

Министерство образования Республики Беларусь
Белорусский государственный университет
Научно-исследовательское учреждение «Институт ядерных проблем»
Белгосуниверситета

УДК 543.544:543.8

С.В.Черепица, Н.И.Заяц, А.Н.Коваленко, Н.В.Кулевич,
А.Л.Мазаник, Н.М.Макоед, С.Н.Сытова

**Прямое определение количественного состава примесей в
алкогольной и спиртосодержащей продукции.
Полное описание метода**

Минск 2013

Сведения об авторах

Черепица Сергей Вячеславович, НИИ ЯП БГУ, зав. лабораторией аналитических исследований, канд. физ.-мат. наук, Заяц Наталья Ивановна, БГТУ, канд. техн. наук, доцент, Коваленко Антон Николаевич, НИИ ЯП БГУ, научн. сотр., Кулевич Никита Валерьевич, НИИ ЯП БГУ, инженер, Мазаник Аркадий Леонидович, НИИ ЯП БГУ, старший научн. сотр., Макоед Николай Михайлович, НИИ ЯП БГУ, научн. сотр., Сытова Светлана Николаевна, НИИ ЯП БГУ, ученый секретарь, канд. физ.-мат. наук

Решение о депонировании рукописи : Ученый Совет НИИ ЯП БГУ, протокол № 169 от 29 января 2013 г.

Рецензенты: *С.С.Ветохин*, заведующий кафедрой физико-химических методов сертификации продукции БГТУ, канд. фз.-мат. наук, доцент;

С.А.Мечковский, профессор кафедры аналитической химии БГУ, доктор хим. наук.

Черепица, С. В. Прямое определение количественного состава примесей в алкогольной и спиртосодержащей продукции. Полное описание метода / С. В. Черепица, Н. И. Заяц, А. Н. Коваленко, Н. В. Кулевич, А. Л. Мазаник, Н. М. Макоед, С. Н. Сытова; НИИ ЯП БГУ. — Мн., 2013. — 230 с. : 357 илл., 40 табл. — Библиогр.: с. 18 (16 назв.) — Рус. — Деп. в ГУ «БелИСА» 31.01.2013 № Д20133

На основе анализа нормативной базы по обеспечению контроля качества и безопасности алкогольной и спиртосодержащей продукции, существующей в мире, сделан вывод о возможности использования и внедрения в эту базу в виде межгосударственного стандарта нового метода выполнения измерений, заключающегося в использовании этанола в качестве внутреннего стандарта при количественном определении компонентного состава примесей в алкогольной и спиртосодержащей продукции. Полученные значения относительной стандартной неопределенности во всем диапазоне концентраций определяемых примесей не превосходят 10%. Разработанный метод может быть легко внедрен в повседневную практику аналитических и контрольных лабораторий. Представленные результаты указывают, что новый межгосударственный стандарт выполнения измерений на основе предложенного метода позволит существенно повысить уровень достоверности определяемых данных и значительно упростить саму процедуру выполнения измерений.

В работе дается полное описание теоретических основ предлагаемого метода, результаты экспериментальных исследований по определению метрологических характеристик предложенного метода, его верификации и валидации на нескольких спиртзаводах России и Беларуси, а также в качестве приложений – методика выполнения измерений «Определение летучих компонентов в водке и спирте этиловом методом газовой хроматографии», оценка точности и неопределенности результатов измерений, выполненных в соответствии с этой методикой, экспериментальные данные, хроматограммы и рассчитанные метрологические характеристики измерений экспериментальных образцов.

Charapitsa, S. V. Direct Determination of Volatile Compounds in Alcohol Drinks and Spirit Products by Gas Chromatography. Complet Description of the method. / S. V. Charapitsa, N.I.Zayatz, A.N. Kavalenka, N. V. Kulevich, A.L.Mazanik, N. M. Makoed, S.N. Sytova; Research Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University. — Minsk, 2013. — 230 p. : 357 ill., 40 tables. — Bibliography: p. 18 (16 items) — Russian.

On the basis of analysis of the existing standard base for safety and quality testing of spirit drinks existing in the world, the conclusion about possibility of using and adoption in this base in the form of transnational standard of new method is done. This new method consists in using of ethanol as internal standard for quantitative determination of impurities concentration in alcohol drinks and spirit products. Values of relative standard uncertainty in the whole range of concentrations of main volatile compounds doesn't exceed 10 %. Proposed method can be easily implemented in daily practice of analytical and testing laboratories. Results obtained show the new international standard of measurement procedure allows to increase trueness of determining data and considerably simplify the procedure of measurement.

In the work it is proposed the complet description of theoretical background of the method, experimental results on determination of its metrological characteristics, verification and validation of this method at several distillery plants of Russia and Belarus. As appendix we propose procedure “Determination of volatile compounds in vodka and ethanol by gas chromatography”, estimate of accuracy and uncertainty estimate of results of measurements by this procedure, experimental data, chromatograms and calculated metrological characteristics of measurements of experimental samples.

Содержание

Введение	4
Теория метода	5
Экспериментальные исследования	7
Заключение	17
Библиография	18
Приложение 1. Методика выполнения измерений «Определение летучих компонентов в водке и спирте этиловом методом газовой хроматографии»	19
1 Назначение методики.....	20
2 Метод измерений.....	20
3 Точность измерения.....	20
4 Требования к средствам измерений, вспомогательному оборудованию, реактивам и материалам.....	21
5 Условия выполнения измерений.....	23
6 Требования к обеспечению безопасности выполняемых работ.....	23
7 Требования к обеспечению экологической безопасности.....	23
8 Требования к квалификации операторов.....	23
9 Подготовка к выполнению измерений.....	23
10 Выполнение измерений.....	28
11 Обработка результатов измерений. Оценка неопределенности измерений.....	28
12 Контроль точности результатов измерений.....	29
13 Оформление результатов измерений.....	30
Приложение А.....	31
Приложение Б.....	32
Приложение 2. Оценка точности и неопределенности результатов измерений, выполненных в соответствии с методикой выполнения измерений «Определение летучих компонентов в водке и спирте этиловом методом газовой хроматографии»	41
1 Назначение МВИ.....	42
2 Оценка точности результатов измерений.....	42
2.1 Экспериментальные исследования.....	42
2.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы.....	42
2.3 Стандартное отклонение повторяемости и промежуточной прецизионности.....	43
2.4 Оценка правильности метода.....	47
3 Оценка неопределенности измерений.....	47
3.1 Данные по промежуточной прецизионности.....	48
3.2 Данные по смещению (b).....	48
3.2.1 Неопределенность концентрации определяемых компонентов в образцах для проведения экспериментов.....	48
3.2.1.1 Измерительная задача.....	49
3.2.1.2 Средства измерений, реактивы и материалы.....	49
3.2.2 Экспериментальный образец № 1.....	49
3.2.3 Экспериментальный образец № 2.....	52
3.2.4 Экспериментальный образец № 3.....	53
3.2.5 Экспериментальный образец № 4.....	55
3.2.6 Экспериментальный образец № 5.....	56
3.2.7 Экспериментальный образец № 6.....	58

3.2.8 Экспериментальный образец №7.....	59
3.2.9 Экспериментальный образец № 8.....	61
3.3 Стандартная неопределенность	62
Приложение 3. Экспериментальные данные и рассчитанные метрологические характеристики измерений экспериментальных образцов. Приложение к оценке точности и неопределенности результатов измерений, выполненных в соответствии с методикой выполнения измерений «Определение летучих компонентов в водке и спирте этиловом методом газовой хроматографии».	63
Приложение 4. Хроматограммы. Приложение к оценке точности и неопределенности результатов измерений, выполненных в соответствии с методикой выполнения измерений «Определение летучих компонентов в водке и спирте этиловом методом газовой хроматографии».....	105

Введение

Целью служб по обеспечению контроля качества и безопасности алкогольной и спиртосодержащей продукции во всем мире является постоянный контроль и повышение качества данной продукции, а также совершенствование и упрощение самих процедур контроля. Во всех национальных стандартах по контролю качества и безопасности алкогольной продукции [1–7] прописано исследование следующих летучих компонентов: ацетальдегид, метилацетат, этилацетат, метанол, 2-пропанол, 1-пропанол, изобутанол, 1-бутанол, изоамилол. Результаты анализа выражаются в мг на литр безводного спирта (Absolute Alcohol – AA). Во всех странах мира за исключением стран СНГ анализ выполняется по методу внутреннего стандарта (Internal Standard – IS) [1–3]. В качестве последнего наиболее часто используется 1-пентанол. Метод обеспечивает высокую достоверность получаемых данных. Однако процедура введения вещества внутреннего стандарта в исследуемый образец на уровне нескольких ppm (10^{-4} %) требует высокого уровня профессиональной подготовки специалистов, выполняющих анализы. В странах СНГ анализ выполняется по методу внешнего стандарта (External Standard – ES) [4–7], который оказывается чувствительным к нестабильности работы газового хроматографа.

В [8–11] было предложено в качестве внутреннего стандарта для анализа спиртосодержащей продукции использовать этанол, который естественно содержится в ней и необходимость добавления которого в образец, соответственно, отсутствует. [8–11] посвящены разным сторонам теории, а также верификации такого метода прямого определения состава примесей в рассматриваемой продукции. Концентрация этанола в спиртосодержащей продукции составляет от 15 % до 96 % (объемных), а концентрации анализируемых примесей находятся в диапазоне от 300 г на литр безводного спирта для промежуточных продуктов спиртового производства до единиц мг на литр безводного спирта в ректифицированном спирте. Как следствие, сигнал от этанола и от исследуемых примесей должен находиться в линейном диапазоне [12]. Современные измерительные приборы, которыми сейчас оснащены контрольные лаборатории, обладают линейным диапазоном регистрации более чем 7 порядков (10^7) и полностью удовлетворяют необходимым требованиям.

В предлагаемом в данной работе методе исследование спиртосодержащей продукции состоит в традиционной процедуре нахождения относительных коэффициентов отклика детектора (Relative Response Factors – RRF) испытуемых примесей относительно этанола по стандартным смесям для данного прибора и последующем использовании данных коэффициентов при расчете концентраций анализируемых примесей. В соответствии с [13], коэффициенты RRF для современных приборов могут быть легко табулированы.

Помимо полного описания теории предлагаемого метода и результатов экспериментальных исследований по определению метрологических характеристик предложенного метода, его верификации и валидации на нескольких спиртзаводах России и Беларуси, в качестве приложения приводится методика выполнения измерений «Определение летучих компонентов в водке и спирте этиловом методом газовой хроматографии», оценка точности и неопределенности результатов измерений, выполненных в соответствии с этой методикой, экспериментальные данные, хроматограммы и рассчитанные метрологические характеристики измерений экспериментальных образцов.

Даная методика позволяет существенно увеличить достоверность получаемых данных и упростить процедуру выполнения измерений в целом.

К методике в качестве приложения приводятся хроматограммы рис.П4.1–П4.250, которые были получены при проведении серии экспериментальных исследований по валидации предлагаемого метода.

Теория метода

В методе внешнего стандарта градуировка газового хроматографа (ГХ) состоит в определении коэффициентов отклика детектора RF_i по результатам испытаний стандартных смесей с известным содержанием исследуемых компонентов по следующей формуле:

$$RF_i = \frac{C_i^{st}(sol)}{A_i^{st}}, \quad (1)$$

где A_i^{st} и $C_i^{st}(sol)$ есть соответственно площадь пика в пА·сек и концентрация i -го компонента стандартной смеси в мг на литр смеси.

В анализируемом образце концентрация i -го компонента рассчитывается в соответствии с выражением:

$$C_i(sol) = RF_i \cdot A_i, \quad (2)$$

где A_i – площадь пика i -го компонента.

Представление данных в мг на литр безводного спирта выполняется по следующей формуле:

$$C_i = C_i(sol) \cdot \frac{100}{strength}, \quad (3)$$

где $strength$ – объемное содержание этанола в образце, выраженное в % объемных.

Метод внешнего стандарта сильно чувствителен к нестабильности работы ГХ. С целью компенсации возможной нестабильности применяют метод внутреннего стандарта. Градуировка ГХ в методе внутреннего стандарта заключается в определении относительных коэффициентов отклика детектора RRF_i по результатам испытаний стандартных растворов с известным содержанием исследуемых компонентов по формуле:

$$RRF_i = RF_i / RF_{IS} = \frac{C_i^{st}(sol) / A_i^{st}}{C_{IS}^{st}(sol) / A_{IS}^{st}} = \frac{A_{IS}^{st} \cdot C_i^{st}(sol)}{A_i^{st} \cdot C_{IS}^{st}(sol)}, \quad (4)$$

где RF_{IS} – коэффициент отклика детектора вещества внутреннего стандарта. A_i^{st} и A_{IS}^{st} – площади хроматографических пиков i -го компонента и внутреннего стандарта, соответственно. C_i^{st} и C_{IS}^{st} концентрации i -го компонента и внутреннего стандарта, соответственно, выраженные в мг на литр безводного спирта.

Концентрация i -го компонента в мг на литр безводного спирта C_i может быть представлена выражением:

$$C_i = RRF_i \cdot \frac{A_i}{A_{IS}} \cdot C_{IS} \cdot \frac{100}{Strength}, \quad (5)$$

где A_i и A_{IS} – площади хроматографических пиков i -го компонента и внутреннего стандарта в исследуемом образце, соответственно, C_{IS} – концентрация внутреннего стандарта в исследуемом образце в мг на литр раствора.

Рассмотрим, как изменяются используемые выражения в случае использования этанола в качестве внутреннего стандарта. Тогда формулы (4) и (5) могут быть представлены в следующем виде:

$$RRF_i^{Et} = \frac{A_{Et}^{st} / C_{Et}^{st}}{A_i^{st} / C_i^{st}} = \frac{A_{Et}^{st} \cdot C_i^{st}}{A_i^{st} \cdot \rho_{Et}}, \quad (6)$$

$$C_i = RRF_i^{Et} \cdot \frac{A_i}{A_{Et}} \cdot \rho_{Et}, \quad (7)$$

где A_{Et}^{st} и A_{Et} – площади пика этанола в стандартной смеси и в исследуемом образце, соответственно, C_{Et}^{st} и C_i^{st} – концентрация этанола и i -го компонента в стандартной смеси, выраженная в мг на литр безводного спирта, ρ_{Et} – плотность этанола.

Подставляя в (7) величину RRF_i^{Et} , из (6) получаем окончательное выражение для концентрации i -го компонента

$$C_i = RRF_i^{Et} \cdot \frac{A_i}{A_{Et}} \cdot \rho_{Et} = C_i^{st} \cdot \frac{A_{Et}^{st}}{A_i^{st}} \cdot \frac{A_i}{A_{Et}}. \quad (8)$$

При определении градуировочных характеристик прибора, усредненных по нескольким измерениям стандартных смесей с известным содержанием компонентного состава, выражение для коэффициентов RRF_i^{Et} может быть записано следующим образом:

$$RRF_i^{Et} = \frac{\sum_{l=1}^N \sum_{j=1}^M (S_{ilj}^{st} / S_{Etlj}^{st}) \cdot (C_{ilj}^{st} / C_{Etlj}^{st})}{\sum_{l=1}^N \sum_{j=1}^M (S_{ilj}^{st} / S_{Etlj}^{st})^2} = \frac{1}{\rho_{Et}} \cdot \frac{\sum_{l=1}^N \sum_{j=1}^M (S_{ilj}^{st} / S_{Etlj}^{st}) \cdot C_{ilj}^{st}}{\sum_{l=1}^N \sum_{j=1}^M (S_{ilj}^{st} / S_{Etlj}^{st})^2}, \quad (9)$$

где C_{ilj}^{st} и C_{Etlj}^{st} – концентрации i -го компонента и этанола l -го уровня градуировочной смеси; S_{ilj}^{st} и S_{Etlj}^{st} – площади i -го компонента и этанола l -го уровня градуировочной смеси; N – количество градуировочных смесей; M – количество измерений каждой градуировочной смеси.

Выражение коэффициентов аппроксимации R_i^2 для полученных коэффициентов RRF_i^{Et} и выражение для концентрации i -го компонента имеют вид:

$$R_i^2 = 1 - \frac{\sum_{l=1}^N \sum_{j=1}^M \left((S_{ilj}^{st} / S_{Etlj}^{st}) - RRF_i^{Et} \cdot (C_{ilj}^{st} / \rho_{Et}) \right)^2}{\sum_{l=1}^N \sum_{j=1}^M \left((S_{ilj}^{st} / S_{Etlj}^{st}) - \frac{\sum_{l=1}^N \sum_{j=1}^M (S_{ilj}^{st} / S_{Etlj}^{st})}{N \cdot M} \right)^2}, \quad (10)$$

$$C_i = \frac{\sum_{l=1}^N \sum_{j=1}^M (S_{ilj}^{st} / S_{Etlj}^{st}) \cdot C_{ilj}^{st}}{\sum_{l=1}^N \sum_{j=1}^M (S_{ilj}^{st} / S_{Etlj}^{st})^2} \cdot \frac{A_i}{A_{Et}}. \quad (11)$$

Отметим, что в выражениях (8) и (11) для определения концентрации i -го компонента C_i величина плотности этилового спирта ρ_{Et} не входит. Согласно (8) и (11), величина концентрации i -го компонента выражена непосредственно в мг на литр безводного спирта. Это означает, что проводить дополнительные измерения объемного содержания этилового спирта в образце не требуется. Стоит также подчеркнуть, что в рассматриваемом случае непосредственно процедура введения вещества внутреннего стандарта в анализируемый образец отсутствует, поскольку этанол уже содержится в образце. Это увеличивает достоверность получаемых данных и существенно упрощает всю процедуру выполнения измерений. Отметим, что отсутствие необходимости выполнять измерение объемного содержания этанола в исследуемом образце по ГОСТ 3639 позволяет снять ограничение на

минимальный объем пробы в стандартных образцах, например, в ГСО 8404 и ГСО 8404, в случае использования их в качестве контрольных образцов.

