дозирования:

- 10-100 мм³ с шагом 1 мм³ и допускаемой погрешностью:

- 10 мм³ не более $\pm 2,5$ %,

- 100 мм³ не более $\pm 1,5$ %,

- 100-1000 мм³ с шагом 100 мм³ и допускаемой погрешностью:

- 100 мм³ не более $\pm 1,5$ %,

- 1000 мм³ не более $\pm 1,0$ %,

- 1000-5000 мм³ с шагом 100 мм³ и допускаемой погрешностью не более $\pm 1,0$ %.

Весы аналитические электронные с наибольшим пределом взвешивания 200 г, имеющие класс точности I и предел допускаемой погрешности не более $\pm 0,1$ мг по ГОСТ 24104-2001.

Секундомер.

Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2; цена деления 1 °С, пределы измерения 0 - 55 °С по ГОСТ 29224.

Микровials вместимостью 2 мл с завинчивающимися крышками и тефлонированной уплотнительной мембраной.

Компьютер, оснащенный программным обеспечением, например, Unichrom, позволяющим обрабатывать измеренные хроматографические данные.

Колонка хроматографическая капиллярная с полярной фазой длиной 50 м, внутренним диаметром 0,53 мм, толщиной пленки полярной фазы 0,5 мкм. Например, капиллярные колонки с полярной фазой Rt-WAX фирмы Restek. Допускается применение других капиллярных колонок с техническими характеристиками, обеспечивающими разделение, аналогичное, приведенному на рисунке 1.

Склянка для хранения градуировочной смеси с пробкой, обеспечивающей герметичность.

Стеклянная палочка.

Чашка ВП-1 по ГОСТ 29225.

Стаканчик для взвешивания по ГОСТ 25336.

Вата стеклянная или стеклоткань.

Альдегид уксусный технический по ТУ 38.402-62-148-94.

Метанол-яд по ГОСТ 6995.

Ацетон по ГОСТ 2603.

Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья "Крышталь супер-люкс" по СТБ 1334.

Метилацетат (метиловый эфир уксусной кислоты) по ТУ 6-00-5763450-118-91.

Этилацетат (этиловый эфир уксусной кислоты) по ТУ 2631-058-44493179-01.

Пропанол-н (1-пропанол, пропиловый спирт) по ТУ 2632-106-4449379-07.

Спирт изобутиловый (изобутиловый спирт, изобутанол) по ГОСТ 6016.

2-пропанол (изопропиловый спирт, изопропанол) по ТУ 2632-049-44493179.

1-бутанол (нормальный бутиловый спирт) по ТУ 2632-042-44493179.

Спирт изоамиловый по ГОСТ 5830.

Названия химических веществ в квадратных скобках приведены в соответствии с но-

мерами реестра CAS, в круглых скобках в соответствии с номенклатурой IUPAC: ацетальдегид [75-07-0] (этаналь), метилацетат [79-20-9], этилацетат [141-78-6], метанол [67-56-1], спирт изопропиловый [67-63-0] (2-пропанол), спирт пропиловый [71-23-8] (1-пропанол), спирт изобутиловый [78-83-1] (2-метил-1-пропанол), спирт бутиловый [71-36-3] (1-бутанол), спирт изоамиловый [123-51-3] (3-метил-1-бутанол).

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Газ-носитель - азот о.ч. по ГОСТ 9293. Допускается использовать генераторы азота.

Водород технический марки А по ГОСТ 3022. Допускается использовать генераторы водорода.

Воздух сжатый по ГОСТ 17433. Допускается использовать воздушный компрессор любого типа, обеспечивающий необходимое давление и чистоту воздуха в соответствии с инструкцией по эксплуатации газового хроматографа.

Допускается применение других средств измерений, материалов и реактивов с метрологическими характеристиками и по качеству не хуже указанных.

5 Условия выполнения измерений

5.1. При выполнении измерений в лаборатории должны соблюдаться следующие условия:

- температура окружающей среды $20 \pm 5^\circ\text{C}$;
- атмосферное давление $85\text{--}105$ кПа;
- относительная влажность воздуха не более 80 % при температуре $20 \pm 5^\circ\text{C}$;
- электропитание в соответствии с паспортом на хроматограф и персональный компьютер.

6 Требования к обеспечению безопасности выполняемых работ

При работе на газовом хроматографе следует соблюдать:

- правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением [8];
- требования взрывобезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.010;
- требования пожарной безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.004;
- требования электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019 и инструкцией по эксплуатации прибора.

При работе с чистыми веществами следует соблюдать требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.007. Контроль за содержанием вредных веществ в воздухе рабочей зоны должен проводиться в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005.

7 Требования к обеспечению экологической безопасности

В помещении при работе должна соблюдаться чистота. Хранение материалов и реактивов должно обеспечиваться с учетом их физических и химических свойств.

8 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке результатов могут быть допущены лица, имеющие высшее или среднее техническое образование, опыт работы в химической лаборатории и с газовым хроматографом. Оператор должен быть знаком с устройством хроматографа и операциями, проводимыми при выполнении измерений и обработке результатов.

9 Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: вывод хроматографа на рабочий режим, кондиционирование капиллярных колонок, приготовление градуировочных

растворов, установление градуировочной характеристики.

9.1 Подготовка газового хроматографа

Вывод хроматографа на рабочий режим проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

9.2 Кондиционирование капиллярной колонки

9.2.1 Новую капиллярную колонку помещают в термостат хроматографа и, не подсоединяя к детектору, продувают газом-носителем со скоростью 5 мл/мин при температуре термостата колонок 180 °С в течение 4 ч. Затем колонку подсоединяют к детектору и проверяют стабильность базовой линии при рабочей температуре термостата колонок.

9.2.2 После анализа особых водок и отгонов, полученных из ликеро-водочных изделий, кондиционирование колонки проводят при температуре термостата колонки 200 °С в течение одного часа.

9.3 Приготовление градуировочных смесей

Прибор градуируют по набору градуировочных смесей. Применяют градуировочные смеси, содержащие следующие вещества: уксусный альдегид, метилацетат, этилацетат, метанол, этанол, 1-пропанол, 2-пропанол, изобутиловый спирт, 1-бутанол, изоамиловый спирт.

9.3.1 Градуировочная смесь А

Для приготовления градуировочных водно-спиртовых растворов с массовой долей метанола 20000 мг на 1 литр безводного спирта и массовой долей всех остальных определяемых компонентов 2000 мг на 1 литр безводного спирта берут мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 100 мл и взвешивают на аналитических весах с погрешностью измерений не хуже 0,1 мг. Вес записывают. Наливают 50 мл этилового ректифицированного спирта. Производят взвешивание. Вес записывают. Вносят 2,5 мл метанола и по 0,25 мл всех остальных определяемых летучих компонентов. Точный вес каждого добавленного компонента записывают. Доводят до метки этиловым ректифицированным спиртом. Производят взвешивание. Вес добавленного этилового спирта записывают.