Важно отметить принципиальное различие предлагаемого метода и метода внутренней нормализации [14], заключающееся в определении концентрации i -го компонента исследуемого образца, выраженной в процентах, в соответствии со следующей формулой:

$$C_i (\%) = \frac{RRF_i \cdot A_i}{\sum_{j=1}^N RRF_j \cdot A_j} \cdot 100. \quad (12)$$

Видно, что (12) не позволяет получить результат в требуемой размерности мг на литр безводного спирта.

Экспериментальные исследования

Для оценки метрологических параметров предложенного метода была спланирована и выполнена серия экспериментальных исследований. Точность оценивалась показателями прецизионности (стандартным отклонением повторяемости и стандартным отклонением промежуточной прецизионности) и показателями правильности (лабораторным смещением). Планирование эксперимента и обработка результатов по оценке промежуточной прецизионности были выполнены в соответствии с СТБ ИСО 5725-2-2002. Правильность (лабораторное смещение) оценивалась по СТБ ИСО 5725-4-2002.

Экспериментальные исследования по валидации и исследованию свойств метода были выполнены в лаборатории аналитических исследований НИИ ЯП БГУ. Анализ образцов выполнялся на газовом хроматографе Кристалл-5000, оснащенный ПИД. В проведенных экспериментах была использована капиллярная колонка Rtx-Wax длиной 60 м, внутренним диаметром 0,53 мм и толщиной нанесенной фазы 1 мкм. В процессе оптимизации времени измерения и удовлетворительного разрешения определяемых компонентов выбрана следующая температурная программа термостата колонок: начальная изотерма при 75 °С (9 минут), линейное повышение температуры со скоростью 7 °С/мин до 155 °С с конечной изотермой при 155 °С (2,6 мин). В качестве газа-носителя был выбран азот. Поток газа составлял 2,44 мл/мин. Температура инжектора составляла 160 °С, температура детектора 200 °С. Ввод исследуемого образца в инжектор осуществлялся как вручную, так и с помощью автоматического дозатора жидких проб ДАЖ-2М. Объем вводимой пробы составлял 0,5 мкл при коэффициенте деления потока на входе в колонку 1:20,5. Столь высокий коэффициент деления потока был выбран с целью достижения удовлетворительного разделения между пиками 2-пропанола и этанола.

Все индивидуальные стандартные соединения приобретены у компании Sigma-Aldrich, Fluka (Берлин, Германия). Стандартные растворы для калибровки прибора и контрольные образцы для исследований были подготовлены путем добавления отдельных стандартных соединений в водно-этанольные смеси (96:4). Характерные хроматограммы использованных стандартных растворов представлены в логарифмическом и линейном масштабах на рис. 1, 2.

На рис. 1 хорошо видно, что пик этанола имеет видимый значительный «хвост». Компьютерная программа, выполняющая поиск, идентификацию и интегрирование площади под пиком в автоматическом режиме, определяет границы пика в точках экстремума второй производной. Результат определения границ пика этанола в автоматическом режиме на рис. 1 обозначен буквой А. Результат определения границ пика этанола в случае принудительного продления базовой линии под пиком этанола вплоть до последующего пика 1-пропанола обозначен буквой В. Относительное различие между величинами площадей, рассчитанных в

случае А и В, не превосходит 0,01%. При выполнении рассматриваемых экспериментальных исследований характерная величина площадей пика этанола в случае А составляла 63387 ADC·мин или 6045,1 пА·мин, в то время как в случае В характерная величина площадей пика этанола оставила 63392 ADC·мин или 6045,6 пА·мин, соответственно. Как следствие, видимая «хвостатость» пика этанола не вносит заметного вклада в конечные результаты расчета концентраций исследуемых компонентов.

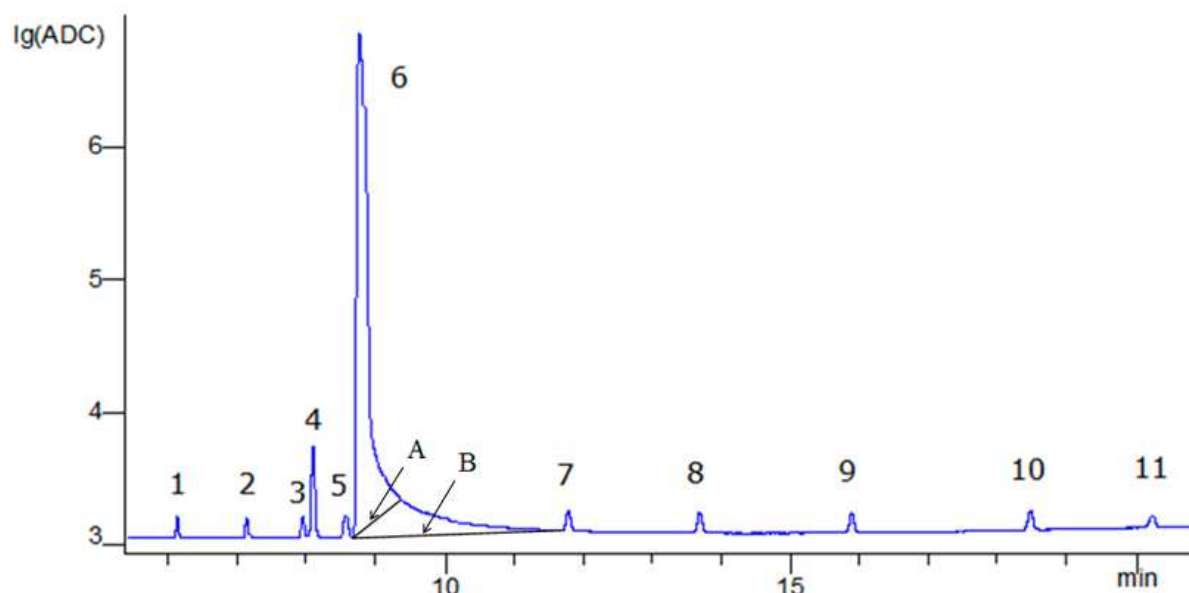


Рис.1. Характерная хроматограмма стандартного водно-этанольного раствора (4% и 96%). Отклик детектора на основной компонент этанол и на определяемые компоненты представлен в логарифмическом масштабе. 1 – ацетальдегид, 2 – метилацетат, 3 – этилацетат, 4 – метанола, 5 – 2-пропанол, 6 – этанол, 7 – 1-пропанол, 8 – изобутиловый спирт, 9 – н-бутанол, 10 – изоамиловый спирт, 11 – 1-пентанол.

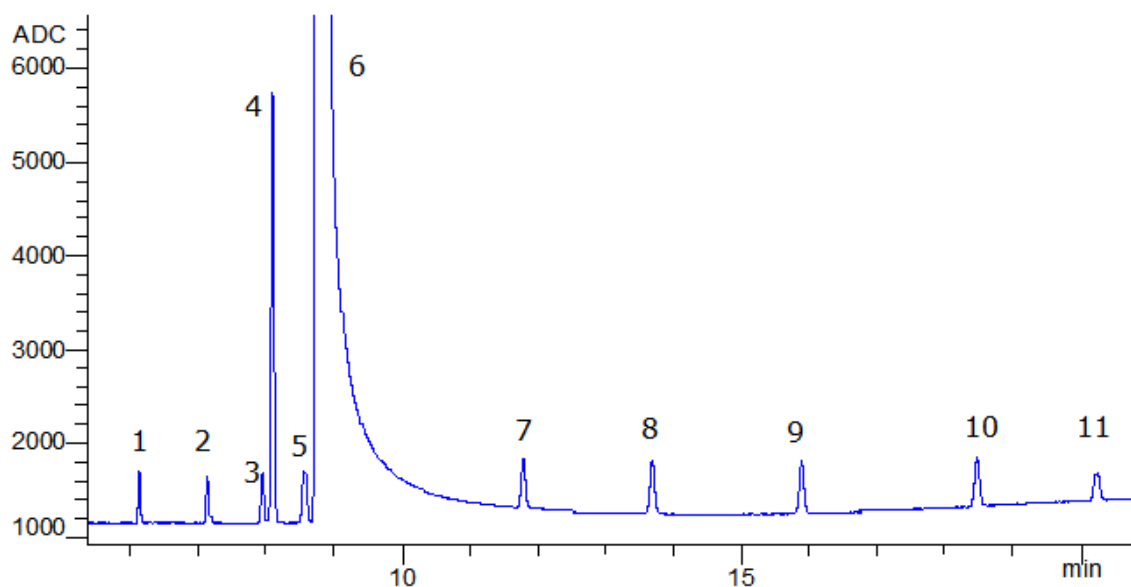


Рис.2. Та же хроматограмма, что и на рис. 1, но представленная в линейном масштабе.

Весовым методом было приготовлено восемь стандартных смесей SS-1 – SS-8 с известным содержанием исследуемых примесей в соответствии с рекомендациями ASTM D 4307 [15]. Для приготовления первоначальной стандартной смеси SS-1 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 брали мерную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 100 мл и взвешивали на аналитических весах “KERN ABS 220-4” с погрешностью измерений не хуже 0,2 мг. Наливали 50 мл спирта этилового ректифицированного из пищевого сырья «Крышталль супер-люкс» по СТБ 1334-2003 [16], производили взвешивание. Затем вносили 2,5 мл метанола и по 0,25 мл всех остальных определяемых летучих компонентов. Точный вес каждого добавленного компонента записывали. Доводили до метки этиловым ректифицированным спиртом. При расчетах учитывали, что в исходном этаноле были заметные следующие примеси: ацетальдегид – 0,162 мг на 1 литр АА; метанол – 2,53 мг на 1 литр АА; 2-пропанол – 1,35 мг на 1 литр. Последующие стандартные смеси SS-2 – SS-8 готовили методом последовательного разбавления стандартной смеси SS-1 исходным этиловым спиртом. Смесь SS-2 получена путем разбавления смеси SS-1 этиловым спиртом в соотношении 1:3. Аналогичным образом из смеси SS-1 получены смеси SS-3 (соотношение 1:19); SS-4 – в соотношении 1:200; SS-5 – 3:1000; SS-6 – 1:4000; SS-7 – 1:10000. Смесь SS-8 получена разбавлением этиловым спиртом смеси SS-3 в соотношении 1:100.

Рассчитанные значения массовых концентраций исследуемых компонентов C_{st} и значения их стандартных неопределенностей $u(C_{st})$ для всех стандартных смесей представлены в Таблице 1. Здесь же приводятся экспериментально измеренные величины концентраций C_{exp} , значения стандартной неопределенности концентраций $u(C_{st})$ и значения промежуточного среднеквадратического отклонения прецизионности $S_{(TO)}$, выраженные в мг на литр безводного спирта (АА). Относительное расхождение Δ между экспериментально измеренными значениями C_{exp} и значениями C_{st} концентраций, приписанных в результате приготовления весовым методом, а также относительная стандартная неопределенность u выражены в % относительных.

Анализ полученных экспериментальных данных, представленных в Таблице 1, показывает, что величина относительной неопределенности определения концентрации примесей u в ходе проведенных экспериментальных исследований во всем диапазоне концентраций для всех восьми исследуемых примесей не превысила 10 % относительных.

Стандартные смеси SS-5, SS-6 и SS-8 были использованы для построения градуировочных характеристик, которые представлены в Таблице 2. Измерение каждой стандартной смеси состояло из пятнадцати серий по два измерения в каждой серии, то есть, измерение каждой смеси было выполнено 30 раз. Всего было обработано 240 измеренных хроматограмм.

Таблица 1. Значения концентраций анализируемых компонентов в стандартных образцах C_{st} , экспериментально измеренные величины концентраций C_{exp} , значения стандартной неопределенности концентраций $u(C_{st})$ и значения промежуточного среднеквадратического отклонения прецизионности $S_{(TO)}$ выражены в мг на литр безводного спирта (АА). Относительное расхождение Δ между экспериментально измеренными значениями C_{exp} и значениями концентраций, приписанных в результате приготовления весовым методом, C_{st} , а также относительная стандартная неопределенность u выражены в %, относительных.

№ смеси	ацетальдегид			метилацетат			этилацетат			метанол			2-пропанол			1-пропанол			2-метил-1-пропанол			1-бутанол			3-метил-1-бутанол					
	C st, u(C), мг/л	C exp, S(TO), мг/л	Δ, u, %	C st, u(C), мг/л	C exp, S(TO), мг/л	Δ, u, %	C st, u(C), мг/л	C exp, S(TO), мг/л	Δ, u, %	C st, u(C), мг/л	C exp, S(TO), мг/л	Δ, u, %	C st, u(C), мг/л	C exp, S(TO), мг/л	Δ, u, %	C st, u(C), мг/л	C exp, S(TO), мг/л	Δ, u, %	C st, u(C), мг/л	C exp, S(TO), мг/л	Δ, u, %	C st, u(C), мг/л	C exp, S(TO), мг/л	Δ, u, %	C st, u(C), мг/л	C exp, S(TO), мг/л	Δ, u, %			
1	1,23	1,23	-0,1	1,08	1,08	-0,5	1,13	1,10	-2,3	13,39	12,82	-4,2	2,45	2,55	4,0	1,13	1,15	1,8	1,08	1,08	-0,3	1,08	1,07	-0,7	1,12	1,08	-3,8			
	0,024	0,07	6,1	0,001	0,04	3,5	0,002	0,05	5,2	0,376	0,22	5,4	0,20	0,07	9,6	0,001	0,07	6,3	0,001	0,05	4,4	0,001	0,07	6,3	0,001	0,06	7,0			
2	2,25	2,26	0,2	2,11	1,99	-5,4	2,20	2,08	-5,8	23,72	22,29	-6,0	3,50	3,58	2,2	2,21	2,30	3,8	2,11	2,17	2,6	2,11	2,19	4,0	2,19	2,11	-3,5			
	0,025	0,09	4,3	0,005	0,08	6,7	0,005	0,07	6,7	0,382	0,14	6,3	0,20	0,10	6,8	0,005	0,10	5,8	0,005	0,09	5,3	0,005	0,13	7,5	0,005	0,13	7,1			
3	5,16	5,10	-1,0	5,04	4,90	-2,9	5,27	5,08	-3,5	53,15	51,28	-3,5	6,49	6,55	1,0	5,29	5,36	1,4	5,05	5,11	1,2	5,03	5,15	2,3	5,22	5,24	0,4			
	0,03	0,10	2,2	0,01	0,08	3,3	0,01	0,11	4,1	0,38	0,19	3,6	0,20	0,08	3,5	0,01	0,13	2,9	0,01	0,10	2,3	0,01	0,11	3,3	0,01	0,17	3,4			
4	6,44	6,25	-2,9	6,34	5,75	-9,2	6,62	6,16	-7,0	66,17	59,71	-9,8	7,81	7,53	-3,5	6,65	6,41	-3,6	6,34	6,12	-3,6	6,32	6,14	-2,9	6,57	6,30	-4,0			
	0,03	0,11	3,4	0,01	0,11	9,4	0,01	0,07	7,0	0,38	1,01	9,9	0,20	0,08	4,5	0,01	0,16	4,3	0,01	0,09	3,9	0,01	0,12	3,5	0,01	0,19	5,0			
5	9,75	9,81	0,7	9,68	9,56	-1,2	10,11	10,01	-1,0	99,70	99,78	0,1	11,21	11,50	2,7	10,15	10,51	3,5	9,69	9,98	3,1	9,66	10,07	4,3	10,03	10,38	3,5			
	0,03	0,31	3,4	0,01	0,26	3,0	0,01	0,22	2,4	0,39	0,55	0,7	0,20	0,10	3,4	0,01	0,16	3,8	0,01	0,13	3,4	0,01	0,12	4,5	0,01	0,13	3,7			
6	96,65	94,06	-2,7	97,38	95,68	-1,7	101,8	101,1	-0,7	980,5	990,3	1,0	100,5	101,2	0,7	102,2	103,3	1,1	97,47	98,97	1,5	97,18	99,28	2,2	100,9	103,6	2,7			
	0,15	1,44	3,1	0,12	1,77	2,6	0,13	1,57	1,7	0,85	1,86	1,0	0,23	0,31	0,8	0,12	0,17	1,1	0,12	0,25	1,6	0,13	0,20	2,2	0,12	0,38	2,7			
7	506,0	486,8	-3,8	510,5	491,6	-3,7	533,5	520,7	-2,4	5129	5124	-0,1	521,3	515,6	-1,1	535,6	530,8	-0,9	511,0	507,0	-0,8	509,5	506,0	-0,7	529,1	526,2	-0,5			
	0,98	5,79	4,0	0,90	12,5	4,5	0,96	9,93	3,1	7,46	11,8	0,3	0,90	0,57	1,1	0,90	0,55	0,9	0,88	0,95	0,8	0,93	1,82	0,8	0,90	2,50	0,7			
8	2085	2080	-0,2	2104	2113	0,4	2198	2202	0,2	21128	21130	0,0	2144	2139	-0,2	2207	2206	-0,1	2106	2107	0,1	2099	2104	0,2	2180	2187	0,3			
	2,77	20,9	1,1	2,25	10,1	0,7	2,46	5,29	0,3	11,05	20,0	0,1	2,08	5,04	0,3	2,10	2,28	0,2	2,14	3,61	0,2	2,43	6,81	0,4	2,12	11,0	0,6			

Таблица 2. Численные значения относительных коэффициентов чувствительности RRF и соответствующих коэффициентов аппроксимации R^2 , рассчитанные по формулам (9) и (10), соответственно.

Компонент	RRF	R^2
ацетальдегид	1,627	0,99999
метилацетат	1,591	0,99997
этилацетат	1,305	0,99999
метанол	1,449	0,99999
2-пропанол	0,962	0,99999
1-пропанол	0,852	0,99999
2-метил-1-пропанол	0,708	0,99999
1-бутанол	0,772	0,99999
3-метил-1-бутанол	0,715	0,99999

Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что относительное расхождение Δ между экспериментально измеренными значениями C_{exp} и значениями C_{st} концентраций, приписанных в результате приготовления весовым методом, для всех исследуемых компонентов в восьми проанализированных смесях не превосходит 10%. Относительная стандартная неопределенность u также не превосходит 10%.

Для наглядности работы предложенного метода полученные экспериментальные данные представлены в виде графиков на рис. 3-11 для всех исследуемых компонентов. На рисунках представлены графические зависимости (помеченные квадратиками) экспериментально измеренных величин концентраций анализируемых компонентов от значений концентраций, приписанных в результате приготовления смесей весовым методом. На указанных рисунках также представлены зависимости отклика сигнала детектора от количества вещества исследуемого компонента, поступающего непосредственно в детектор (помеченные кружочками). Данные приготовленных смесей SS-1 – SS-8 на графиках задаются последовательными точками в порядке возрастания концентраций от самой левой точки для SS-8 до самой правой для SS-1.

Линейность полученных зависимостей в широком диапазоне концентраций определяемых компонентов указывает на то, что в указанном диапазоне концентраций, составляющем больше, чем три порядка, сигнал от этанола и от исследуемых примесей находится в линейном диапазоне. Это означает, что данный метод может эффективно использоваться для заявленных целей.

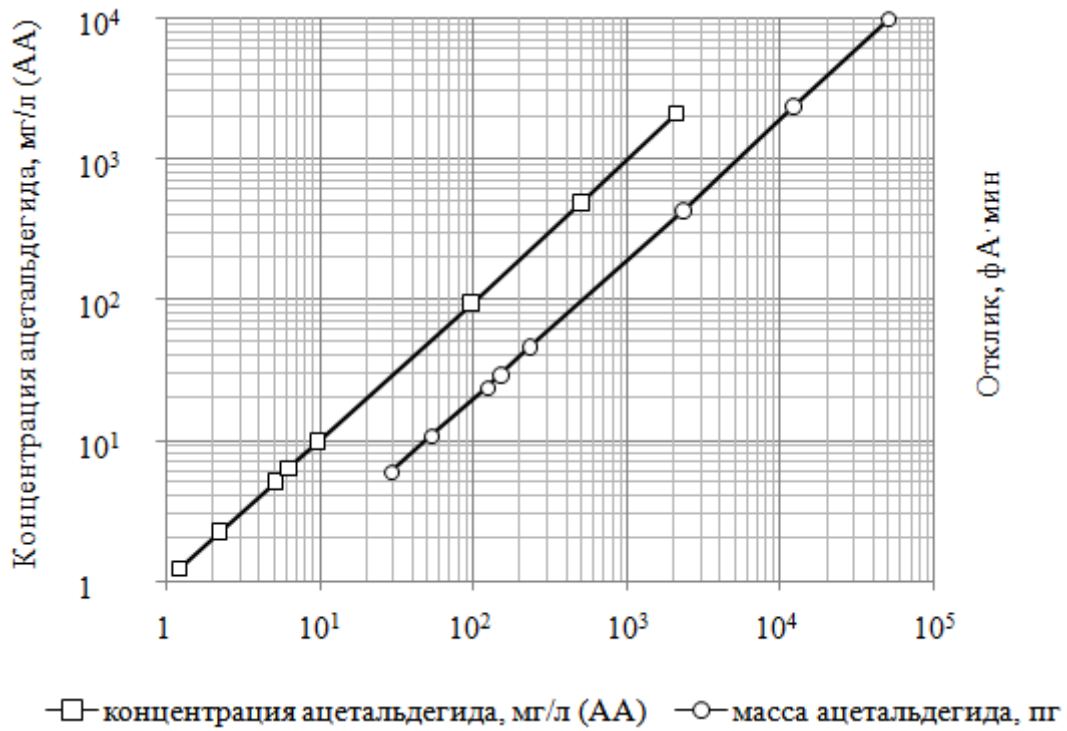


Рис. 3. Зависимость отклика детектора и величина измеренной концентрации для ацетальдегида при изменении величины концентрации в смеси от 1,23 до 2085 мг на литр АА.

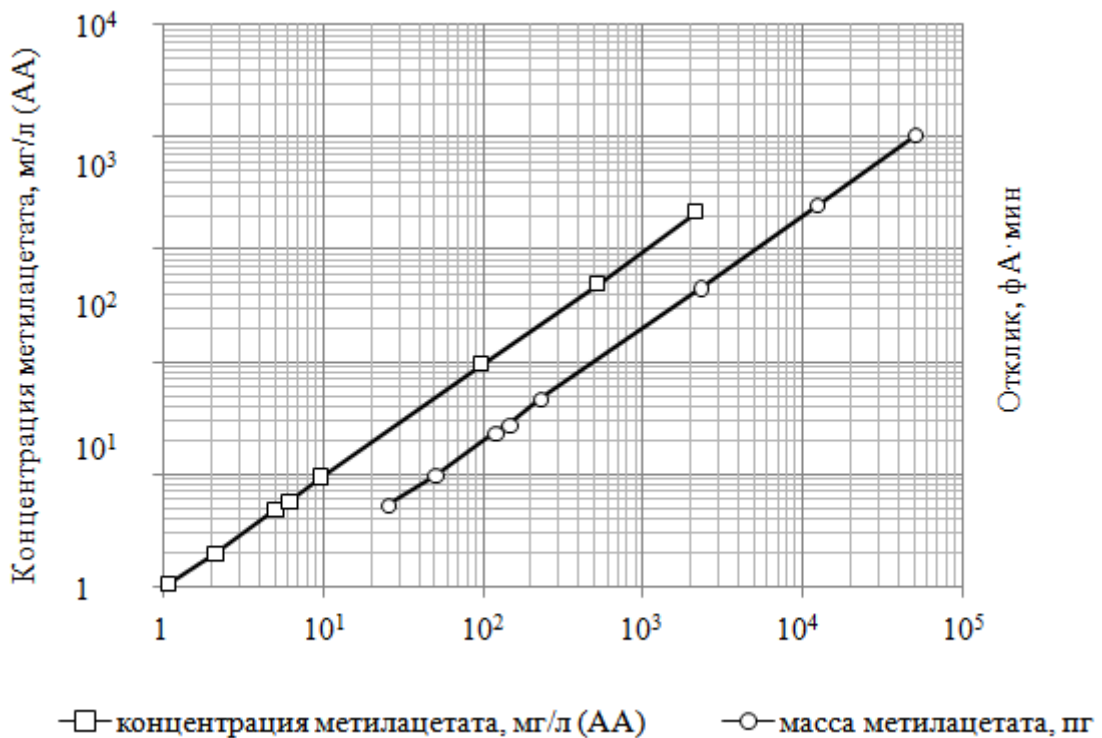


Рис. 4. Зависимость отклика детектора и величина измеренной концентрации для метилацетата при изменении величины концентрации в смеси от 1,08 до 2104 мг на литр АА.

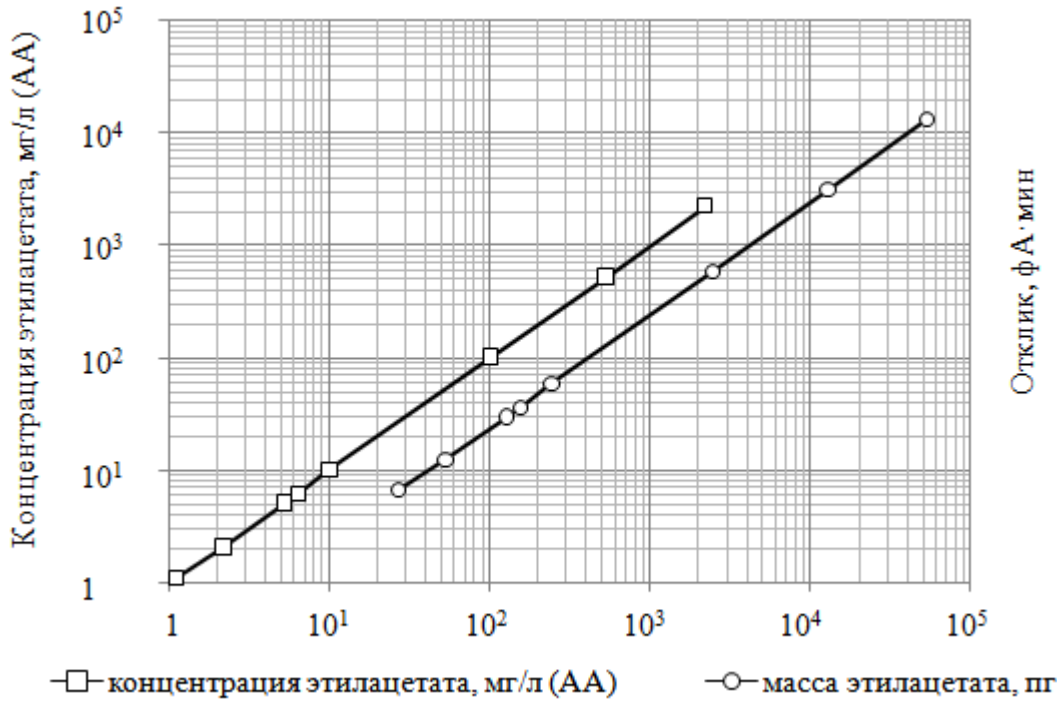


Рис. 5. Зависимость отклика детектора и величина измеренной концентрации для этилацетата при изменении величины концентрации в смеси от 1,10 до 2202 мг на литр АА.

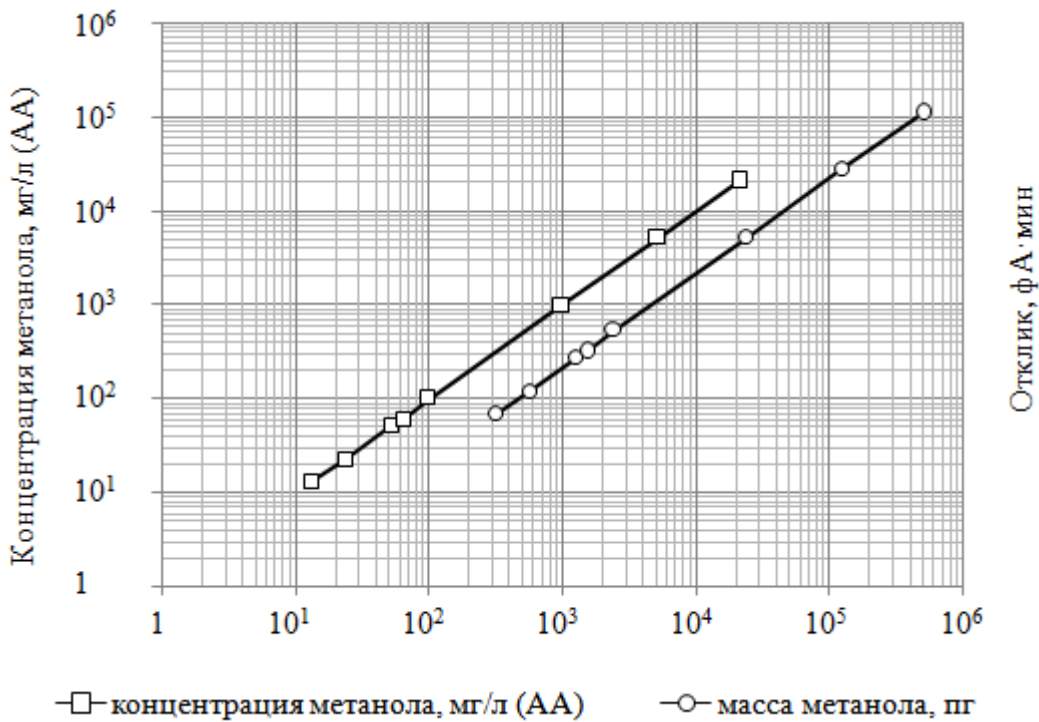


Рис. 6. Зависимость отклика детектора и величина измеренной концентрации для метанола при изменении величины концентрации в смеси от 13,9 до 21128 мг на литр АА

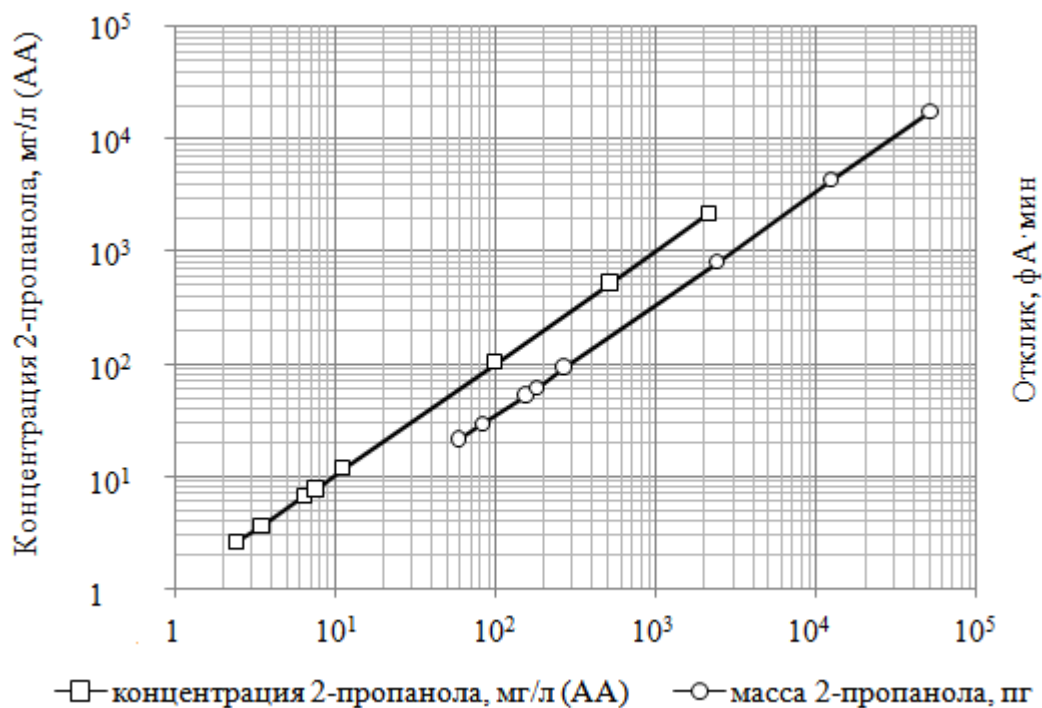


Рис. 7. Зависимость отклика детектора и величина измеренной концентрации для 2-пропанола при изменении величины концентрации в смеси от 2,55 до 2139 мг на литр АА.

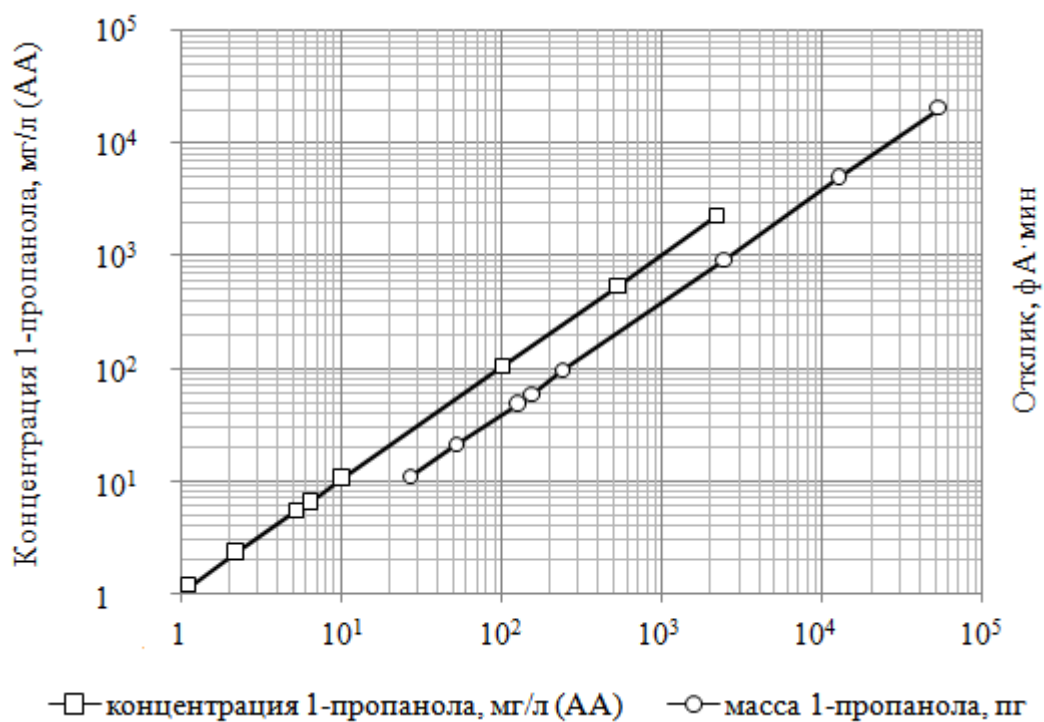


Рис. 8. Зависимость отклика детектора и величина измеренной концентрации для 1-пропанола при изменении величины концентрации в смеси от 1,15 до 2206 мг на литр АА.