Рассчитывают полученные массовые концентрации всех определяемых компонентов в градуировочной смеси А (см. Приложение Б).

9.3.2 Градуировочная смесь В

Для приготовления градуировочных водно-спиртовых растворов с массовой долей метанола 1000 мг на 1 литр безводного спирта и массовой долей всех остальных определяемых компонентов 100 мг на 1 литр безводного спирта берут мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 100 мл и взвешивают на аналитических весах с погрешностью измерений не хуже 0,1 мг. Вес записывают. Наливают 50 мл этилового ректифицированного спирта. Производят взвешивание. Вес записывают. Наливают 5 мл градуировочной смеси А. Производят взвешивание. Вес добавленной градуировочной смеси А записывают. Доводят до метки этиловым ректифицированным спиртом. Производят взвешивание. Вес добавленного этилового спирта записывают.

Рассчитывают полученные массовые концентрации всех определяемых компонентов в градуировочной смеси В (см. Приложение Б).

9.3.3 Градуировочная смесь С

Для приготовления градуировочных водно-спиртовых растворов с массовой долей метанола 100 мг на 1 литр безводного спирта и массовой долей всех остальных определяемых компонентов 10 мг на 1 литр безводного спирта берут мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 100 мл и взвешивают на аналитических весах с погрешностью измерений не хуже 0,1 мг. Вес записывают. Наливают 50 мл этилового ректифицированного спирта.

Производят взвешивание. Вес записывают. Наливают 0,5 мл градуировочной смеси А. Производят взвешивание. Вес добавленной градуировочной смеси А записывают. Доводят до метки этиловым ректификованным спиртом. Производят взвешивание. Вес добавленного этилового спирта записывают.

Рассчитывают полученные массовые концентрации всех определяемых компонентов в градуировочной смеси С (см. Приложение Б).

9.3.4 Градуировочная смесь D

Для приготовления градуировочных водно-спиртовых растворов с массовой долей метанола 5 мг на 1 литр безводного спирта и массовой долей всех остальных компонентов 0,5 мг на 1 литр безводного спирта берут мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 100 мл и взвешивают на аналитических весах с погрешностью измерений не хуже 0,1 мг. Вес записывают. Наливают 50 мл этилового ректификованного спирта. Производят взвешивание. Вес записывают. Наливают 0,5 мл градуировочной смеси В. Производят взвешивание. Вес добавленной градуировочной смеси В записывают. Доводят до метки этиловым ректификованным спиртом. Производят взвешивание. Вес добавленного этилового спирта записывают.

Рассчитывают полученные массовые концентрации всех определяемых компонентов в градуировочной смеси D (см. Приложение Б).

Приготовленные градуировочные смеси разливают в хроматографические флаконы емкостью 2,5 мл, закрывают крышкой с тефлоновой прокладкой со стороны содержимого флакона, запечатывают парафильмом.

Градуировочные смеси хранят в холодильнике в герметично закрытой посуде. Срок хранения 6 мес.

9.3.5 Приготовление контрольного образца № 1

Для приготовления контрольного образца с водно-спиртового раствора с массовой долей метанола 10 мг на 1 литр безводного спирта и массовой долей всех остальных компонентов 1 мг на 1 литр безводного спирта берут мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 100 мл и взвешивают на аналитических весах с погрешностью измерений не хуже 0,1 мг. Вес записывают. Наливают 50 мл этилового ректификованного спирта. Производят взвешивание. Вес записывают. Наливают 1,0 мл градуировочной смеси В. Производят взвешивание. Вес добавленной градуировочной смеси А записывают. Доводят до метки этиловым ректификованным спиртом. Производят взвешивание. Вес добавленного этилового спирта записывают.

Рассчитывают полученные массовые концентрации всех определяемых компонентов в контрольном образце № 1 (см. Приложение Б).

Приготовленный контрольный образец разливают в хроматографические флаконы емкостью 2,5 мл, закрывают крышкой с тефлоновой прокладкой со стороны содержимого флакона, запечатывают парафильмом.

Контрольный образец хранят в холодильнике в герметично закрытой посуде. Срок хранения 6 мес.

9.3.6 Приготовление контрольного образца № 2

Для приготовления контрольного образца с водно-спиртового раствора с массовой долей метанола 500 мг на 1 литр безводного спирта и массовой долей всех остальных компонентов 50 мг на 1 литр безводного спирта берут мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 100 мл и взвешивают на аналитических весах с погрешностью измерений не хуже 0,1 мг. Вес записывают. Наливают 50 мл этилового ректификованного спирта. Производят взвешивание. Вес записывают. Наливают 2,5 мл градуировочной смеси А. Производят взвешивание. Вес добавленной градуировочной смеси А записывают. Доводят до метки этиловым ректификованным спиртом. Производят взвешивание. Вес добавленного этилового спирта записывают.

Рассчитывают полученные массовые концентрации всех определяемых компонентов в

контрольном образце № 2 (см. Приложение Б).

Приготовленный контрольный образец разливают в хроматографические флаконы емкостью 2,5 мл, закрывают крышкой с тефлоновой прокладкой со стороны содержимого флакона, запечатывают парафильмом.

Контрольный образец хранят в холодильнике в герметично закрытой посуде. Срок хранения 6 мес.

9.4 Градуировка хроматографа

9.4.1 Установление градуировочной характеристики

Градуировочные характеристики, выражающие зависимость отношения площадей пиков *i*-го вещества и этанола от отношений концентраций *i*-го вещества и этанола в градуировочной смеси, устанавливают по не менее 3-м градуировочным растворам, соответствующим началу, середине и концу диапазона измерений с концентрациями, близкими к измеряемым, приготовленным по п. 9.3 МВИ и обработанным по п. 11 МВИ.

Каждый градуировочный раствор хроматографируют не менее 2 раз, начиная с растворов с самой низкой концентрацией определяемых компонентов.

Измерения выполняют при следующих рекомендуемых режимах хроматографирования:

- продолжительность анализа, мин:	20;
- температура испарителя (инжектора), °С :	160;
- температура детектора, °С;	220;
- температура термостата колонок, °С :	первая изотерма 75*;
- длительность первой изотермы, мин:	7**
- скорость программирования температуры, °С/мин :	10
- температура термостата колонок, °С :	вторая изотерма 180***;
- длительность второй изотермы, мин:	2,5
- давление газа-носителя на входе в колонку, кПа :	26;
- коэффициент деления потока:	1 : 7;
- расход воздуха, мл/мин:	200;
- расход водорода, мл/мин:	20;
- расход поддерживающего газа (make-up), мл/мин:	20;
- объем пробы, мкл :	1,0.