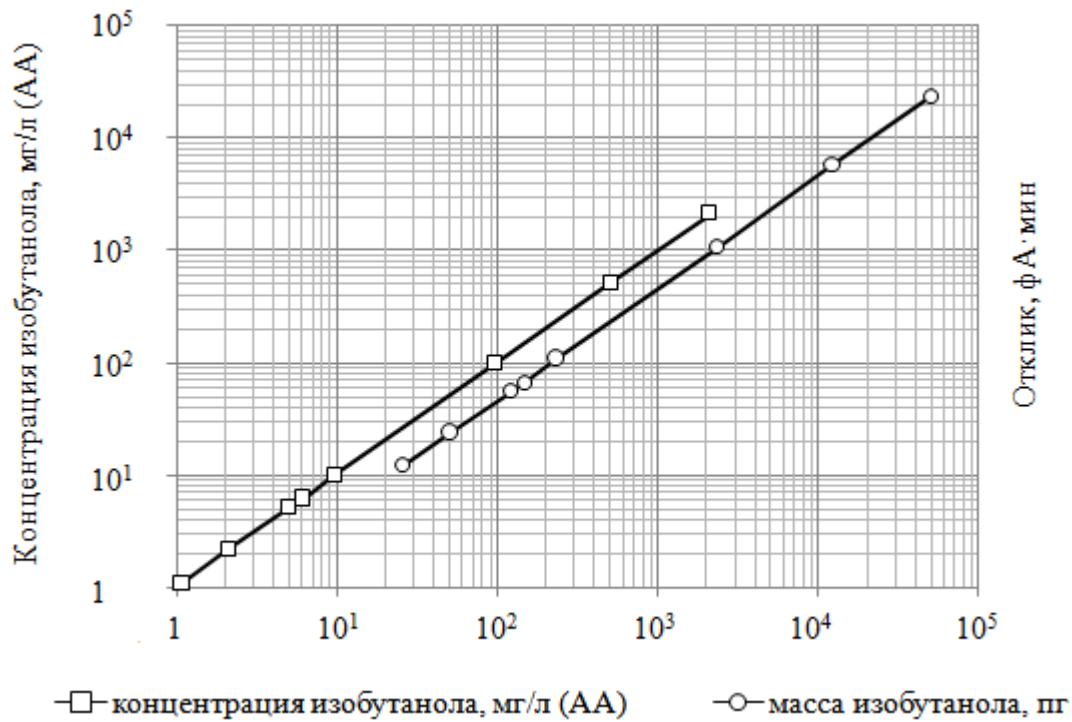


Рис. 9. Зависимость отклика детектора и величина измеренной концентрации для изобутанола при изменении величины концентрации в смеси от 1,08 до 2107 мг на литр АА.

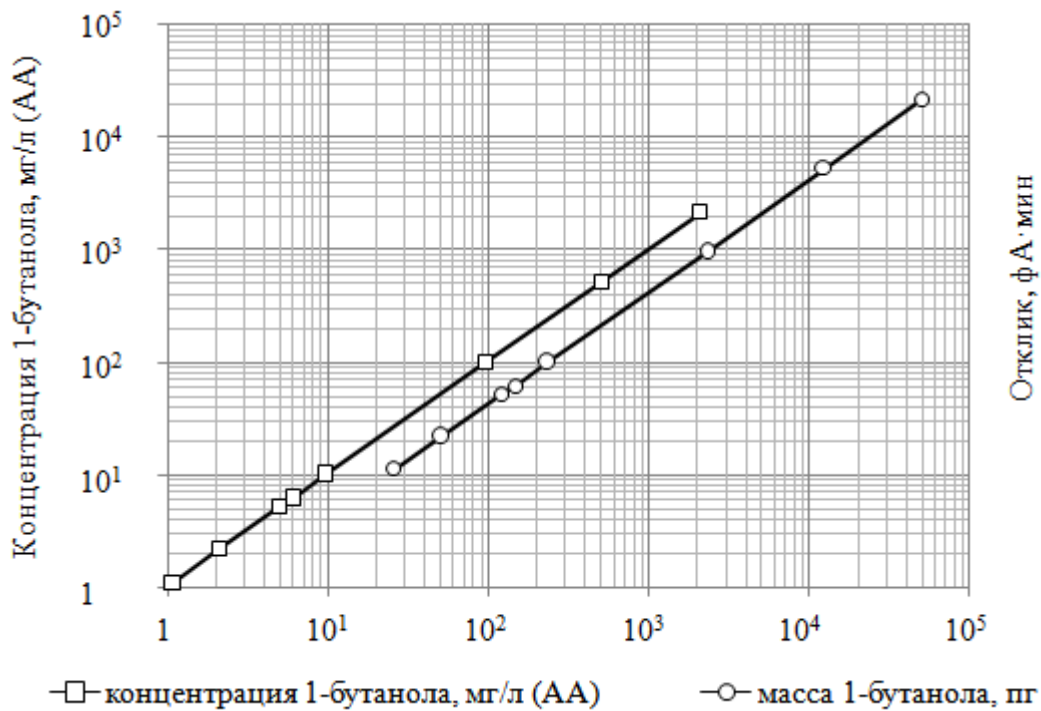


Рис. 10. Зависимость отклика детектора и величина измеренной концентрации для 1-бутанола при изменении величины концентрации в смеси от 1,07 до 2104 мг на литр АА.

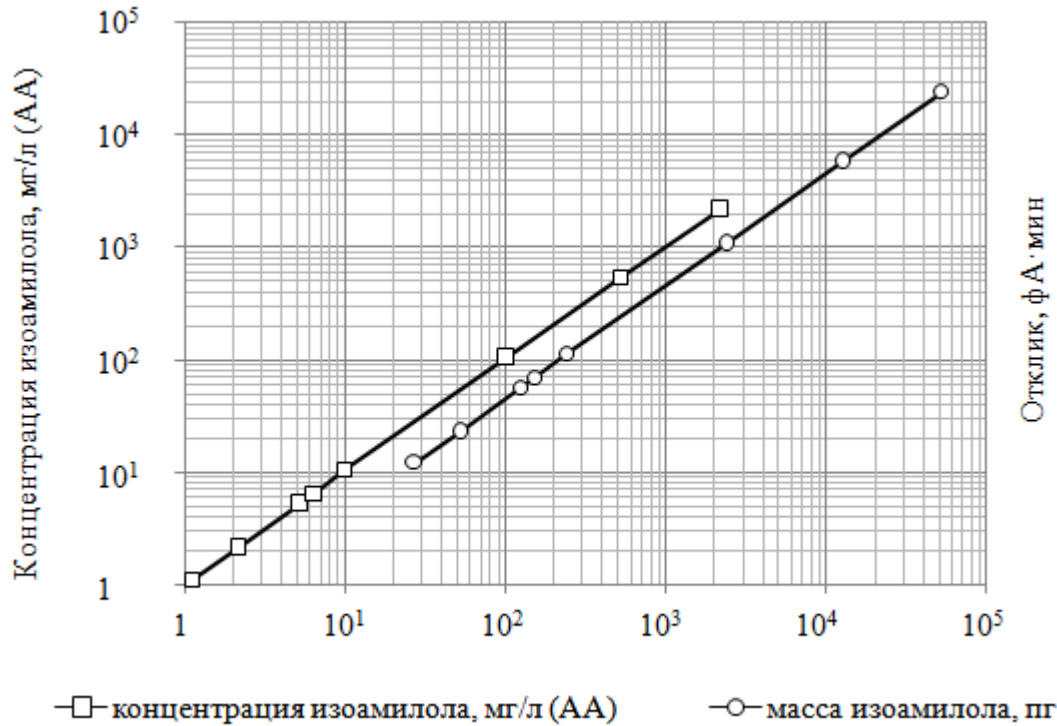


Рис. 11. Зависимость отклика детектора и величина измеренной концентрации для изоамилола при изменении величины концентрации в смеси от 1,08 до 2187 мг на литр АА.

Апробация метода была проведена при анализе побочных спиртосодержащих продуктов и готовой продукции в производственных лабораториях «Чашникский спиртзавод» и филиала ОАО «Росспиртпром» «Ликероводочный завод «Чебоксарский» на газовых хроматографах Кристалл2000М и хроматографе 6890N (Agilent), соответственно, с использованием капиллярных колонок FFAP длиной 50 м внутренним диаметром 0,35 мм и толщиной нанесенной фазы 0,5 мкм.

Анализ результатов расчета величин концентраций микропримесей в готовой продукции в указанных лабораториях, выполненных по методу абсолютной градуировки в соответствии с ГОСТ Р 51698 и по предложенному новому методу, показал, что расхождение между ними не превосходит 10%.

Заключение

В настоящей работе на основе представленных подробных теоретических основ метода спланированы и проведены экспериментальные исследования по валидации метода прямого определения количественного состава примесей в алкогольной и спиртосодержащей продукции с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта. Полученные значения относительной стандартной неопределенности u во всем диапазоне концентраций определяемых примесей не превосходят 10%.

Сотрудники любой контрольной лаборатории по анализу спиртосодержащей продукции, пользуясь данным в работе теоретическим обоснованием метода, могут провести апробацию и верификацию метода, убедившись в простоте и доступности его применения, что подтвердит эффективность его использования в повседневной практике аналитических и испытательных лабораторий. С целью совершенствования нормативной базы на основе предложенного метода очевидна возможность разработки нового межгосударственного стандарта выполнения измерений, позволяющего существенно повысить уровень достоверности определяемых данных и значительно упростить саму процедуру выполнения измерений.

Авторы благодарят всех участников дискуссий за критические замечания, способствующие развитию нового метода анализа алкогольной и спиртосодержащей продукции, а каждого сотрудника лабораторий, апробировавших метод, – за проделанную огромную работу, содействующую продвижению и внедрению данного метода в контрольные лаборатории по анализу спиртосодержащей продукции.

Ниже в качестве приложений приводятся методика выполнения измерений «Определение летучих компонентов в водке и спирте этиловом методом газовой хроматографии», оценка точности и неопределенности результатов измерений, выполненных в соответствии с этой методикой, экспериментальные данные, хроматограммы и рассчитанные метрологические характеристики измерений экспериментальных образцов.

Библиография

1. AOAC Official Methods 972.10. Alcohol (higher) and ethyl acetate in distilled liquors. Alternative gas chromatographic method, 1975.
2. AOAC Official Methods 972.11. Methanol in distilled liquors. Gas chromatographic method, 1973.
3. Commission Regulation (EC) No 2870/2000 of 19 December 2000 laying down Community reference methods for the analysis of spirits drinks, 2000.
4. ГОСТ Р 51698-2000. Водка и спирт этиловый. Газохроматографический экспресс-метод определения токсичных микропримесей в водке и спирте этиловом, 2000.
5. ГОСТ Р 53419-2009. Спирт этиловый-сырец из пищевого сырья. Газохроматографический метод определения содержания летучих органических примесей, 2009.
6. ГОСТ Р 52363-2005. Спиртосодержащие отходы спиртового и ликероводочного производства. Газохроматографический метод определения содержания летучих органических примесей, 2005.
7. ДСТУ 4222-2003. Водки и спирт этиловый. Газохроматографический метод определения содержания микропримесей в водно-спиртовых растворах, 2009.
8. Черепица С.В., Бычков С.М., Коваленко А.Н., Мазаник А.Л., Макоед Н.М., Неверо А.С., Селемина Н.М. Метрологическое обеспечение контроля качества и безопасности водки и спирта этилового в Республике Беларусь: проблемы и решения // Метрология и приборостроение. – 2011. – №1. – С.14-21.
9. Черепица С.В., Бычков С.М., Заяц Н.И., Коваленко А.Н., Кулевич Н.В., Мазаник А.Л., Макоед Н.М., Шманай В.В. Использование этанола в качестве внутреннего стандарта при количественном определении содержания токсичных микропримесей в алкогольной продукции // Доклады НАН Беларуси. – 2012. – Т. 56, №. 1. – С. 65–70.
10. Черепица С.В., Коваленко А.Н., Мазаник А.Л., Макоед Н.М., Сытова С.Н., Заяц Н.И., Кулевич Н.В. Количественное определение содержания микропримесей в алкогольной продукции с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта // Пищевая промышленность: наука и технологии. – 2012. – №2(16). – С.86-94.
11. Черепица С.В., Коваленко А.Н., Мазаник А.Л., Макоед Н.М., Сытова С.Н., Заяц Н.И., Кулевич Н.В. Прямое определение количественного летучих органических примесей в спиртосодержащих отходах спиртового и ликероводочного производства. // Производство спирта и ликероводочных изделий. 2012. №3. С.20-23.
12. Hewavitharana A. K. Internal standard – friend or foe? // Critical Reviews in Analytical Chemistry. – 2009. – Vol. 39. – P.272–275.
13. ASTM D 5501. Standard Test Method for Determination of Ethanol Content of Denatured Fuel Ethanol by Gas Chromatography, 2009.
14. Количественный анализ хроматографическими методами / Под. ред. Э. Кэц. – М., Мир. 1990.
15. ASTM D 4307. Standard Practice for Preparation of Liquid Blends for Use as Analytical Standards, 2007.
16. СТБ 1334-2003. Спирт этиловый ректифицированный из пищевого сырья. Технические условия, 2003.

Приложение 1. Методика выполнения измерений «Определение летучих компонентов в водке и спирте этиловом методом газовой хроматографии»

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 13 мг до 20000 мг в 1 литре безводного этилового спирта, для 2-пропанола от 2 мг до 2000 мг в 1 литре безводного этилового спирта и для всех остальных определяемых летучих компонентов от 1 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, относительное стандартное отклонение (ОСКО) повторяемости, предел повторяемости, промежуточное ОСКО прецизионности, предел промежуточной прецизионности и относительная стандартная неопределенность результатов измерений массовой концентрации определяемых компонентов приведены в таблице П1.1.

Таблица П1.1- 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 повт-сти r , %	Промеж-ное ОСКО прец-сти, $S_{I(70)}$, %	Предел промеж-ной прец-сти, R , %	Относительная стандартная неопределенность u , %	Относительная расширенная неопределенность U , %
Сивушное масло: 2-пропанол, мг/л	От 2 до 10 включ. Св. 10 » 2000 »	2,3	6,4	3,0	8,3	9,6	19,2
		0,6	1,8	0,9	2,6	3,4	6,8
1-пропанол, мг/л	От 1 до 10 включ. Св. 10 » 2000 »	3,8	10,6	6,0	16,7	6,3	12,6
		1,2	3,5	1,5	4,3	3,8	7,6
1-бутанол, мг/л	От 1 до 10 включ. Св. 10 » 2000 »	4,4	12,2	6,3	17,6	7,5	15,0
		0,2	0,5	0,4	1,0	2,2	4,4

изобутиловый спирт, мг/л	От 1 до 10 включ. Св. 10 » 2000 »	4,0	11,1	4,5	12,6	5,3	10,6
		0,2	0,5	0,3	0,7	1,6	3,2
изоамиловый спирт, мг/л	От 1 до 10 включ. Св. 10 » 2000 »	3,8	10,7	6,0	16,9	7,1	14,2
		1,2	3,2	1,3	3,8	3,7	7,4
Сложные эфиры: метилацетат, мг/л	От 1 до 10 включ. Св. 10 » 2000 »	3,7	10,3	3,9	10,9	9,4	18,8
		0,3	0,9	2,4	6,8	4,5	9,0
этилацетат, мг/л	От 1 до 10 включ. Св. 10 » 2000 »	3,6	10,1	4,7	13,0	7,0	14,0
		1,3	3,7	2,2	6,1	3,1	6,2
уксусный альдегид, мг/л	От 1 до 10 включ. Св. 10 » 2000 »	3,6	10,0	5,6	15,7	6,1	12,2
		0,7	2,1	1,5	4,2	4,0	8,0
метанол, мг/л	От 13 до 100 включ. Св. 100 » 20000 »	1,1	3,1	1,5	4,3	9,9	18,8
		0,1	0,3	0,2	0,6	1,0	2,0

Показатели точности методики оценивались на образцах водно-спиртовых растворов с массовой концентрацией метанола от 13 мг до 20000 мг в 1 литре безводного этилового спирта, для 2-пропанола от 2 мг до 2000 мг в 1 литре безводного этилового спирта и с массовой концентрацией всех остальных определяемых компонентов от 1 мг до 2000 мг в 1 литре безводного этилового спирта.

Численные значения показателей точности измерений получены в результате проведения внутрилабораторного эксперимента в соответствии с СТБ ИСО 5725-2-2002 и отвечающего условиям повторяемости (15 серий из 2-х результатов единичного анализа) и промежуточной прецизионности.

Лабораторное смещение оценивали с использованием приготовленных весовым методом водно-спиртовых смесей с известными концентрациями определяемых компонентов в соответствии с требованиями СТБ ИСО 5725-4-2002.