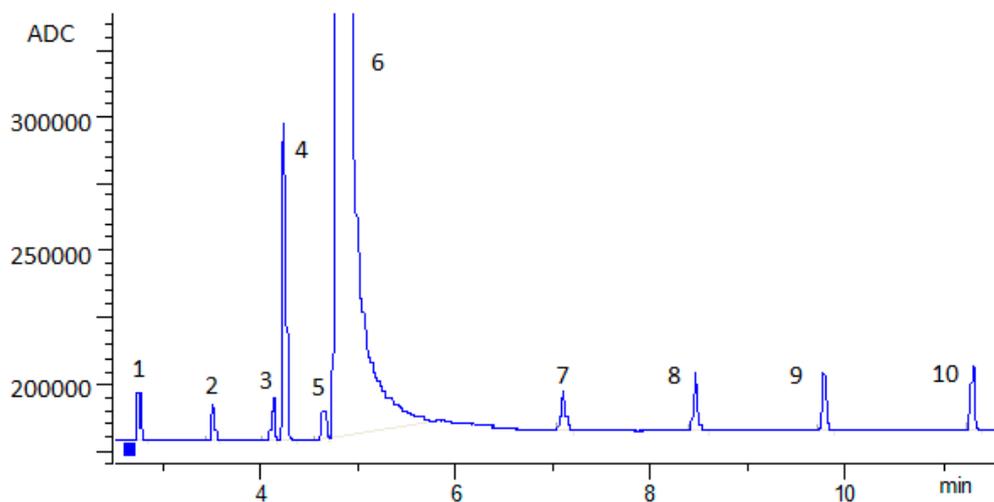
Примечание:

* - При недостаточном разделении этилацетата и метанола, например, при достаточно длительном сроке работы хроматографической колонки, следует понизить начальную температуру термостата колонки до 73 °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. При достаточном разделении можно уменьшить значение расхода газа-носителя на сбросе пробы.

Допускается проведение анализа в других условиях хроматографирования, обеспечивающих разделение и последовательность выхода веществ, аналогичные приведенному на рисунке 1.



1 - уксусный альдегид; 2 - метилацетат; 3 - этилацетат; 4 - метанол; 5 - 2-пропанол; 6 - этиловый спирт; 7 - 1-пропанол; 8 - изобутиловый спирт; 9 — 1-бутанол; 10 - изоамиловый спирт

Рисунок 1- Порядок выхода исследуемых компонентов

По результатам измерений строится графическая зависимость:

$$\left(\frac{C_i}{\rho_{Et}}\right)_i = f_i \left(\frac{S_i}{S_{Et}}\right) = d_i \cdot \left(\frac{S_i}{S_{Et}}\right)^{c_i} \quad , \quad (1)$$

где

$S'_i = \frac{S_i}{S_{Et}}$ – соотношение площадей хроматографических пиков *i*-го компонента и эталона;

$C'_i = \frac{C_i}{\rho_{Et}}$ – соотношение концентраций *i*-го компонента и эталона,

C_i - концентрация *i*-го компонента, мг/л, в пересчете на 1 литр безводного спирта,

ρ_{Et} – плотность безводного этанола, мг/л, при нормальных условиях $\rho_{Et} = 789300$ мг/л,

коэффициенты c_i и d_i определяются методом наименьших квадратов по формулам:

$$c_i = \frac{\frac{\sum_{j=1}^N \ln(S'_{ij}) \cdot \ln(C'_{ij})}{N} - \frac{\sum_{j=1}^N \ln(S'_{ij})}{N} \cdot \frac{\sum_{j=1}^N \ln(C'_{ij})}{N}}{\frac{\sum_{j=1}^N (\ln(S'_{ij}))^2}{N} - \left(\frac{\sum_{j=1}^N \ln(S'_{ij})}{N}\right)^2} \quad , \quad (2)$$

$$d_i = \exp\left(\frac{\sum_{j=1}^N \ln(C'_{ij})}{N} - c_i \cdot \frac{\sum_{j=1}^N \ln(S'_{ij})}{N}\right), \quad (3)$$

C'_{ij} - соотношения концентраций i -го компонента и этанола j -го уровня градуировочной смеси, S'_{ij} - соотношение площадей i -го компонента и этанола j -го уровня градуировочной смеси, индекс j соответствует градуировочным смесям А, В, С и D, где N – суммарное количество градуировочных точек.

Для полученных коэффициентов d_i и c_i выполняется проверка коэффициента аппроксимации R_i^2 , который определяется следующим выражением:

$$R_i^2 = 1 - \frac{\sum_{j=1}^{N'} (C_{ij} - C_{ij}(S'_{ij}))^2}{N'} \cdot \frac{1}{\frac{\sum_{j=1}^{N'} (C_i(S'_{ij}))^2}{N'} - \left(\frac{\sum_{j=1}^{N'} C_i(S'_{ij})}{N'}\right)^2}, \quad (4)$$

где N' - суммарное количество градуировочных точек.

Коэффициент аппроксимации R_i^2 не должен быть менее 0,995. Если коэффициент аппроксимации R_i^2 получился менее 0,995, выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам и принимают меры по их устранению.

10 Выполнение измерений

10.1 Отбор проб и подготовка образцов

Отбор проб для анализа водки производится по ГОСТ 5363; для анализа спирта по ГОСТ 5964.

Готовят образец водки или спирта. Для этого из одной бутылки водки или спирта, направленной в лабораторию для проведения измерений, в микровиалу вместимостью 2 мл, предварительно ополоснутую содержимым бутылки, пипеткой вместимостью 1 мл вносят 1 мл продукта.

10.2 Анализ образца

В испаритель (инжектор) микрошприцем вместимостью 10 мкл, 5 мкл или 1 мкл вводят 1 мкл испытуемого образца и выполняют хроматографическое разделение смеси в условиях, указанных в п.п. 9.4.1. Регистрируют пики в области времени удерживания, соответствующего каждому компоненту. Образец анализируют два раза в условиях повторяемости.

11 Обработка результатов измерений. Оценка неопределенности измерений

11.1 Обработка результатов измерений

Концентрация i -компонента в исследуемой пробе, мг/л в пересчете на 1 литр безводного этилового спирта рассчитывают по формуле

$$C_i = \rho_{Et} \cdot d_i \cdot \left(\frac{S_i}{S_{Et}}\right)^{c_i} \quad (5)$$

За результат измерения принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений, если выполняется условие приемлемости результатов по п. 11.2.

Результаты измерений массовых концентраций: уксусного альдегида, сложных эфиров (метилацетата и этилацетата), метанола, сивушного масла (1-пропанола, 2-пропанола, 1-бутанола, изобутилового и изоамилового спиртов) выражают в мг/л в пересчете на 1 литр безводный этилового спирта.

Для перевода концентрации метилового спирта в объемные проценты на 1 литр безводного этилового спирта необходимо полученное значение концентрации метилового спирта, выраженное в мг/л в пересчете на 1 л безводного спирта, разделить на величину плотности метилового спирта в соответствии со следующим выражением:

$$X_{Me} [\%] = C_{Me} [\text{мг/л}] / \rho_{Me} [\text{мг/л}] * 100 \% , \quad (6)$$

где величина плотности безводного метилового спирта ρ_{Me} равна 792800 мг/л.

11.2 Контроль приемлемости результатов измерений

Для определения приемлемости результатов измерений проводят контроль повторяемости. Результаты двух параллельных определений массовой концентрации i -го компонента считаются приемлемыми при выполнении условия:

$$\frac{2|C_{i1} - C_{i2}| \cdot 100}{(C_{i1} + C_{i2})} \leq r_i , \quad (7)$$

где 2 – число параллельных определений; C_{i1}, C_{i2} – результаты параллельных определений массовой концентрации i -го компонента в анализируемой пробе, мг/л в пересчете на 1 л безводного спирта; 100 – множитель для пересчета в процентах; r_i значения предела повторяемости i -го компонента, выраженные в %, приведены в таблице 1.

Если условие приемлемости по формуле (7) не выполняется, выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и повторяют выполнение измерений.

11.3. Форма представления результатов

При обеспечении статистического контроля измерений, неопределенность не должна превышать значений, приведенных в таблице 1.

Результат определения каждого исследуемого компонента представляется в виде:

$$C_i \pm k u_{C_i} , \quad (8)$$

где C_i – результат массовой концентрации i -го компонента в анализируемой пробе, мг/дм³ пересчете на 1 л безводного спирта; u_{C_i} – стандартная неопределенность определения массовой концентрации i -го компонента в анализируемой пробе соответственно (таблица 1), k – коэффициент охвата. Для выбранного уровня доверия $P=0,95$ $k=2$.

Результаты определения массовых концентраций определяемых компонентов указывают с округлением до двух значащих цифр.

В случае, если содержание компонента ниже или выше границ диапазона измерений массовых концентраций или объёмных долей, установленных в таблице 1, результаты представляют в виде $C_{cp}^i < 0,5$ мг/дм³ или $C_{cp}^i > 2000$ мг/дм³ – для массовой концентрации метанола и $C_{cp}^{Me} < 6,0$ мг/дм³ или $C_{cp}^{Me} > 20000$ мг/дм³ – для массовой концентрации всех остальных ле-

тучих компонентов.

12 Контроль точности результатов измерений

Контроль точности (неопределенности) получаемых результатов измерений осуществляется путем проведения измерений контрольных образцов, приготовленных по п.п. 9.3.5, 9.3.6 один раз в начале рабочего дня.

Результат измерений контрольного образца получают в соответствии с п.п 10 -11.

Контроль точности проводят по результатам сравнения измеренной массовой концентрации определяемых компонентов C_i в контрольном образце с известной массовой концентрацией C_i^{cert} определяемых компонентов в этом контрольном образце.

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|C_i - C_i^{cert}| \leq U, \quad (9)$$

где U – расширенная неопределенность, рассчитанная по следующей формуле $U = 2 \cdot u_{c_i} \cdot 0,01 \cdot C_i$, то точность считают удовлетворительной. Значение стандартной неопределенности u_{c_i} берут из табл. 1. При невыполнении условия (9) процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры к их устранению.

Контроль показателей точности результатов измерений в лаборатории при реализации методики можно осуществлять, используя метод контроля стабильности стандартного отклонения промежуточной прецизионности по п. 6.2.3 СТБ ИСО 5725-6, и правильности по п. 6.2.4 СТБ ИСО 5725-6 с применением контрольных карт Шухарта.

Периодичность контроля и процедуры контроля стабильности результатов измерений должны быть предусмотрены в руководстве по качеству лаборатории в соответствии с пунктом 4.2 СТБ ИСО/МЭК 17025.

13 Оформление результатов измерений

Результаты измерений оформляются по форме, установленной действующей в лаборатории системой регистрации данных.

Результаты должны включать следующую информацию:

- дату проведения измерений;
- наименование (шифр) испытуемого образца;
- результаты измерений, включая все необходимые данные и промежуточные расчеты;
- окончательный результат измерений;
- значение неопределенности измерений;
- фамилию оператора.

Приложение А

Библиография (Справочное)

- СТБ 978-2003 Водки белорусские. Общие технические условия
- СТБ 1334 Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Технические условия
- СТБ ИСО 5725-1 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Общие принципы и определения
- СТБ ИСО 5725-2 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений
- СТБ ИСО 5725-3 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений
- СТБ ИСО 5725-4 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений
- СТБ ИСО 5725-6 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике
- СТБ ИСО/МЭК 17025 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий
- ГОСТ 12.1.005 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны
- ГОСТ 12.1.007 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности
- ГОСТ 12.1.010 Система стандартов безопасности труда. Взрывобезопасность. Общие требования
- ГОСТ 12.1.019 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты
- ГОСТ 1770 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия
- ГОСТ 3022 Водород технический. Технические условия
- ГОСТ 5363 Водка. Правила приемки и методы анализа.
- ГОСТ 5964 Спирт этиловый. Правила приемки и методы анализа.
- ГОСТ 9293 (ИСО 2435) Азот газообразный и жидкий. Технические условия
- ГОСТ 17433 Промышленная чистота. Сжатый воздух. Классы загрязненности
- ГОСТ 29169 (ИСО 648) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

Приложение Б (справочное)

Расчёт полученных величин массовых концентраций определяемых летучих компонентов и их неопределённостей в приготавливаемых весовым методом градуировочных смесях и контрольных образцах

Градуировочные смеси А, В, С, D и контрольные образцы №1 и №2 приготавливаются в соответствии с МВИ п.9.3.1 – п.9.3.6. Расчёт полученных величин массовых концентраций определяемых летучих компонентов и их неопределённостей выполняется компьютерной программой ACCURACY, представляющей собой рабочий шаблон в MS Excel.