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 1770-74.

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 (первый или специальный класс) и предел допускаемой погрешности не более $\pm 0,2$ мг по ГОСТ 24104-2001.

Секундомер.

Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2; цена деления 1 °С, пределы измерения 0 - 55 °С по ГОСТ 29224-91.

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

Компьютер, оснащенный программным обеспечением, 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 29225-91.

Стаканчик для взвешивания по ГОСТ 25336-82.

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

Метанол-яд по ГОСТ 6995-77.

Ацетон по ГОСТ 2603-79.

Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья "Крышталль супер-люкс" по

СТБ 1334-2003.

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 6016-77.

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

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

Спирт изоамиловый по ГОСТ 5830-79.

Названия химических веществ в квадратных скобках приведены в соответствии с номерами 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 6709-72.

Газ-носитель - азот о.ч. по ГОСТ 9293-74. Допускается использовать генераторы азота.

Водород технический марки А по ГОСТ 3022-80. Допускается использовать генераторы водорода.

Воздух сжатый по ГОСТ 17433-80. 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, °С 20 ± 5 ;
- атмосферное давление, кПа 85–105;
- относительная влажность воздуха не более 80 % при температуре, °С 20 ± 5 ;
- 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 в соответствии с Правилами от 27.12.2005 №56;
- требования взрывобезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.010-76;
- требования пожарной безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.004-91;
- требования электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019-79 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 12.1.007-76. Контроль за содержанием вредных веществ в воздухе рабочей зоны должен проводиться в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005-88.

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 0,2 мг. Вес записывают. Наливают 50 мл этилового ректификованного 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 ректификованным спиртом. Производят взвешивание. Вес добавленного этилового спирта записывают.

Рассчитывают полученные массовые концентрации всех определяемых компонентов в градуировочной смеси А (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 0,2 мг. Вес записывают. Наливают 50 мл этилового ректификованного спирта. Производят взвешивание. Вес записывают. Наливают 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 В (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 0,2 мг. Вес записывают. Наливают 50 мл этилового ректификованного 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 (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 шлифованной пробкой вместимостью 100 мл и взвешивают на аналитических весах с погрешностью измерений не хуже 0,2 мг. Вес записывают. Наливают 50 мл этилового ректифицированного спирта. Производят взвешивание. Вес записывают. Наливают 1,0 мл градуировочной смеси В. Производят взвешивание. Вес добавленной градуировочной смеси В записывают. Доводят до метки этиловым ректифицированным спиртом. Производят взвешивание. Вес добавленного этилового спирта записывают.

Рассчитывают полученные массовые концентрации всех определяемых компонентов в градуировочной смеси D (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 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 шлифованной пробкой вместимостью 100 мл и взвешивают на аналитических весах с погрешностью измерений не хуже 0,2 мг. Вес записывают. Наливают 50 мл этилового ректифицированного спирта. Производят взвешивание. Вес записывают. Наливают 1,0 мл градуировочной смеси В. Производят взвешивание. Вес добавленной градуировочной смеси В записывают. Доводят до метки этиловым ректифицированным спиртом. Производят взвешивание. Вес добавленного этилового спирта записывают.

Рассчитывают полученные массовые концентрации всех определяемых компонентов в контрольном образце № 1 (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 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 шлифованной пробкой вместимостью 100 мл и взвешивают на аналитических весах с погрешностью измерений не хуже 0,2 мг. Вес записывают. Наливают 50 мл этилового ректифицированного спирта. Производят взвешивание. Вес записывают. Наливают 25 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 контрольном образце № 2 (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 градуировочных характеристик

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 П.1.1.

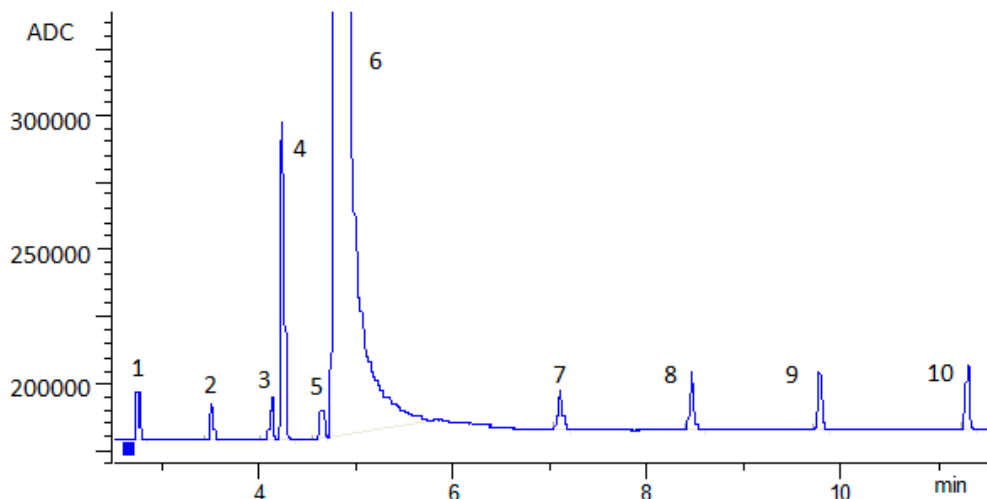


Рисунок П1.1- Порядок выхода исследуемых компонентов. 1 - уксусный альдегид; 2 - метилацетат; 3 - этилацетат; 4 - метанол; 5 - 2-пропанол; 6 - этиловый спирт; 7 - 1-пропанол; 8 - изобутиловый спирт; 9 - 1-бутанол; 10 - изоамиловый спирт.

По результатам измерений строится графическая зависимость:

$$C_i = RRF_i \cdot \frac{S_i}{S_{Et}} \cdot \rho_{Et} \quad , \quad (\text{П1.1})$$

где S_i и S_{Et} – площади хроматографических пиков i -го компонента и эталона, соответственно;
 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 RRF_i определяются методом наименьших квадратов по формуле

$$RRF_i = \frac{\sum_{l=1}^N \sum_{j=1}^M (S_{ilj}^{st} / S_{Etlj}^{st}) \cdot (C_{ilj}^{st} / C_{Etlj}^{st})}{M \cdot \sum_{j=1}^M (S_{ilj}^{st} / S_{Etlj}^{st})^2} \quad , \quad (\text{П1.2})$$

где C_{ilj}^{st} и C_{Etlj}^{st} - концентрации i -го компонента и этанола l -го уровня градуировочной смеси;

S_{ilj}^{st} и S_{Etlj}^{st} - площади i -го компонента и этанола l -го уровня градуировочной смеси;

N – количество градуировочных смесей ($N \geq 3$);

M - количество измерений каждой градуировочной смеси ($M \geq 2$).

Для полученных коэффициентов RRF_i выполняется проверка коэффициентов аппроксимации R_i^2 , которые определяются следующим выражением:

$$R_i^2 = 1 - \frac{\sum_{l=1}^N \sum_{j=1}^M \left((S_{ilj}^{st} / S_{Etlj}^{st}) - RRF_i \cdot (C_{ilj}^{st} / C_{Etlj}^{st}) \right)^2}{\sum_{l=1}^N \sum_{j=1}^M \left((S_{ilj}^{st} / S_{Etlj}^{st}) - \frac{\sum_{l=1}^N \sum_{j=1}^M (S_{ilj}^{st} / S_{Etlj}^{st})}{N \cdot M} \right)^2} \quad , \quad (\text{П1.3})$$

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.

Градуировку хроматографа выполняют не реже одного раза в 2 недели.

10 Выполнение измерений

10.1 Отбор проб и подготовка образцов

Отбор проб для анализа водки производится по ГОСТ 5363-93; для анализа спирта по ГОСТ 5964-93.

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 (1).

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:

$$X_{Me} [\%] = C_{Me} [\text{мг/л}] / \rho_{Me} [\text{мг/л}] * 100 \%, \quad (\text{П1.4})$$

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:

$$\frac{2 \cdot |C_{i1} - C_{i2}| \cdot 100}{(C_{i1} + C_{i2})} \leq r_i, \quad (\text{П1.5})$$

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 П1.1.

Если условие приемлемости по формуле (П1.5) 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:

$$C_i \pm k u_{C_i}, \quad (\text{П1.6})$$

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 П1.1);

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 П1.1, результаты представляют в виде $C_{cp}^i < 13$ мг/л или $C_{cp}^i > 20000$ мг/л – для массовой концентрации метанола, $C_{cp}^i < 2$ мг/л или $C_{cp}^i > 2000$ мг/л – для массовой концентрации 2-пропанола и $C_{cp}^i < 1$ мг/л или $C_{cp}^i > 2000$ мг/л – для массовой концентрации всех остальных летучих 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^{st} определяемых компонентов в этом контрольном образце.

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|C_i - C_i^{st}| \leq U, \quad (\text{П1.7})$$

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. П1.1. При невыполнении условия (П1.7) 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 5725-6-2002, и правильности по п. 6.2.4 СТБ ИСО 5725-6-2002 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 17025-2007.

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 1334-2003 Спирт этиловый ректифицированный из пищевого сырья. Технические условия
- СТБ ИСО 5725-1-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Общие принципы и определения
- СТБ ИСО 5725-2-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений
- СТБ ИСО 5725-3-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений
- СТБ ИСО 5725-4-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений
- СТБ ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике
- СТБ ИСО/МЭК 17025-2007 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий
- ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны
- ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности
- ГОСТ 12.1.010-76 Система стандартов безопасности труда. Взрывобезопасность. Общие требования
- ГОСТ 12.1.019-79 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты
- ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия
- ГОСТ 3022-80 Водород технический. Технические условия
- ГОСТ 5363-93 Водка. Правила приемки и методы анализа.
- ГОСТ 5964-93 Спирт этиловый. Правила приемки и методы анализа.
- ГОСТ 9293-74 (ИСО 2435-73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия
- ГОСТ 17433-80 Промышленная чистота. Сжатый воздух. Классы загрязненности
- ГОСТ 29169-91 (ИСО 648-77) 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.

Приготовление градуировочной смеси А

Расчёт массовой концентрации (мг на 1 литр безводного спирта) i -го летучего компонента в смеси А происходит по следующей формуле:

$$C_*^i(A) = \rho_{Et} \cdot \frac{C^i \cdot m_A^i + C^i(Et) \cdot m_A^{Et}}{C^{Et}(Et) \cdot m_A^{Et} + \sum_{j=1}^9 C_j^{Et} \cdot m_A^j}, \quad i=1, \dots, 9, \quad (\text{П1Б 1})$$

C^i - массовая концентрация (мг на 1 мг раствора) основного i -го компонента в исходном растворе i -ого определяемого летучего компонента, %;

$C^i(Et)$ - массовая концентрация (мг на 1 мг раствора) i -го компонента в исходном этаноле, %;

$C^{Et}(Et)$ - массовая концентрация (мг на 1 мг раствора) этанола в исходном этаноле, %;

C_j^{Et} - массовая концентрация (мг на 1 мг раствора) этанола в исходных растворах добавляемых j -х компонентов, %;

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

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

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:

$$u(C_*^i(A)) = \left[\left(\frac{\rho_{Et} \cdot C^i - C_*^i(A) \cdot C^{Et}}{Z(A)} \cdot u(m_A^i) \right)^2 + \left(\frac{\rho_{Et} \cdot m_A^i}{Z(A)} \cdot u(C^i) \right)^2 + \left(\frac{\rho_{Et} \cdot C^i(Et) - C_*^i(A) \cdot C^{Et}}{Z(A)} \cdot u(m_A^{Et}) \right)^2 + \left(\frac{\rho_{Et} \cdot m_A^{Et}}{Z(A)} \cdot u(C^i(Et)) \right)^2 + \left(\frac{C_*^i(A) \cdot m_A^{Et}}{Z(A)} \cdot u(C^{Et}) \right)^2 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^9 \left(\frac{C_*^i(A) \cdot C_j^{Et}}{Z(A)} \cdot u(m_A^j) \right)^2 + \sum_{j=1}^9 \left(\frac{C_*^i(A) \cdot m_A^j}{Z(A)} \cdot u(C_j^{Et}) \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (\text{П1Б 2})$$

$$Z(A) = C^{Et}(Et) \cdot m_A^{Et} + \sum_{j=1}^9 C_j^{Et} \cdot m_A^j, \quad (\text{П1Б 2.1})$$

где $u(m_A^i)$ – неопределённость массы добавленного i -го определяемого летучего компонента, мг;

$u(C^i)$ – неопределенность массовой концентрации (мг на 1 мг раствора) основного i -го компонента в исходном растворе i -ого определяемого летучего компонента, %, может быть рассчитана по следующей формуле:

$$u(C^i) = \left(\sum_{j=1(j \neq i)}^9 u^2(C^j(i)) \right)^{1/2}, \quad (\text{П1Б 2.2})$$

где $u(C^j(i))$ - неопределенность массовой концентрации (мг на 1 мг раствора) j -го компонента в i -ом исходном компоненте, % ;

$u(m_A^{Et})$ – неопределенность массы добавленного исходного этанола, мг;

$u(C^i(Et))$ - неопределенность массовой концентрации (мг на 1 мг раствора) i -го компонента в исходном этаноле, % ;

$u(C^{Et}(Et))$ – неопределенность массовой концентрации (мг на 1 мг раствора) этанола в исходном этаноле, % ;

$u(C_j^{Et})$ – неопределенность массовой концентрации (мг на 1 мг раствора) этанола в исходных растворах добавляемых j -х компонентов, % .

Область шаблона, описывающая расчёт массовых концентраций определяемых летучих компонентов и их неопределённостей в градуировочной смеси А, представлена на рисунке П1Б.1.

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S
1	Градуировочная смесь А (2000)																	
2																		
3	m^{E1}	80005	мг - масса добавленного исходного этанола															
4	P^{E1} , %	96	% - концентрация этанола в исходном растворе этанола															
5	$u(m^i)$	0,16	мг - стандартная неопределенность взвешивания добавляемого <i>i</i> -го определяемого летучего компонента в раствор А,															
6	$u(C^i(Et))$	15	% - относительная погрешность концентрации добавляемого <i>i</i> -го определяемого летучего компонента в исходном этаноле															
7	$(m^{E1}/\rho_{Et})P^{E1=V}$	100	мл - объем вносимого этанола															
8	$u(m^h)$	0,16	мг - стандартная неопределенность взвешивания добавляемого этанола,															
9	$u(P^{E1})$	0,03	% - стандартная неопределенность концентрации этанола															
10	ρ_{Et}	789300	мг/л - плотность безводного этанола при нормальных условиях															
11																		
12	Примеси в Et:	ацетальдегид	метилацетат	этилацетат	метанол	2-пропанол	1-пропанол	2-м-1-пропанол	1-бутанол	3-м-1-бутанол								
13	$C^i(Et)$, мг/л	0,162	0	0	2,53	1,35	0	0	0	0								
14																		
15	компонент	$C^i(1)$, мг/л	density (mg/L)	mL/L(AA)	mL/L (sol)	mg/L (sol)	m ¹ /m, %	$u(C^i(1))$, мг/л	m^1 , мг	P^1 , %	$u(m^1)$, мг	$m^1(Et)$, мг	$u(C^i(Et))$, мг/л	m^{E1} , мг	$u(m^{E1})$, мг	P^{E1} , %	$u(P^{E1})$, %	$\Delta u(C^i(1))$, %
16	ацетальдегид	1980	788000	2,51	2,3	1822	0,23	0,1770	194,0	99,3	0,16	0,0162	0,0140	80005	0,16	96	0,0346	0,09
17	метилацетат	1998	932000	2,14	2,0	1839	0,23	0,1773	195,0	99,7	0,16	0,0000	0,0000	80005	0,16	96	0,0346	0,09
18	этилацетат	2088	902000	2,31	2,1	1922	0,24	0,1783	204,2	99,5	0,16	0,0000	0,0000	80005	0,16	96	0,0346	0,09
19	метанол	20067	792800	25,31	23,3	18467	2,31	0,7556	1954,4	99,9	0,16	0,2530	0,2191	80005	0,16	96	0,0346	0,04
20	2-пропанол	2036	785000	2,59	2,4	1874	0,23	0,2130	198,2	99,9	0,16	0,1350	0,1169	80005	0,16	96	0,0346	0,11
21	1-пропанол	2096	804000	2,61	2,4	1929	0,24	0,1790	204,2	99,9	0,16	0,0000	0,0000	80005	0,16	96	0,0346	0,09
22	2-м-1-пропанол	2000	802000	2,49	2,3	1840	0,23	0,1775	195,0	99,8	0,16	0,0000	0,0000	80005	0,16	96	0,0346	0,09
23	1-бутанол	1994	810000	2,46	2,3	1835	0,23	0,1789	195,0	99,5	0,16	0,0000	0,0000	80005	0,16	96	0,0346	0,09
24	3-м-1-бутанол	2071	814000	2,54	2,3	1906	0,24	0,1783	202,1	99,7	0,16	0,0000	0,0000	80005	0,16	96	0,0346	0,09
25	этанол	789300	789300	1000	920,3	726361	91,01											
26	вода	41667	1000000	41,67	38,3	38344	4,80											

Рисунок П1Б.1. Область шаблона, описывающая расчёт массовых концентраций определяемых летучих компонентов и их неопределённостей в градуировочной смеси А. Величины массовых концентраций вычисляются в ячейках С16:С24. Предварительно необходимо заполнить ячейки С6:С13, ячейки С13:К13 (в них указываются массовые концентрации определяемых летучих компонентов в исходном этаноле, мг на 1 литр АА), ячейки J16:E24 (в них указываются массы внесенных компонентов, мг), ячейки K16:K24 (в них указываются значения степени чистоты внесенных компонентов, %).