Экранное изображение области шаблона, описывающая расчёт массовых концентраций определяемых летучих компонентов и их неопределённостей в градуировочной смеси А, представлена на рис. 1.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
3														
4	Градуировочная смесь А (2000)													
5														
6		m^{Et}_1	100000	мг - масса добавленного исходного этанола										
7		P^{Et} , %	96	% - концентрация этанола в исходном растворе этанола										
8		$u(m^i_1)$	0,06	мг - стандартная неопределённость взвешивания добавляемого <i>i</i> -го определяемого летучего компонента в раствор А,										
9		$u(C^i(Et))$	15	% - относительная погрешность концентрации добавляемого <i>i</i> -го определяемого летучего компонента в исходном этаноле										
10		$(m^{Et}_1/\rho_{Et}) P^{Et}=V$	100	мл - объем вносимого этанола										
11		$u(m^{Et}_1)$	0,06	мг - стандартная неопределённость взвешивания добавляемого этанола,										
12		$u(P^{Et})$	0,03	% - стандартная неопределённость концентрации этанола										
13		ρ_{Et}	789300	мг/л - плотность безводного этанола при нормальных условиях										
14		Примеси в Et:	ацетальдегид	метилацетат	этилацетат	метанол	2-пропанол	1-пропанол	2-м-1-пропанол	1-бутанол	3-м-1-бутанол			
15		$C^i(Et)$	0,15	0	0	2,5	0,16	0	0	0	0			
16														
17		компонент	$C^i(1)$, мг/л	$u(C^i(1))$, мг/л	m^i , мг	P^i , %	$u(m^i_1)$, мг	$m^i(Et)$, мг	$u(C^i(Et))$, мг/л	m^{Et}_1 , мг	$u(m^{Et}_1)$, мг	P^{Et} , %	$u(P^{Et})$, %	$\Delta u(C^i(1))$, %
18		ацетальдегид	1641,2	0,0931	200	99,8	0,06	0,0150	0,0130	100000	0,06	96	0,0346	0,05
19		метилацетат	1641,2	0,0922	200	99,8	0,06	0,0000	0,0000	100000	0,06	96	0,0346	0,05
20		этилацетат	1641,2	0,0922	200	99,8	0,06	0,0000	0,0000	100000	0,06	96	0,0346	0,05
21		метанол	16411,0	0,7543	2000	99,8	0,06	0,2500	0,2165	100000	0,06	96	0,0346	0,04
22		2-пропанол	1641,2	0,0933	200	99,8	0,06	0,0160	0,0139	100000	0,06	96	0,0346	0,05
23		1-пропанол	1641,2	0,0922	200	99,8	0,06	0,0000	0,0000	100000	0,06	96	0,0346	0,05
24		2-м-1-пропанол	1641,2	0,0922	200	99,8	0,06	0,0000	0,0000	100000	0,06	96	0,0346	0,05
25		1-бутанол	1641,2	0,0922	200	99,8	0,06	0,0000	0,0000	100000	0,06	96	0,0346	0,05
26		3-м-1-бутанол	1641,2	0,0922	200	99,8	0,06	0,0000	0,0000	100000	0,06	96	0,0346	0,05
27														

Рис. 1 – Область шаблона, описывающая расчёт массовых концентраций определяемых летучих компонентов и их неопределённостей в градуировочной смеси А.

На рис.1 красным цветом выделена область, где выводится величина массовой концентрации компонента. Синим цветом выделен диапазон ячеек, в котором указано, какая масса компонента была внесена. Зелёным цветом окружены ячейки, в которых происходит расчёт и выводится значение абсолютной величины стандартной неопределённости массовой концентрации компонентов градуировочной смеси. Фиолетовым цветом выделена область, в которой указывается величина относительной стандартной неопределённости массовой

концентрации компонентов градуировочной смеси.

Расчёт массовой концентрации i -го летучего компонента в смеси А происходит по следующей формуле:

$$C^i(A) = \frac{m_A^i \cdot P^i + C^i(Et) \cdot (m_A^{Et} / \rho_{Et}) \cdot P^{Et}}{(m_A^{Et} / \rho_{Et}) \cdot P^{Et}}, \quad (1)$$

где m_A^i - масса добавленного i -го определяемого летучего компонента, мг;

m_A^{Et} - масса добавленного исходного этанола, мг;

$C^i(Et)$ - массовая концентрация добавленного i -го определяемого летучего компонента в исходном этаноле, мг на 1 литр АА;

P^i и P^{Et} - концентрация основного i -го компонента в исходном растворе i -ого определяемого летучего компонента и этанола (степень чистоты), соответственно, %;

ρ_{Et} - плотность безводного этанола, мг/л, при нормальных условиях $\rho_{Et} = 789300$ мг/л.

Расчёт стандартной неопределённости массовой концентрации определяемых летучих компонентов в смеси А происходит по следующей формуле:

$$u(C^i(A)) = \sqrt{((\partial C^i(A) / \partial m_A^i) \cdot u(m_A^i))^2 + ((\partial C^i(A) / \partial C^i(Et)) \cdot u(C^i(Et)))^2 + ((\partial C^i(A) / \partial m_A^{Et}) \cdot u(m_A^{Et}))^2 + ((\partial C^i(A) / \partial P^{Et}) \cdot u(P^{Et}))^2} =$$

$$= \sqrt{((P^i / V) \cdot u(m_1^i))^2 + ((m_1^i \cdot P^i / ((m_1^{Et} / \rho_{Et}) \cdot P^{Et})) / m_1^{Et} \cdot u(m_1^{Et}))^2 + ((m_1^i \cdot P^i) / ((m_1^{Et} / \rho_{Et}) \cdot (P^{Et})^2) \cdot u(P^{Et}))^2 + u(C^i(Et))^2}. \quad (2)$$

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
60													
61		Градуировочная смесь В (100)											
62													
63		m_A^A	4000	мг - масса добавленной градуировочной смеси А									
64		m_A^{Et}	80000	мг - масса добавленного этанола в смесь В									
65		$u(C^i(Et))$	15	% - относительная погрешность концентрации добавляемого i -го определяемого летучего компонента в исходном этаноле									
66		$u(m_A^A)$	0,06	мг - стандартная неопределённость взвешивания									
67		$u(m_A^{Et})$	0,06	мг - стандартная неопределённость взвешивания									
68		$u(P^{Et})$	0,03	% - стандартная неопределённость концентрации этанола									
69		ρ_{Et}	789300	мг/л - плотность безводного этанола при нормальных условиях									
70		Примеси в Et:	ацетальдегид	метилацетат	этилацетат	метанол	2-пропанол	1-пропанол	2-м-1-пропанол	1-бутанол	3-м-1-бутанол		
71		$C^i(Et)=$	0,15	0	0	2,5	0,16	0	0	0	0		
72													
73		компонент	$C^i(3)$, мг/л	$u(C^i(3))$, мг/л	$C^i(1)$, мг/л	$u(C^i(1))$, мг	$C^i(Et)$, мг/л	$u(C^i(Et))$, мг	$m_A^{Et}(1)$, мг	$u(m_A^{Et}(1))$, мг	$m_A^{Et}(3)$, мг	$u(m_A^{Et}(3))$, мг	$\Delta u(C^i(3))$, %
74		ацетальдегид	78,67	0,0133	1641,2	0,09	0,1500	0,0130	3600	0,06	80000	0,06	0,02
75		метилацетат	78,53	0,0046	1641,2	0,09	0,0000	0,0000	3600	0,06	80000	0,06	0,01
76		этилацетат	78,53	0,0046	1641,2	0,09	0,0000	0,0000	3600	0,06	80000	0,06	0,01
77		метанол	787,61	0,2106	16411,0	0,75	2,5000	0,2165	3600	0,06	80000	0,06	0,03
78		2-пропанол	78,68	0,0140	1641,2	0,09	0,1600	0,0139	3600	0,06	80000	0,06	0,02
79		1-пропанол	78,53	0,0046	1641,2	0,09	0,0000	0,0000	3600	0,06	80000	0,06	0,01
80		2-м-1-пропанол	78,53	0,0046	1641,2	0,09	0,0000	0,0000	3600	0,06	80000	0,06	0,01
81		1-бутанол	78,53	0,0046	1641,2	0,09	0,0000	0,0000	3600	0,06	80000	0,06	0,01
82		3-м-1-бутанол	78,53	0,0046	1641,2	0,09	0,0000	0,0000	3600	0,06	80000	0,06	0,01
83													

Рис. 2 - Область шаблона, описывающая расчёт массовых концентраций определяемых летучих компонентов и их неопределённостей в градуировочной смеси В. Оранжевым цветом выделены ячейки в которых указана масса добавленной смеси А.