Приготовление градуировочной смеси В

Расчёт массовой концентрации (мг на 1 литр безводного спирта) i -го определяемого летучего компонента в смеси В происходит по следующей формуле:

$$C_*^i(B) = \frac{C^i(A) \cdot m_B^A + C^i(Et) \cdot m_B^{Et}}{(C^{Et}(A) \cdot m_B^A + C^{Et}(Et) \cdot m_B^{Et}) / \rho_{Et}}, \quad (\text{П1Б 3})$$

где $C^i(A)$ - массовая концентрация (мг на 1 мг раствора) i -го летучего компонента в смеси А, % ;

$C^{Et}(A)$ - массовая концентрация (мг на 1 мг раствора) этанола в смеси А, % ;

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

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

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

$$u(C_*^i(B)) = \left[\left(\frac{\rho_{Et} \cdot C^i(A) - C_*^i(B) \cdot C^{Et}}{Z(B)} \cdot u(m_B^A) \right)^2 + \left(\frac{\rho_{Et} \cdot m_B^A}{Z(B)} \cdot u(C^i(A)) \right)^2 + \left(\frac{\rho_{Et} \cdot C^i(Et) - C_*^i(B) \cdot C^{Et}}{Z(B)} \cdot u(m_B^{Et}) \right)^2 + \left(\frac{\rho_{Et} \cdot m_B^{Et}}{Z(B)} \cdot u(C^{Et}(Et)) \right)^2 + \left(\frac{C_*^i(B) \cdot m_B^A}{Z(B)} \cdot u(C^{Et}(A)) \right)^2 + \left(\frac{C_*^i(B) \cdot m_B^{Et}}{Z(B)} \cdot u(C^{Et}(Et)) \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (\text{П1Б 4})$$

$$Z(B) = C^{Et}(A) \cdot m_B^A + C^{Et}(Et) \cdot m_B^{Et}, \quad (\text{П1Б 4.1})$$

где $u(C^i(A))$ - неопределённость массовой концентрации (мг на 1 мг раствора) i -го летучего компонента в градуировочной смеси А, % ;

$u(C^{Et}(A))$ - неопределённость массовой концентрации (мг на 1 мг раствора) этанола в градуировочной смеси А, % ;

$u(m_B^A)$ - неопределённость массы добавленного градуировочной смеси А, мг;

$u(m_B^{Et})$ - неопределённость массы добавленного этанола, мг.

Область шаблона, описывающая расчёт массовых концентраций определяемых летучих компонентов и их неопределённостей в градуировочной смеси В, представлена на рисунке П1Б.2

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R
60	Градуировочная смесь В (100)																	
61																		
62		m_{Σ}^A	3900	мг - масса добавленного образца № 1 (2000)														
63		m_{Σ}^{E1}	80012	мг - масса добавленного исходного этанола														
64		$u(C^i(Et))$	15	% - относительная погрешность концентрации добавляемого i-го определяемого летучего компонента в исходном этаноле														
65		$u(m_{\Sigma}^A)$	0,16	мг - стандартная неопределённость взвешивания														
66		$u(m_{\Sigma}^{E1})$	0,16	мг - стандартная неопределённость взвешивания														
67		$u(P^{E1})$	0,03	% - стандартная неопределённость концентрации этанола														
68		ρ_{Σ}	789300	мг/л - плотность безводного этанола при нормальных условиях														
69																		
70	Примеси в Et:	ацетальдегид	метилацетат	этилацетат	метанол	2-пропанол	1-пропанол	2-м-1-пропанол	1-бутанол	3-м-1-бутанол								
71	$C^i(Et)$, мг/л	0,162	0	0	2,53	1,35	0	0	0	0								
72																		
73	компонент	$C^i(3)$, мг/л	density	mL/L(AA)	mL/L(sol)	mg/L(sol)	m^i/m , %	$u(C^i(3))$, мг/л	$C^i(1)$, мг/л	$u(C^i(1))$, мг	$C^i(Et)$, мг/л	$u(C^i(Et))$, мг	$m_{\Sigma}^{E1(A)}$, мг	$u(m_{\Sigma}^A)$, мг	m_{Σ}^{E1} , мг	$u(m_{\Sigma}^{E1})$, мг	$\Delta u(C^i(3))$, %	
74	ацетальдегид	92,6	788000	0,1175	0,1	88,7	0,01112	0,0162	1979,9	0,18	0,1620	0,0140	3549,3	0,16	80012	0,16	0,02	
75	метилацетат	93,2	932000	0,1001	0,1	89,3	0,01120	0,0092	1997,9	0,18	0,0000	0,0000	3549,3	0,16	80012	0,16	0,01	
76	этилацетат	97,5	902000	0,1080	0,1	93,4	0,01170	0,0093	2088,0	0,18	0,0000	0,0000	3549,3	0,16	80012	0,16	0,01	
77	метанол	939,0	792800	1,1844	1,1	899,6	0,11277	0,2163	20067,2	0,76	2,5300	0,2191	3549,3	0,16	80012	0,16	0,02	
78	2-пропанол	96,3	785000	0,1227	0,1	92,3	0,01157	0,1125	2036,2	0,21	1,3500	0,1169	3549,3	0,16	80012	0,16	0,12	
79	1-пропанол	97,8	804000	0,1217	0,1	93,7	0,01175	0,0093	2096,4	0,18	0,0000	0,0000	3549,3	0,16	80012	0,16	0,01	
80	2-м-1-пропанол	93,3	802000	0,1164	0,1	89,4	0,01121	0,0092	1999,9	0,18	0,0000	0,0000	3549,3	0,16	80012	0,16	0,01	
81	1-бутанол	93,1	810000	0,1149	0,1	89,2	0,01118	0,0091	1993,9	0,18	0,0000	0,0000	3549,3	0,16	80012	0,16	0,01	
82	3-м-1-бутанол	96,6	814000	0,1187	0,1	92,6	0,01161	0,0093	2070,7	0,18	0,0000	0,0000	3549,3	0,16	80012	0,16	0,01	
83	этанол	789300	789300	1000	958,1	756200,3	94,79											
84	вода	41666,7	1000000	41,6666667	39,9	39919,4	5,00											

Рисунок П1Б.2. Область шаблона, описывающая расчёт массовых концентраций определяемых летучих компонентов и их неопределённостей в градуировочной смеси В. Необходимо заполнить ячейки C62:C68 и ячейки C71:K71 (в них указываются массовые концентрации определяемых летучих компонентов в исходном этаноле, мг на 1 литр АА).

Приготовление градуировочной смеси С

Расчёт массовой концентрации (мг на 1 литр безводного спирта) i -го летучего компонента в смеси С происходит по следующей формуле:

$$C_*^i(C) = \frac{C^i(A) \cdot m_C^A + C^i(Et) \cdot m_C^{Et}}{(C^{Et}(A) \cdot m_C^A + C^{Et}(Et) \cdot m_C^{Et}) / \rho_{Et}}, \quad (\text{П1Б 5})$$

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

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

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

$$u(C_*^i(C)) = \left[\left(\frac{\rho_{Et} \cdot C^i(A) - C_*^i(C) \cdot C^{Et}}{Z(C)} \cdot u(m_C^A) \right)^2 + \left(\frac{\rho_{Et} \cdot m_C^A}{Z(C)} \cdot u(C^i(A)) \right)^2 + \left(\frac{\rho_{Et} \cdot C^i(Et) - C_*^i(C) \cdot C^{Et}}{Z(C)} \cdot u(m_C^{Et}) \right)^2 + \left(\frac{\rho_{Et} \cdot m_C^{Et}}{Z(C)} \cdot u(C^i(Et)) \right)^2 + \left(\frac{C_*^i(C) \cdot m_C^A}{Z(C)} \cdot u(C^{Et}(A)) \right)^2 + \left(\frac{C_*^i(C) \cdot m_C^{Et}}{Z(C)} \cdot u(C^{Et}(Et)) \right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{П1Б 6})$$

$$Z(C) = C^{Et}(A) \cdot m_C^A + C^{Et}(Et) \cdot m_C^{Et}, \quad (\text{П1Б 6.1})$$

где $u(m_C^A)$ - неопределённость массы добавленного градуировочной смеси А, мг;

$u(m_C^{Et})$ - неопределённость массы добавленного этанола, мг.

Область шаблона, описывающая расчёт массовых концентраций определяемых летучих компонентов и их неопределённостей в градуировочной смеси С, представлена на рисунке П1Б.3.

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
88	Градуировочная смесь С (10)												
89													
90													
91	m_C^{Et}	82035	мг - масса добавленного исходного этанола										
92	m_C^A	441	мг - масса добавленного образца № 1 (2000)										
93	$u(C^i(Et))$	15	% - относительная погрешность концентрации добавляемого i -го определяемого летучего компонента в исходном этаноле										
94	$u(m_C^A)$	0,16	мг - стандартная неопределённость взвешивания										
95	$u(m_C^{Et})$	0,16	мг - стандартная неопределённость взвешивания										
96													
97	Примеси в Et:	ацетальдегид	метилацетат	этилацетат	метанол	2-пропанол	1-пропанол	2-м-1-пропанол	1-бутанол	3-м-1-бутанол			
98	$C^i(Et)$, мг/л	0,162	0	0	2,53	1,35	0	0	0	0			
99													
100	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	$m_C^A(A)$, мг	$u(m_C^A)$, мг	m_C^{Et} , мг	$u(m_C^{Et})$, мг	$\Delta u(C^i(4))$, %	
101	ацетальдегид	10,75	0,0145	1980	0,18	0,1620	0,0140	401,3	0,16	82035	0,16	0,14	
102	метилацетат	10,69	0,0041	1998	0,18	0,0000	0,0000	401,3	0,16	82035	0,16	0,04	
103	этилацетат	11,17	0,0042	2088	0,18	0,0000	0,0000	401,3	0,16	82035	0,16	0,04	
104	метанол	109,87	0,2217	20067	0,76	2,5300	0,2191	401,3	0,16	82035	0,16	0,20	
105	2-пропанол	12,24	0,1164	2036	0,21	1,3500	0,1169	401,3	0,16	82035	0,16	0,95	
106	1-пропанол	11,21	0,0043	2096	0,18	0,0000	0,0000	401,3	0,16	82035	0,16	0,04	
107	2-м-1-пропанол	10,70	0,0041	2000	0,18	0,0000	0,0000	401,3	0,16	82035	0,16	0,04	
108	1-бутанол	10,67	0,0041	1994	0,18	0,0000	0,0000	401,3	0,16	82035	0,16	0,04	
109	3-м-1-бутанол	11,08	0,0042	2071	0,18	0,0000	0,0000	401,3	0,16	82035	0,16	0,04	
110													

Рисунок П1Б.3 - Область шаблона, описывающая расчёт массовых концентраций определяемых летучих компонентов и их неопределённостей в градуировочной смеси С. Необходимо заполнить ячейки С91:С95 и ячейки С98:К98 (в них указываются массовые концентрации определяемых летучих компонентов в исходном этаноле, мг на 1 литр АА).

Приготовление градуировочной смеси D

Расчёт массовой концентрации (мг на 1 литр безводного спирта) i -го летучего компонента в смеси D происходит по следующей формуле:

$$C_*^i(D) = \frac{C^i(B) \cdot m_D^B + C^i(Et) \cdot m_D^{Et}}{(C_{mg/mg}^{Et}(B) \cdot m_D^B + C^{Et}(Et) \cdot m_D^{Et}) / \rho_{Et}}, \quad (\text{П1Б 7})$$

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

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

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

$$u(C_*^i(D)) = \left[\left(\frac{\rho_{Et} \cdot C^i(B) - C_*^i(D) \cdot C^{Et}}{Z(D)} \cdot u(m_D^B) \right)^2 + \left(\frac{\rho_{Et} \cdot m_D^B}{Z(D)} \cdot u(C^i(B)) \right)^2 + \left(\frac{\rho_{Et} \cdot C^i(Et) - C_*^i(D) \cdot C^{Et}}{Z(D)} \cdot u(m_D^{Et}) \right)^2 + \left(\frac{\rho_{Et} \cdot m_D^{Et}}{Z(D)} \cdot u(C^i(Et)) \right)^2 + \left(\frac{C_*^i(D) \cdot m_D^B}{Z(D)} \cdot u(C^{Et}(B)) \right)^2 + \left(\frac{C_*^i(D) \cdot m_D^{Et}}{Z(D)} \cdot u(C^{Et}(Et)) \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (\text{П1Б 8})$$

$$Z(D) = C^{Et}(A) \cdot m_D^B + C^{Et}(Et) \cdot m_D^{Et}, \quad (\text{П1Б 8.1})$$

где $u(m_D^B)$ - неопределённость массы добавленной градуировочной смеси B, мг;

$u(m_D^{Et})$ - неопределённость массы добавленного этанола, мг.

Область шаблона, описывающая расчёт массовых концентраций определяемых летучих компонентов и их неопределённостей в градуировочной смеси D, представлена на рисунке П1Б.4.

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
221	Градуировочная смесь D (0,5)												
222													
223	$m_{\text{э}}$	80000	мг - масса добавленного исходного этанола										
224	$m_{\text{в}}$	389	мг - масса добавленного образца № 3 (100)										
225	$u(m_{\text{в}})$	0,16	мг - стандартная неопределённость взвешивания										
226	$u(m_{\text{э}})$	0,16	мг - стандартная неопределённость взвешивания										
227	$u(C^i(Et))$	15	% - относительная погрешность концентрации добавляемого i -го определяемого летучего компонента в исходном этаноле										
228													
229	Примеси в Et:	ацетальдегид	метилацетат	этилацетат	метанол	2-пропанол	1-пропанол	2-м-1-пропанол	1-бутанол	3-м-1-бутанол			
230	$C^i(Et)$, мг/л	0,162	0	0	2,53	1,35	0	0	0	0			
231													
232	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	$m_{\text{э}}^i(D)$, мг	$u(m_{\text{э}}^i)$, мг	$m_{\text{в}}^i$, мг	$u(m_{\text{в}}^i)$, мг	$\Delta u(C^i(9))$, %	
233	ацетальдегид	0,609	0,0140	92,6	0,016	0,16	0,01403	368,7	0,16	80000	0,16	2,29	
234	метилацетат	0,451	0,0002	93,2	0,009	0,00	0,00000	368,7	0,16	80000	0,16	0,05	
235	этилацетат	0,472	0,0003	97,5	0,009	0,00	0,00000	368,7	0,16	80000	0,16	0,05	
236	метанол	7,063	0,2181	939,0	0,216	2,53	0,21910	368,7	0,16	80000	0,16	3,09	
237	2-пропанол	1,810	0,1164	96,3	0,112	1,35	0,11691	368,7	0,16	80000	0,16	6,43	
238	1-пропанол	0,474	0,0003	97,8	0,009	0,00	0,00000	368,7	0,16	80000	0,16	0,05	
239	2-м-1-пропанол	0,452	0,0002	93,3	0,009	0,00	0,00000	368,7	0,16	80000	0,16	0,05	
240	1-бутанол	0,450	0,0002	93,1	0,009	0,00	0,00000	368,7	0,16	80000	0,16	0,05	
241	3-м-1-бутанол	0,468	0,0003	96,6	0,009	0,00	0,00000	368,7	0,16	80000	0,16	0,05	

Рисунок П1Б.4 - Область шаблона, описывающая расчёт массовых концентраций определяемых летучих компонентов и их неопределённостей в градуировочной смеси D. Необходимо заполнить ячейки C223:C227 и ячейки C230:K230 (в них указываются массовые концентрации определяемых летучих компонентов в исходном этаноле, мг на 1 литр АА).

Приготовление контрольного образца № 1

Расчёт массовой концентрации (мг на 1 литр безводного спирта) i -го летучего компонента контрольном образце №1 происходит по следующей формуле:

$$C_*^i(C1) = \frac{C^i(B) \cdot m_{C1}^B + C^i(Et) \cdot m_{C1}^{Et}}{(C^{Et}(B) \cdot m_{C1}^B + C^{Et}(Et) \cdot m_{C1}^{Et}) / \rho_{Et}}, \quad (\text{П1Б 9})$$

где m_{C1}^B - масса добавленной градуировочной смеси В, мг; m_{C1}^{Et} - масса добавленного этанола, мг.

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

$$u(C_*^i(C1)) = \left[\left(\frac{\rho_{Et} \cdot C^i(B) - C_*^i(C1) \cdot C^{Et}}{Z(C1)} \cdot u(m_{C1}^B) \right)^2 + \left(\frac{\rho_{Et} \cdot m_{C1}^B}{Z(C1)} \cdot u(C^i(B)) \right)^2 + \left(\frac{\rho_{Et} \cdot C^i(Et) - C_*^i(C1) \cdot C^{Et}}{Z(C1)} \cdot u(m_{C1}^{Et}) \right)^2 + \left(\frac{\rho_{Et} \cdot m_{C1}^{Et}}{Z(C1)} \cdot u(C^i(Et)) \right)^2 + \left(\frac{C_*^i(C1) \cdot m_{C1}^B}{Z(C1)} \cdot u(C^{Et}(B)) \right)^2 + \left(\frac{C_*^i(C1) \cdot m_{C1}^{Et}}{Z(C1)} \cdot u(C^{Et}(Et)) \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (\text{П1Б 10})$$

$$Z(C1) = C^{Et}(B) \cdot m_{C1}^B + C^{Et}(Et) \cdot m_{C1}^{Et}, \quad (\text{П1Б 10.1})$$

где $u(C^i(B))$ - неопределённость массовой концентрации (мг на 1 мг раствора) i -го летучего компонента в градуировочной смеси В, %; $u(C^{Et}(B))$ - неопределённость массовой концентрации (мг на 1 мг раствора) этанола в градуировочной смеси А, %; $u(m_{C1}^B)$ - неопределённость массы добавленной градуировочной смеси В, мг; $u(m_{C1}^{Et})$ - неопределённость массы добавленного этанола, мг.

Область шаблона, описывающая расчёт массовых концентраций определяемых летучих компонентов и их неопределённости в контрольном образце № 1, представлена на рисунке П1Б.5.

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
4	Контрольный образец №1 (1)												
5													
6	m^{Et}	80000	мг - масса добавленного этанола										
7	m^B	812	мг - масса добавленной градуировочной смеси В										
8	$u(m^B)$	0,16	мг - стандартная неопределённость взвешивания										
9	$u(m^{Et})$	0,16	мг - стандартная неопределённость взвешивания добавляемого этанола										
10	$u(C^{Et})$	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^{Et} , мг/л	0,162	0	0	2,53	1,35	0	0	0	0			
14													
15	компонент	$C(8)$, мг/л	$u(C(8))$, мг/л	$C(3)$, мг/л	$u(C(3))$, мг	C^{Et} , мг/л	$u(C^{Et})$, мг	$m_{C1}^B(3)$, мг	$u(m_{C1}^B)$, мг	m_{C1}^{Et} , мг	$u(m_{C1}^{Et})$, мг	$\Delta u(C(8))$, %	
16	ацетальдегид	1,09	0,0140	92,56	0,011	0,16	0,0140	769,7	0,16	80000	0,16	1,28	
17	метилацетат	0,94	0,0013	93,25	0,011	0,00	0,0000	769,7	0,16	80000	0,16	0,14	
18	этилацетат	0,98	0,0013	97,45	0,012	0,00	0,0000	769,7	0,16	80000	0,16	0,14	
19	метанол	11,95	0,2175	939,01	0,113	2,53	0,2191	769,7	0,16	80000	0,16	1,82	
20	2-пропанол	2,31	0,1158	96,32	0,012	1,35	0,1169	769,7	0,16	80000	0,16	5,02	
21	1-пропанол	0,98	0,0014	97,84	0,012	0,00	0,0000	769,7	0,16	80000	0,16	0,14	
22	2-м-1-пропанол	0,94	0,0013	93,34	0,011	0,00	0,0000	769,7	0,16	80000	0,16	0,14	
23	1-бутанол	0,94	0,0013	93,06	0,011	0,00	0,0000	769,7	0,16	80000	0,16	0,14	
24	3-м-1-бутанол	0,97	0,0013	96,64	0,012	0,00	0,0000	769,7	0,16	80000	0,16	0,14	
25													

Рисунок П1Б.5 - Область шаблона, описывающая расчёт массовых концентраций определяемых летучих компонентов и их неопределённости в контрольном образце №1. Необходимо заполнить ячейки С6:С10 и ячейки С13:К13 (в них указываются массовые концентрации определяемых летучих компонентов в исходном этаноле, мг на 1 литр АА).

Приготовление контрольного образца № 2

Расчёт массовой концентрации (мг на 1 литр безводного спирта) i -го летучего компонента контрольном образце №2 происходит по следующей формуле:

$$C_*^i(C2) = \frac{C^i(A) \cdot m_{C2}^A + C^i(Et) \cdot m_{C2}^{Et}}{(C^{Et}(A) \cdot m_{C2}^A + C^{Et}(Et) \cdot m_{C2}^{Et}) / \rho_{Et}}, \quad (\text{П1Б 11})$$

m_{C2}^A - масса добавленной градуировочной смеси А, мг;

m_{C2}^{Et} - масса добавленного этанола, мг.

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

$$u(C_*^i(C2)) = \left[\left(\frac{\rho_{Et} \cdot C^i(A) - C_*^i(C2) \cdot C^{Et}}{Z(C2)} \cdot u(m_{C2}^A) \right)^2 + \left(\frac{\rho_{Et} \cdot m_{C2}^A}{Z(C2)} \cdot u(C^i(A)) \right)^2 + \left(\frac{\rho_{Et} \cdot C^i(Et) - C_*^i(C2) \cdot C^{Et}}{Z(C2)} \cdot u(m_{C2}^{Et}) \right)^2 + \left(\frac{\rho_{Et} \cdot m_{C2}^{Et}}{Z(C2)} \cdot u(C^i(Et)) \right)^2 + \left(\frac{C_*^i(C2) \cdot m_{C2}^A}{Z(C2)} \cdot u(C^{Et}(A)) \right)^2 + \left(\frac{C_*^i(C2) \cdot m_{C2}^{Et}}{Z(C2)} \cdot u(C^{Et}(Et)) \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (\text{П1Б 12})$$

$$Z(C2) = C^{Et}(A) \cdot m_{C2}^A + C^{Et}(Et) \cdot m_{C2}^{Et}, \quad (\text{П1Б 12.1})$$

где $u(m_{C2}^A)$ - неопределённость массы добавленного градуировочной смеси А, мг;

$u(m_{C2}^{Et})$ - неопределённость массы добавленного этанола, мг.

Область шаблона, описывающая расчёт массовых концентраций определяемых летучих компонентов и их неопределённостей в контрольном образце № 2, представлена на рисунке П1Б.6.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
30	Контрольный образец №2 (50)													
31														
32		m^{Et}_0	80000	мг - масса добавленного этанола										
33		m^A_0	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		$u(m^A_0)$	0,16	мг - стандартная неопределённость взвешивания										
36		$u(m^{Et}_0)$	0,16	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		$C^i(Et)$, мг/л	0,162	0	0	2,53	1,35	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	$m^{Et}_i(1)$, мг	$u(m^i_1)$, мг	m^{Et}_i , мг	$u(m^{Et}_i)$, мг	$\Delta u(C^i(4))$, %	
42		ацетальдегид	48,55	0,0153	1979,9	0,228	0,1620	0,0140	1820,1	0,16	80000	0,16	0,03	
43		метилацетат	48,84	0,0069	1997,9	0,230	0,0000	0,0000	1820,1	0,16	80000	0,16	0,01	
44		этилацетат	51,04	0,0072	2088,0	0,241	0,0000	0,0000	1820,1	0,16	80000	0,16	0,01	
45		метанол	492,99	0,2252	20067,2	2,314	2,5300	0,2191	1820,1	0,16	80000	0,16	0,05	
46		2-пропанол	51,09	0,1145	2036,2	0,235	1,3500	0,1169	1820,1	0,16	80000	0,16	0,22	
47		1-пропанол	51,24	0,0072	2096,4	0,242	0,0000	0,0000	1820,1	0,16	80000	0,16	0,01	
48		2-м-1-пропанол	48,89	0,0069	1999,9	0,231	0,0000	0,0000	1820,1	0,16	80000	0,16	0,01	
49		1-бутанол	48,74	0,0069	1993,9	0,230	0,0000	0,0000	1820,1	0,16	80000	0,16	0,01	
50		3-м-1-бутанол	50,62	0,0072	2070,7	0,239	0,0000	0,0000	1820,1	0,16	80000	0,16	0,01	
51														

Рисунок П1Б.6 - Область шаблона, описывающая расчёт массовых концентраций расчёт массовых концентраций определяемых летучих компонентов и их неопределённостей в контрольном образце №2. Необходимо заполнить ячейки С32:С36 и ячейки С39:К39 (в них указываются массовые концентрации определяемых летучих компонентов в исходном этаноле, мг на 1 литр АА).

Приложение 2. Оценка точности и неопределенности результатов измерений, выполненных в соответствии с методикой выполнения измерений «Определение летучих компонентов в водке и спирте этиловом методом газовой хроматографии»

1 Назначение МВИ

Настоящая методика выполнения измерений распространяется на водку, спирт этиловый и устанавливает газохроматографический метод определения содержания следующих определяемых 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 13 мг до 20000 мг в 1 литре безводного этилового спирта, для 2-пропанола от 2 мг до 2000 мг в 1 литре безводного этилового спирта и для всех остальных определяемых летучих компонентов от 1 мг до 2000 мг в 1 литре безводного этилового спирта.

2 Оценка точности результатов измерений

Точность МВИ оценивали показателями прецизионности (стандартным отклонением повторяемости и стандартным отклонением промежуточной прецизионности) и показателями правильности (лабораторным смещением).

Планирование эксперимента по оценке повторяемости и обработку результатов осуществляли по СТБ ИСО 5725-2-2002.

Планирование эксперимента и обработку результатов по оценке промежуточной прецизионности осуществляли по СТБ ИСО 5725-2-2002.

Правильность (лабораторное смещение) оценивали по СТБ ИСО 5725-4-2002.

2.1 Экспериментальные исследования

Экспериментальные исследования были выполнены в лаборатории аналитических исследований Научно-исследовательского учреждения «Институт ядерных проблем Белгосуниверситета».

2.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы

Средства измерений были использованы в соответствии с п. 4. МВИ.

Был использован ГХ Кристалл5000. Контроль и управление прибором осуществлялось ПО Unichrom. Регистрация, хранение экспериментальных данных осуществлялось также ПО Unichrom. Представление итоговых таблиц и контрольных карт (карт Шухарта) осуществлялось стандартными средствами MS Office.

Весы лабораторные общего назначения по ГОСТ 24104-2001 с наибольшим пределом взвешивания 200 г. Конкретно использовались весы «KERN ABS 220-4». Цена деления весов составляет 0,0001 г (0,1 мг). Погрешность весов составляет **0,0002 г** (0,2 мг).

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

В соответствии с таблицей 2 пункта 2.1.4.5. ГОСТ 3639-79 погрешность измерения объемного содержания этанола в водно-спиртовых растворах, выраженного в процентах, составляет **0,06%**. Применяются контрольные ареометры спиртовые АСП-1 или АСП-2.

Концентрации определяемых примесей в используемом в качестве растворителя этиловом спирте определяются хроматографическим способом. Границы относительной погрешности определения концентрации не превышают **15%**.

Концентрации определяемых примесей: 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) в исходных компонентах (те же: 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)), применяемых в качестве добавок в этиловый спирт при приготовлении градуировочных водно-этанольных смесей определяются хроматографическим способом. Погрешность определения концентрации не превышает **15%**.

2.3 Стандартное отклонение повторяемости и промежуточной прецизионности

Образцами для оценивания повторяемости и промежуточной прецизионности служили приготовленные водно-спиртовые растворы с известными массовыми концентрациями определяемых компонентов.

Были использованы образцы с массовыми концентрациями метанола: 13; 23; 53; 63; 103; 1005; 5013 и 20000 мг/л в пересчете на 1 литр безводного этилового спирта, 2-пропанола: 2; 4; 7; 8; 11; 100; 500; 2000 мг/л в пересчете на 1 литр безводного этилового спирта и для всех других определяемых компонентов: 1; 2; 5; 6; 10; 100; 500 и 2000 мг/л в пересчете на 1 литр безводного этилового спирта. Концентрации были выбраны так, что перекрывали весь диапазон измерений определяемых компонентов, предусмотренный МВИ. Расчет массовых концентраций и суммарных стандартных неопределенностей массовых концентраций определяемых компонентов дано в разделах 3.2.2. – 3.2.13.

Все измерения проводили в условиях одной лаборатории.

Для каждого образца (уровень, количество уровней $j=1, \dots, 9$, Y_{ij}) проводили 15 серий измерений в условиях промежуточной прецизионности (разные операторы, в разное время, $i=1 \dots 15$) по 2 результата единичного измерения ($k=1, \dots, 2$, Y_{ij1}, Y_{ij2}).

За результат принимали среднее арифметическое (\bar{Y}_{ij}) результатов двух единичных измерений, полученных по п. 10 МВИ. Результаты были получены по одному градуировочному графику для каждого компонента. Численные характеристики градуировок представлены в таблице 10.10 Приложения 3.

Результаты измерений массовых концентраций исследуемых компонентов: ацетальдегида, метилацетата, этилацетата, метанола, спирта изопропилового, спирта пропилового, спирта изобутилового, спирта бутилового и спирта изоамилового приведены в таблицах 1.1.-1.9 Приложения 3.

Для проверки наличия статистических выбросов среди результатов измерений, полученных в условиях повторяемости, использовали критерий Кохрена, рассчитываемый по формуле

$$C = \frac{(S^2)_{\max}}{\sum_{l=1}^p S_{ij}^2}, \quad (\text{П2.1})$$

где S_{ij} – внутричeyковое стандартное отклонение; $(S^2)_{\max}$ – наибольшее стандартное отклонение в совокупности.

Внутричeyковое стандартное отклонение рассчитывали по формуле

$$S_{ij} = |Y_{ij1} - Y_{ij2}| / \sqrt{2} \quad (\text{П2.2})$$

Сравнивали рассчитанные значения критерия Кохрена (C) с табличным ($C_{табл}$). Для числа параллельных измерений $n = 2$, числа результатов промежуточной прецизионности $p = 15$ и принятой доверительной вероятности $P = 0,95$, $C_{табл} = 0,471$.

Результаты расчетов значения критерия Кохрена представлены в таблицах 1.1- 1.9.

Согласно данным таблиц 1.1- 1.9, во всех случаях рассчитанные значения критерия Кохрена (C) меньше $C_{табл}$. Следовательно, среди результатов измерений нет выбросов.

Для идентификации выбросов среди результатов, полученных в условиях промежуточной прецизионности, использовали критерий Граббса согласно СТБ ИСО 5725-2-2002. Были проверены наибольшие и наименьшие значения \overline{Y}_{ij} с использованием 1%-ного критического значения ($G_{0,01} = 2,807$). Статистику Граббса рассчитывали по формуле

$$G_p = \left| \overline{Y}_{ij} - \overline{\overline{Y}}_j \right| / S_L, \quad (\text{П2.3})$$

где \overline{Y}_{ij} рассчитано по формуле

$$\overline{Y}_{i,j} = \frac{1}{n_{i,j}} \sum_{k=1}^{n_{i,j}} Y_{i,j,k}, \quad (\text{П2.4})$$

$\overline{\overline{Y}}_j$ рассчитано по формуле

$$\overline{\overline{Y}}_j = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \overline{Y}_{i,j} \quad (\text{П2.5})$$

Результаты, представленные в таблицах 1.1 – 1.9:
определение метилацетата, 15-ая серия измерений, 9-ый уровень, ячейка АЕ34;
определение этилацетат, 15-ая серия измерений, 9-ый уровень, ячейка АЕ34;
определение метанола, 15-ая серия измерений, 9-ый уровень, ячейка АЕ34;
определение 3-метил-1 бутанола, 1-ая серия измерений, 7-ой уровень, ячейка У6,
для которых $G_p > G_{0,01}$, были исключены из дальнейших расчетов.

Расчет стандартного отклонения повторяемости S_{rj} в соответствии с СТБ ИСО 5725-2-2002 проводили по формуле

$$S_{rj} = \sqrt{\frac{1}{2p} \sum_{i=1}^p (Y_{ij1} - Y_{ij2})^2}, \quad (\text{П2.6})$$

где p – количество серий измерений, $p=15$;

$Y_{i,j,1}$ и $Y_{i,j,2}$ – 1-ый и 2-ой результаты измерений в ячейке.

Промежуточную дисперсию прецизионности $S_{lj(ТО)}^2$ рассчитывали по формуле

$$S_{lj(ТО)}^2 = S_{Lj}^2 + S_{rj}^2, \quad (\text{П2.7})$$

где S_{rj}^2 – дисперсия повторяемости;

S_{Lj}^2 – межсерийная дисперсия, рассчитывается по формуле

$$S_{Lj}^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (\overline{Y}_{ij} - \overline{\overline{Y}}_j)^2 - \frac{S_{rj}^2}{2}, \quad (\text{П2.8})$$

где $\overline{Y}_{i,j}$ рассчитано по формуле (П2.4), $\overline{\overline{Y}}_j$ – рассчитано по формуле (П2.5).

Среднее арифметическое $\overline{Y}_{i,j}$ рассчитывали по формуле

$$\overline{Y}_j = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \overline{Y}_{i,j}, \quad (\text{П2.9})$$

Промежуточное стандартное отклонение прецизионности рассчитывали по формуле

$$S_{I(TO)} = \sqrt{S_{I(TO)}^2}. \quad (\text{П2.10})$$

Расчетные значения стандартного отклонения повторяемости и промежуточное стандартное отклонение прецизионности приведены в таблицах 1.1 – 1.9.

Установили функциональную зависимость между значениями стандартного отклонения повторяемости (S_r) и промежуточного стандартного отклонения прецизионности ($S_{I(TO)}$) и средним значением измеряемых концентраций в серии измерений. На рисунках 1.1-9.1 и 1.2-9.2 представлены зависимости стандартного отклонения повторяемости и промежуточного стандартного отклонения прецизионности соответственно от концентрации метанола от 13 мг/л до 100 мг/л, для 2-пропанола от 2 мг/л до 10 мг/л и всех остальных определяемых компонентов в диапазоне от 1 мг/л до 10 мг/л. На рисунках 1.3-9.3 и 1.4-9.4 представлены зависимости стандартного отклонения повторяемости и промежуточного стандартного отклонения прецизионности, соответственно, от концентрации метанола от 100 мг/л до 20000 мг/л и для всех остальных определяемых компонентов в диапазоне от 10 мг/л до 2000 мг/л.