Расчёт массовой концентрации *i*-го определяемого летучего компонента в смеси В происходит по следующей формуле:

$$C^i(B) = \frac{C^i(A) \cdot m_B^A}{m_B^{Et}(A) + m_B^{Et}} + \frac{C^i(Et) \cdot m_B^{Et}}{m_B^{Et}(A) + m_B^{Et}}, \quad (3)$$

где $C^i(A)$ - массовая концентрация *i*-го летучего компонента в смеси А, мг;

m_B^A - масса добавленной градуировочной смеси А, мг;

m_B^{Et} - масса добавленного этанола, мг;

$m_B^{Et}(A)$ - масса добавленного этанола в смесь В из смеси А, мг;

Расчёт стандартной неопределённости массовой концентрации летучих компонентов в смеси В происходит по следующей формуле:

$$u(C^i(B)) = \sqrt{\left(\frac{m_B^A}{m_B^{Et}(A) + m_B^{Et}} \cdot u(C^i(A))\right)^2 + \left(\frac{C^i(A)}{m_B^{Et}(A) + m_B^{Et}} \cdot u(m_B^A)\right)^2 + \left(\frac{C^i(A) \cdot m_B^A}{(m_B^{Et}(A) + m_B^{Et}) \cdot m_B^{Et}} \cdot u(m_B^{Et})\right)^2 + \left(\frac{m_B^{Et}}{m_B^{Et}(A) + m_B^{Et}} \cdot u(C^i(Et))\right)^2 + \left(\frac{C^i(Et)}{m_B^{Et}(A) + m_B^{Et}} \cdot u(m_B^{Et})\right)^2 + \left(\frac{C^i(Et) \cdot m_B^{Et}}{(m_B^{Et}(A) + m_B^{Et}) \cdot m_B^{Et}} \cdot u(m_B^{Et})\right)^2}, \quad (4)$$

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
87													
88	Градуировочная смесь С (10)												
89													
90													
91	m_C^{Et}	80000	мг - масса добавленного этанола в смесь С										
92	m_C^A	500	мг - масса добавленной градуировочной смеси А										
93	$u(C^i(Et))$	15	% - относительная погрешность концентрации добавляемого <i>i</i> -го определяемого летучего компонента в исходном этаноле										
94	$u(m_C^A)$	0,06	мг - стандартная неопределённость взвешивания										
95	$u(m_C^{Et})$	0,06	мг - стандартная неопределённость взвешивания										
96	Примеси в Et	ацетальдегид	метилацетат	этилацетат	метанол	2-пропанол	1-пропанол	2-м-1-пропанол	1-бутанол	3-м-1-бутанол			
97	$C^i(Et)=$	0,15	0	0	2,5	0,16	0	0	0	0			
98													
99	компонент	$C^i(4)$, мг/л	$u(C^i(4))$, мг/л	$C^i(1)$, мг/л	$u(C^i(1))$, мг	$C^i(Et)$, мг/л	$u(C^i(Et))$, мг	$m_{i(1)}^{Et}$, мг	$u(m_{i(1)}^{Et})$, мг	$m_{i(1)}^{Et}$, мг	$u(m_{i(1)}^{Et})$, мг	$\Delta u(C^i(4))$, %	
100	ацетальдегид	10,35	0,0130	1641,2	0,09	0,1500	0,0130	450	0,06	80000	0,06	0,13	
101	метилацетат	10,20	0,0013	1641,2	0,09	0,0000	0,0000	450	0,06	80000	0,06	0,01	
102	этилацетат	10,20	0,0013	1641,2	0,09	0,0000	0,0000	450	0,06	80000	0,06	0,01	
103	метанол	104,48	0,2157	16411,0	0,75	2,5000	0,2165	450	0,06	80000	0,06	0,21	
104	2-пропанол	10,36	0,0138	1641,2	0,09	0,1600	0,0139	450	0,06	80000	0,06	0,13	
105	1-пропанол	10,20	0,0013	1641,2	0,09	0,0000	0,0000	450	0,06	80000	0,06	0,01	
106	2-м-1-пропанол	10,20	0,0013	1641,2	0,09	0,0000	0,0000	450	0,06	80000	0,06	0,01	
107	1-бутанол	10,20	0,0013	1641,2	0,09	0,0000	0,0000	450	0,06	80000	0,06	0,01	
108	3-м-1-бутанол	10,20	0,0013	1641,2	0,09	0,0000	0,0000	450	0,06	80000	0,06	0,01	
109													

Рис. 3 - Область шаблона, описывающая расчёт массовых концентраций определяемых летучих компонентов и их неопределённостей в градуировочной смеси С. Красным цветом выделены ячейки в которых указана масса добавленной смеси А.

Расчёт массовой концентрации *i*-го летучего компонента в смеси С происходит по следующей формуле:

$$C^i(C) = \frac{C^i(A) \cdot m_C^A}{m_C^{Et}(A) + m_C^{Et}} + \frac{C^i(Et) \cdot m_C^{Et}}{m_C^{Et}(A) + m_C^{Et}}, \quad (5)$$

где m_C^A - масса добавленной градуировочной смеси А, мг;

m_C^{Et} - масса добавленного этанола, мг;

$m_C^{Et}(A)$ - масса добавленного этанола в смесь С из смеси А, мг;

Расчёт стандартной неопределённости массовой концентрации летучих компонентов в смеси С происходит по следующей формуле:

$$u(C^i(C)) = \sqrt{\left(\frac{m_C^A}{m_C^A(A) + m_C^{Et}} \cdot u(C^i(A))\right)^2 + \left(\frac{C^i(A)}{m_C^A(A) + m_C^{Et}} \cdot u(m_C^A)\right)^2 + \left(\frac{C^i(A) \cdot m_C^A}{(m_C^A(A) + m_C^{Et}) \cdot m_C^{Et}} \cdot u(m_C^{Et})\right)^2 + \left(\frac{m_C^{Et}}{m_C^A(A) + m_C^{Et}} \cdot u(C^i(Et))\right)^2 + \left(\frac{C^i(Et)}{m_C^A(A) + m_C^{Et}} \cdot u(m_C^{Et})\right)^2 + \left(\frac{C^i(Et) \cdot m_C^{Et}}{(m_C^A(A) + m_C^{Et}) \cdot m_C^{Et}} \cdot u(m_C^{Et})\right)^2} \quad (6)$$

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
218													
219	Градуировочная смесь D (0,5)												
220													
221		m_D^{Et}	80000	мг - масса добавленного этанола в смесь D									
222		m_D^B	400	мг - масса добавленной градуировочной смеси B									
223		$u(m_D^B)$	0,06	мг - стандартная неопределённость взвешивания									
224		$u(m_D^{Et})$	0,06	мг - стандартная неопределённость взвешивания									
225		$u(C^i(Et))$	15	% - относительная погрешность концентрации добавляемого i-го определяемого летучего компонента в исходном этаноле									
226													
227		Примеси в Et:	ацетальдегид	метилацетат	этилацетат	метанол	2-пропанол	1-пропанол	2-м-1-пропанол	1-бутанол	3-м-1-бутанол		
228		$C^i(Et)=$	0,15	0	0	2,5	0,16	0	0	0	0		
229													
230		компонент	$C^i(9)$, мг/л	$u(C^i(9))$, мг/л	$C^i(3)$, мг/л	$u(C^i(3))$, мг	$C^i(Et)$, мг/л	$u(C^i(Et))$, мг	$m_{9(3)}^{Et}$, мг	$u(m_{9(3)}^{Et})$, мг	m_9^{Et} , мг	$u(m_9^{Et})$, мг	$\Delta u(C^i(9))$, %
231		ацетальдегид	0,541	0,0129	78,7	0,013	0,15	0,01299	384	0,06	80000	0,06	2,39
232		метилацетат	0,391	0,0001	78,5	0,005	0,00	0,00000	384	0,06	80000	0,06	0,02
233		этилацетат	0,391	0,0001	78,5	0,005	0,00	0,00000	384	0,06	80000	0,06	0,02
234		метанол	6,407	0,2155	787,6	0,211	2,50	0,21651	384	0,06	80000	0,06	3,36
235		2-пропанол	0,551	0,0138	78,7	0,014	0,16	0,01386	384	0,06	80000	0,06	2,50
236		1-пропанол	0,391	0,0001	78,5	0,005	0,00	0,00000	384	0,06	80000	0,06	0,02
237		2-м-1-пропанол	0,391	0,0001	78,5	0,005	0,00	0,00000	384	0,06	80000	0,06	0,02
238		1-бутанол	0,391	0,0001	78,5	0,005	0,00	0,00000	384	0,06	80000	0,06	0,02
239		3-м-1-бутанол	0,391	0,0001	78,5	0,005	0,00	0,00000	384	0,06	80000	0,06	0,02
240													

Рис. 4 - Область шаблона, описывающая расчёт массовых концентраций определяемых летучих компонентов и их неопределённостей в градуировочной смеси D. Красным цветом выделены ячейки в которых указана масса добавленной смеси B.

Расчёт массовой концентрации i-го летучего компонента в смеси D происходит по следующей формуле:

$$C^i(D) = \frac{C^i(B) \cdot m_D^B}{m_D^{Et}(B) + m_D^{Et}} + \frac{C^i(Et) \cdot m_D^{Et}}{m_D^{Et}(B) + m_D^{Et}}, \quad (7)$$

где $C^i(B)$ - массовая концентрация i-го летучего компонента в добавленной смеси B, мг;

m_D^B - масса добавленной градуировочной смеси B, мг;

m_D^{Et} - масса добавленного этанола, мг;

$m_D^{Et}(B)$ - масса добавленного этанола в смесь D из смеси B, мг;

Расчёт стандартной неопределённости массовой концентрации летучих компонентов в смеси D происходит по следующей формуле:

$$u(C^i(D)) = \sqrt{\left(\frac{m_D^B}{m_D^B(A) + m_D^{Et}} \cdot u(C^i(B))\right)^2 + \left(\frac{C^i(B)}{m_D^B(A) + m_D^{Et}} \cdot u(m_D^B)\right)^2 + \left(\frac{C^i(B) \cdot m_D^B}{(m_D^B(A) + m_D^{Et}) \cdot m_D^{Et}} \cdot u(m_D^{Et})\right)^2 + \left(\frac{m_D^{Et}}{m_D^B(A) + m_D^{Et}} \cdot u(C^i(Et))\right)^2 + \left(\frac{C^i(Et)}{m_D^B(A) + m_D^{Et}} \cdot u(m_D^{Et})\right)^2 + \left(\frac{C^i(Et) \cdot m_D^{Et}}{(m_D^B(A) + m_D^{Et}) \cdot m_D^{Et}} \cdot u(m_D^{Et})\right)^2} \quad (8)$$

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
2													
3													
4	Контрольный образец №1												
5													
6		m^{Et}	80000	мг - масса добавленного этанола									
7		m^B	800	мг - масса добавленной градуировочной смеси В									
8		$u(m^B)$	0,06	мг - стандартная неопределённость взвешивания									
9		$u(m^{Et})$	0,06	мг - стандартная неопределённость взвешивания добавляемого этанола									
10		$u(C^i(Et))$	15	% - относительная погрешность концентрации добавляемого i-го определяемого летучего компонента в исходном этаноле									
11													
12		Примеси в Et:	ацетальдегид	метилацетат	этилацетат	метанол	2-пропанол	1-пропанол	2-м-1-пропанол	1-бутанол	3-м-1-бутанол		
13		$C^i(Et)=$	0,15	0	0	2,5	0,16	0	0	0	0		
14													
15		компонент	$C^i(8)$, мг/л	$u(C^i(8))$, мг/л	$C^i(3)$, мг/л	$u(C^i(3))$, мг	$C^i(Et)$, мг/л	$u(C^i(Et))$, мг	$m_{Et}^i(3)$, мг	$u(m_{Et}^i(3))$, мг	m_{Et}^i , мг	$u(m_{Et}^i)$, мг	$\Delta u(C^i(8))$, %
16		ацетальдегид	0,93	0,0129	78,67	0,013	0,15	0,0130	768	0,06	80000	0,06	1,39
17		метилацетат	0,78	0,0004	78,53	0,005	0,00	0,0000	768	0,06	80000	0,06	0,05
18		этилацетат	0,78	0,0004	78,53	0,005	0,00	0,0000	768	0,06	80000	0,06	0,05
19		метанол	10,28	0,2145	787,61	0,211	2,50	0,2165	768	0,06	80000	0,06	2,09
20		2-пропанол	0,94	0,0137	78,68	0,014	0,16	0,0139	768	0,06	80000	0,06	1,46
21		1-пропанол	0,78	0,0004	78,53	0,005	0,00	0,0000	768	0,06	80000	0,06	0,05
22		2-м-1-пропанол	0,78	0,0004	78,53	0,005	0,00	0,0000	768	0,06	80000	0,06	0,05
23		1-бутанол	0,78	0,0004	78,53	0,005	0,00	0,0000	768	0,06	80000	0,06	0,05
24		3-м-1-бутанол	0,78	0,0004	78,53	0,005	0,00	0,0000	768	0,06	80000	0,06	0,05
25													

Рис. 5 - Область шаблона, описывающая расчёт массовых концентраций расчёт массовых концентраций определяемых летучих компонентов и их неопределённостей в контрольном образце №1.

Расчёт массовой концентрации i-го летучего компонента в контрольном образце №1 происходит по следующей формуле:

$$C_1^i = \frac{C^i(B) \cdot (m_{Et}(B) / \rho_{Et}) \cdot P^{Et} + C^i(0) \cdot (m_{Et}(0) / \rho_{Et}) \cdot P^{Et}}{((m_{Et}(B) + m_{Et}(0)) / \rho_{Et}) \cdot P^{Et}}, \quad (9)$$

$m_{Et}(B)$ - масса добавленного этанола при внесении в данный контрольный образец №1 градуировочной смеси В, мг,

$m_{Et}(0)$ - масса добавленного этанола при внесении в данный контрольный образец №1 исходного этанола, мг.

Расчёт стандартной неопределённости массовой концентрации i-го летучего компонента в контрольном образце №1 происходит по следующей формуле:

$$u(C_1^i) = \sqrt{((\partial C_1^i / \partial C^i(B)) \cdot u(C^i(B)))^2 + ((\partial C_1^i / \partial m_{Et}(B))) \cdot u(m_{Et}(B)))^2 + ((\partial C_1^i / \partial m_{Et}(0))) \cdot u(m_{Et}(0)))^2 + ((\partial C_1^i / \partial C^i(0)) \cdot u(C^i(0)))^2} =$$

$$= \sqrt{((m_{Et}(B) / (m_{Et}(B) + m_{Et}(0))) \cdot u(C^i(B)))^2 + ((C^i(B) / (m_{Et}(0) + m_{Et}(0))) \cdot u(m_{Et}(B)))^2 + ((C^i(B) \cdot m_{Et}(B)) / ((m_{Et}(B) + m_{Et}(0)) \cdot m_{Et}(0))) \cdot u(m_{Et}(0)))^2 +$$

$$\sqrt{((m_{Et}(0) / (m_{Et}(B) + m_{Et}(0))) \cdot u(C^i(0)))^2 + ((C^i(0) / (m_{Et}(B) + m_{Et}(0))) \cdot u(m_{Et}(0)))^2 + ((C^i(0) \cdot m_{Et}(0)) / ((m_{Et}(B) + m_{Et}(0)) \cdot m_{Et}(0))) \cdot u(m_{Et}(0)))^2}. \quad (10)$$

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
29													
30	Контрольный образец №2												
31													
32		m_{Et}^{Et}	80000	мг - масса добавленного этанола									
33		m_{Et}^A	2000	мг - масса добавленной градуировочной смеси А									
34		$u(C^i(Et))$	15	% - относительная погрешность концентрации добавляемого i-го определяемого летучего компонента в исходном этаноле									
35		$u(m_{Et}^A)$	0,0577	мг - стандартная неопределённость взвешивания									
36		$u(m_{Et}^{Et})$	0,0577	мг - стандартная неопределённость взвешивания добавляемого этанола									
37													
38		Примеси в Et:	ацетальдегид	метилацетат	этилацетат	метанол	2-пропанол	1-пропанол	2-м-1-пропанол	1-бутанол	3-м-1-бутанол		
39		$C^i(Et)=$	0,15	0	0	2,5	0,16	0	0	0	0		
40													
41		компонент	$C^i(4)$, мг/л	$u(C^i(4))$, мг/л	$C^i(1)$, мг/л	$u(C^i(1))$, мг	$C^i(Et)$, мг/л	$u(C^i(Et))$, мг	$m_{Et}^{Et}(1)$, мг	$u(m_{Et}^A)$, мг	m_{Et}^{Et} , мг	$u(m_{Et}^{Et})$, мг	$\Delta u(C^i(4))$, %
42		ацетальдегид	40,27	0,0130	1641,2	0,093	0,1500	0,0130	1800	0,06	80000	0,06	0,03
43		метилацетат	40,13	0,0025	1641,2	0,092	0,0000	0,0000	1800	0,06	80000	0,06	0,01
44		этилацетат	40,13	0,0025	1641,2	0,092	0,0000	0,0000	1800	0,06	80000	0,06	0,01
45		метанол	403,69	0,2129	16411,0	0,754	2,5000	0,2165	1800	0,06	80000	0,06	0,05
46		2-пропанол	40,28	0,0138	1641,2	0,093	0,1600	0,0139	1800	0,06	80000	0,06	0,03
47		1-пропанол	40,13	0,0025	1641,2	0,092	0,0000	0,0000	1800	0,06	80000	0,06	0,01
48		2-м-1-пропанол	40,13	0,0025	1641,2	0,092	0,0000	0,0000	1800	0,06	80000	0,06	0,01
49		1-бутанол	40,13	0,0025	1641,2	0,092	0,0000	0,0000	1800	0,06	80000	0,06	0,01
50		3-м-1-бутанол	40,13	0,0025	1641,2	0,092	0,0000	0,0000	1800	0,06	80000	0,06	0,01
51													

Рис. 6 - Область шаблона, описывающая расчёт массовых концентраций расчёт массовых концентраций определяемых летучих компонентов и их неопределённостей в контрольном образце №2.

Расчёт массовой концентрации i-го летучего компонента в контрольном образце №2 происходит по следующей формуле:

$$C_2^i = \frac{C^i(A) \cdot (m_{Et}(A) / \rho_{Et}) \cdot P^{Et} + C^i(0) \cdot (m_{Et}(0) / \rho_{Et}) \cdot P^{Et}}{((m_{Et}(A) + m_{Et}(0)) / \rho_{Et}) \cdot P^{Et}}, \quad (11)$$

$m_{Et}(A)$ - масса добавленного этанола при внесении в данный контрольный образец № 2 градуировочной смеси А, мг,

$m_{Et}(0)$ - масса добавленного этанола при внесении в данный контрольный образец № 2 исходного этанола, мг.

Расчёт стандартной неопределённости массовой концентрации i-го летучего компонента в контрольном образце №2 происходит по следующей формуле:

$$u(C_2^i) = \sqrt{((\partial C_2^i / \partial C^i(A)) \cdot u(C^i(A)))^2 + ((\partial C_2^i / \partial m_{Et}(A))) \cdot u(m_{Et}(A)))^2 + ((\partial C_2^i / \partial m_{Et}(0))) \cdot u(m_{Et}(0)))^2 + ((\partial C_2^i / \partial C^i(0)) \cdot u(C^i(0)))^2} =$$

$$= \sqrt{((m_{Et}(A) / (m_{Et}(A) + m_{Et}(0))) \cdot u(C^i(A)))^2 + ((C^i(A) / (m_{Et}(A) + m_{Et}(0))) \cdot u(m_{Et}(A)))^2 + ((C^i(A) \cdot m_{Et}(A) / ((m_{Et}(A) + m_{Et}(0)) \cdot m_{Et}(0))) \cdot u(m_{Et}(0)))^2} +$$

$$\sqrt{((m_{Et}(0) / (m_{Et}(A) + m_{Et}(0))) \cdot u(C^i(0)))^2 + ((C^i(0) / (m_{Et}(A) + m_{Et}(0))) \cdot u(m_{Et}(0)))^2 + ((C^i(0) \cdot m_{Et}(0) / ((m_{Et}(A) + m_{Et}(0)) \cdot m_{Et}(0))) \cdot u(m_{Et}(0)))^2}, \quad (12)$$