Из представленных графиков следует, что в диапазоне измеряемых концентраций метанола от 13 до 100 мг/л и всех остальных определяемых компонентов в диапазоне от 1 мг/л до 10 мг/л затруднительно установить вид функциональной зависимости.

В интервале массовых концентраций метанола от 100 мг/л до 20000 мг/л и для всех остальных определяемых компонентов в интервале массовых концентраций от 10 мг/л до 2000 мг/л функциональная зависимость стандартного отклонения повторяемости (см. рисунки 1.3; 2.3; 3.3; 4.3; 5.3; 6.3; 7.3; 8.3; 9.3) и промежуточного стандартного отклонения прецизионности (см. рисунки 1.4; 2.4; 3.4; 4.4; 5.4; 6.4; 7.4; 8.4; 9.4) представлена уравнением вида $y = ax + b$. Однако не для всех определяемых компонентов коэффициент корреляции больше 0,99. Поэтому в качестве характеристик повторяемости и промежуточной прецизионности для двух подинтервалов были взяты максимальные значения стандартного отклонения повторяемости и промежуточной прецизионности.

Значения относительного стандартного отклонения повторяемости и промежуточного относительного стандартного отклонения прецизионности представлены в таблице П2.1.

Таблица П2.1 - Значения интервалов массовых концентраций определяемых компонентов, относительного стандартного отклонения повторяемости и промежуточного относительного стандартного отклонения прецизионности.

Определяемый компонент	Интервал, мг/л	Относительное стандартное отклонение повторяемости, S_r , %	Промежуточное относительное стандартное отклонение прецизионности, $S_{I(TO)}$, %
ацетальдегид	От 1 до 10 вкл.	3,6	5,6
	Свыше 10 до 2000 вкл.	0,7	1,5
метилацетат	От 1 до 10 вкл.	3,7	3,9
	Свыше 10 до 2000 вкл.	0,3	2,4

этилацетат	От 1 до 10 вкл.	3,6	4,7
	Свыше 10 до 2000 вкл.	1,3	2,2
метанол	От 13 до 100 вкл.	1,1	1,5
	Свыше 100 до 20000 вкл.	0,1	0,2
2-пропанол	От 2 до 10 вкл.	2,3	3,0
	Свыше 10 до 2000 вкл.	0,6	0,9
1-пропанол	От 1 до 10 вкл.	3,8	6,0
	Свыше 10 до 2000 вкл.	1,2	1,5
2-метил-1-пропанол	От 1 до 10 вкл.	4,0	4,5
	Свыше 10 до 2000 вкл.	0,2	0,3
1-бутанол	От 1 до 10 вкл.	4,4	6,3
	Свыше 10 до 2000 вкл.	0,2	0,4
3-метил-1-бутанол	От 1 до 10 вкл.	3,8	6,0
	Свыше 10 до 2000 вкл.	1,2	1,3

В качестве показателей повторяемости и промежуточной прецизионности в МВИ выбраны максимальные значения относительного стандартного отклонения повторяемости и промежуточного относительного стандартного отклонения прецизионности, полученные в двух поддиапазонах.

Предел повторяемости r , выраженный в %, рассчитывается по формуле $r = 2,8 \cdot S_r$.

Предел промежуточной прецизионности R , выраженный в %, рассчитывается по формуле $r = 2,8 \cdot S_{I(TO)}$.

Показатели МВИ приведены в таблице П2.2

Таблица П2.2 - Показатели МВИ

Наименование определяемых компонентов	Диапазон измеряемых массовых концентраций	ОСКО повторяемости, S_r , %	Предел повторяемости r , %	Промежуточное ОСКО прецизионности, $S_{I(TO)}$, %	Предел промежуточной прецизионности, R , %
Сивушное масло: 2-пропанол, мг/л	От 2 до 10 включ. Св. 10 » 2000 »	2,3	6,4	3,0	8,4
		0,6	1,7	0,9	2,5
1-пропанол, мг/л	От 1 до 10 включ. Св. 10 » 2000 »	3,8	10,6	6,0	16,8
		1,2	3,4	1,5	4,2
1-бутанол, мг/л	От 1 до 10 включ. Св. 10 » 2000 »	4,4	12,3	6,3	17,6
		0,2	0,6	0,4	1,1
изобутиловый спирт, мг/л	От 1 до 10 включ. Св. 10 » 2000 »	4,0	11,2	4,5	12,6
		0,2	0,6	0,3	0,8
изоамиловый спирт, мг/л	От 1 до 10 включ. Св. 10 » 2000 »	3,8	10,6	6,0	16,8
		1,2	3,4	1,3	3,6
Сложные эфиры: метилацетат, мг/л	От 1 до 10 включ. Св. 10 » 2000 »	3,7	10,3	3,9	10,9
		0,3	0,9	2,4	6,8
этилацетат, мг/л	От 1 до 10 включ. Св. 10 » 2000 »	3,6	10,1	4,7	13,0
		1,3	3,6	2,2	6,2
уксусный альдегид, мг/л	От 1 до 10 включ. Св. 10 » 2000 »	3,6	10,1	5,6	15,7
		0,7	2,1	1,5	4,2
метанол, мг/л	От 13 до 100 включ. Св. 100 » 20000 »	1,1	3,1	1,5	4,2
		0,1	0,3	0,2	0,6

2.4 Оценка правильности метода

Правильность метода оценивали показателем лабораторного смещения Δ в соответствии с СТБ ИСО 5725-4 (формула 24)

$$\hat{\Delta} = \bar{\bar{Y}}_j - \mu, \quad (\text{П2.12})$$

$$\bar{\bar{Y}}_W = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \bar{Y}_k, \quad (\text{П2.12.1})$$

где $\bar{\bar{Y}}_W$ – среднее арифметическое из пятнадцати серий (по два в серии) результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, рассчитанное по формуле (П2.5); μ – принятое эталонное значение для каждого уровня, \bar{Y}_k – среднее арифметическое в одной серии, рассчитанное по (П2.4).

Принятое эталонное значение – значение массовой концентрации определяемых компонентов в смесях, приготовленных весовым методом.

Лабораторное смещение для различных образцов представлено в таблицах 1.1- 1.9.

Проверку лабораторного смещения на значимость проводили в соответствии с СТБ ИСО 5725-4-2002.

Смещение незначимо при уровне значимости 5 % если интервал, рассчитанный по следующей формуле, содержит нулевое значение.

$$\hat{\Delta} - A_w \cdot S_r \leq \Delta \leq \hat{\Delta} + A_w \cdot S_r, \quad (\text{П2.13})$$

где S_r – стандартное отклонение повторяемости, мг/л;

A_w описывается следующим выражением: $A_w = \frac{1,96}{\sqrt{n}} = \frac{1,96}{\sqrt{15}} = 0,51$.

Рассчитанные значения смещения, относительного смещения, верхняя и нижняя границы доверительного интервала приведены в табл. 1.1-1.9.

Для следующих компонентов доверительный интервал смещения не включает нуль, следовательно, смещение значимо:

- (1) ацетальдегид на 4, 6, 7 уровнях испытаний;
- (2) метилацетат на 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 уровнях испытаний;
- (3) этилацетат на 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 уровнях испытаний;
- (4) метанол на 1, 2, 3, 4, 6, 7 уровнях испытаний;
- (5) 2-пропанол на 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 уровнях испытаний;
- (6) 1-пропанол на 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 уровнях испытаний;
- (7) 2-метил-1-пропанол на 2, 3, 4, 5, 6, 7 уровнях испытаний;
- (8) 1-бутанол на 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 уровнях испытаний;
- (9) 3-метил-1-бутанол на 1, 2, 4, 5, 7, 8 уровнях испытаний.

3 Оценка неопределенности измерений

Неопределенности измерений концентрации определяемых компонентов рассчитывали «эмпирическим методом» на основании экспериментальных данных по оценке точности МВИ, проведенных в одной лаборатории в соответствии с требованиями Руководства ЕРАХИМ/СИТАК «Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях», 2-е изд.-ие, г. Санкт-Петербург, 2002г., Технического отчета № 1/2007 «ЕВРОЛАБ. Пересмотр неопределенности измерения: альтернативные подходы к оценке неопределенности», а также СТБ ИСО 5725-1-2002, СТБ ИСО 5725-2-2002, СТБ ИСО 5725-3-2002, СТБ ИСО 5725-4-2002, СТБ ИСО 5725-5-2002, СТБ ИСО 5725-6-2002.

При оценке точности МВИ экспериментально были получены показатели точности, приведённые в таблице П2.1.

Численные значения показателей, характеризующих точность измерений, получены в результате проведения экспериментальных исследований в одной лаборатории в соответствии с СТБ ИСО 5725-3-2002 и СТБ ИСО 5725-2-2002 и отвечающего условиям промежуточной прецизионности и повторяемости (15 серии из 2-х единичных измерений).

Правильность методики оценивали в соответствии с требованиями СТБ ИСО 5725-4-2002.

В соответствии с Техническим отчетом № 1/2007 «ЕВРОЛАБ. Пересмотр неопределенности измерения: альтернативные подходы к оценке неопределенности» стандартная неопределенность измерений концентрации определяемых компонентов u рассчитывается по формуле

$$u = \sqrt{S_{I(TO)}^2 + b^2}, \quad (\text{П2.14})$$

где $S_{I(TO)}$ – стандартное отклонение, характеризующее промежуточную прецизионность измерений; b – оценка, рассчитанная для смещения.

3.1 Данные по промежуточной прецизионности

Для целей оценивания неопределенности измерений концентраций исследуемых компонентов использовали промежуточное стандартное отклонение прецизионности ($S_{I(TO)}$) в соответствии с таблицей П2.1, так как оно учитывает большее по сравнению со стандартным отклонением повторяемости количество влияющих на прецизионность эффектов.

3.2 Данные по смещению (b)

Вклад смещения в неопределенность определяли из среднего смещения $\hat{\Delta}$, неопределенности эталонного значения u_{ref} и прецизионности среднего значения повторных измерений, выполненных при исследовании смещения S_{Δ} по следующей формуле

$$b = \sqrt{\hat{\Delta}^2 + u_{ref}^2 + S_{\Delta}^2}, \quad (\text{П2.15})$$

стандартное отклонение при оценке смещения S_{Δ} рассчитывали по формуле

$$S_{\Delta} = \sqrt{\frac{\sum_{p=1}^{15} (\hat{\Delta}_{ij} - \bar{\Delta})^2}{p(p-1)}}, \quad (\text{П2.16})$$

где $\hat{\Delta}_{ij}$ – смещение результатов единичных измерений; $\bar{\Delta}$ – среднее арифметическое смещение.

Результаты определения лабораторного смещения $\hat{\Delta}$, полученные в ходе экспериментальных исследований по оценке точности МВИ и результаты расчетов прецизионности среднего значения повторных измерений, выполненных при исследовании смещения, приведены в таблицах 3.1- 3.9.

3.2.1 Неопределенность концентрации определяемых компонентов в образцах для проведения экспериментов

Неопределенность концентрации определяемого компонента в приготовленной смеси (u_{ref}) рассчитывали методом моделирования в соответствии с рекомендациями Руководства ЕВРАХИМ/СИТАК «Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях».

Перечень входных величин, формирующих источники неопределенности в величинах концентрации определяемых компонентов в приготавливаемых смесях, приведены ниже.

3.2.1.1 Измерительная задача

Определение массовой концентрации i -компонента в приготавливаемых смесях.

3.2.1.2 Средства измерений, реактивы и материалы

Средства измерений, реактивы и материалы по п. 2.2.

3.2.2 Экспериментальный образец № 1

Экспериментальный образец № 1 готовили в соответствии с рекомендациями п. 9.3.1. МВИ.

Для приготовления 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 0,2 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 экспериментальном образце № 1.

С учетом наличия в исходном этаноле заметных величин массовых концентраций следующих примесей: ацетальдегид – 0,162 мг на 1 литр АА; метанол – 2,53 мг на 1 литр АА; 2-пропанол – 1,35 мг на 1 литр и так как этанол добавляется в больших количествах во все приготавливаемые градуировочные растворы, экспериментальные и контрольные образцы, то формула для расчета массовой концентрации i -го определяемого компонента в экспериментальном образце №1 может быть представлена в следующем виде.

Расчёт массовой концентрации (мг на 1 литр безводного спирта) i -го летучего компонента в экспериментальном образце № 1 происходит по следующей формуле:

$$C_*^i(S1) = \frac{C^i \cdot m_{S1}^i + C^i(Et) \cdot m_{S1}^{Et}}{(C^{Et}(Et) \cdot m_{S1}^{Et} + \sum_{j=1}^9 C^{Et}(j) \cdot m_{S1}^j) / \rho_{Et}}, \quad (П2.17)$$

где C^i - массовая концентрация (мг на 1 мг раствора) основного i -го компонента в исходном растворе i -ого определяемого летучего компонента, % ;

$C^i(Et)$ - массовая концентрация (мг на 1 мг раствора) i -го компонента в исходном этаноле, %;

$C_{(v/v)}^{Et}(Et)$ - объемная концентрация этанола в исходном этаноле, % ;

$C^{Et}(Et)$ - массовая концентрация (мг на 1 мг раствора) этанола в исходном этаноле, % ;

$C^{Et}(j)$ - массовая концентрация (мг на 1 мг раствора) этанола в исходных растворах добавляемых j -х компонентов, % ;

m_{S1}^i - масса добавленного i -го определяемого летучего компонента, мг;

m_{S1}^{Et} - масса добавленного исходного этанола, мг;

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

Величины, входящие в формулу (П2.17), которая является моделью измерений, влияют на неопределенность измерений массовой концентрации i -ого определяемого летучего компонента в экспериментальном образце. Суммарная стандартная неопределенность массовой концентрации i -ого определяемого компонента в экспериментальном образце № 1 с учетом коэффициентов чувствительности может быть представлена в следующем виде:

Расчёт стандартной неопределённости массовой концентрации определяемых летучих компонентов в экспериментальном образце № 1 происходит по следующей формуле:

$$u(C_*^i(S1)) = \left[\left(\frac{\rho_{Et} \cdot C^i - C_*^i(S1) \cdot C^{Et}}{Z(S1)} \cdot u(m_{S1}^i) \right)^2 + \left(\frac{\rho_{Et} \cdot m_{S1}^i}{Z(S1)} \cdot u(C^i) \right)^2 + \left(\frac{\rho_{Et} \cdot C^i(Et) - C_*^i(S1) \cdot C^{Et}}{Z(S1)} \cdot u(m_{S1}^{Et}) \right)^2 + \left(\frac{\rho_{Et} \cdot m_{S1}^{Et}}{Z(S1)} \cdot u(C^i(Et)) \right)^2 + \left(\frac{C_*^i(S1) \cdot m_{S1}^{Et}}{Z(S1)} \cdot u(C^{Et}) \right)^2 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^9 \left(\frac{C_*^i(S1) \cdot C_j^{Et}}{Z(S1)} \cdot u(m_{S1}^j) \right)^2 + \sum_{j=1}^9 \left(\frac{C_*^i(S1) \cdot m_{S1}^j}{Z(S1)} \cdot u(C_j^{Et}) \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (П2.18)$$

$$Z(S1) = C^{Et}(Et) \cdot m_{S1}^{Et} + \sum_{j=1}^9 C_j^{Et} \cdot m_{S1}^j, \quad (П2.18.1)$$

где $u(m_{S1}^i)$ - неопределенность массы добавленного i -ого определяемого летучего компонента, мг;

$u(C^i)$ - неопределенность массовой концентрации (мг на 1 мг раствора) основного i -го компонента в исходном растворе i -ого определяемого летучего компонента, %; может быть рассчитана по следующей формуле:

$$u(C^i) = \left(\sum_{j=1(j \neq i)}^9 u^2(C^j(i)) \right)^{1/2}, \quad (П2.18.9)$$

где $u(C^j(i)) = \ll 15 \% \text{ от } C^i(i) \gg$ - неопределенность массовой концентрации (мг на 1 мг раствора) j -го компонента в i -ом исходном компоненте, %;

$u(m_{S1}^{Et})$ - неопределенность массы добавленного исходного этанола, мг;

$u(C^i(Et))$ - неопределенность массовой концентрации (мг на 1 мг раствора) i -го компонента в исходном этаноле, %;

$u(C^{Et}(Et))$ - неопределенность массовой концентрации (мг на 1 мг раствора) этанола в исходном этаноле, %;

$u(C^{Et}(j))$ - неопределенность массовой концентрации (мг на 1 мг раствора) этанола в исходных растворах добавляемых j -х компонентов, %.

Так как процедуру взвешивания производят дважды, вклад в величину стандартной неопределенности массы навески от влияния неопределенности взвешивания следует учесть дважды путем введения в выражение для расчета стандартной неопределенности множителя $\sqrt{2}$,

$u(m_{S1}^i) = 0.2 \sqrt{2} / \sqrt{3}$ мг = 0.1633 мг - стандартная неопределенность взвешивания добавляемого i -ого определяемого летучего компонента в экспериментальный образец № 1,

$u(C^i(Et)) = \ll 15 \% \text{ от } C^i(Et) \gg$ - стандартная неопределенность концентрации добавляемого i -го определяемого летучего компонента в исходном этаноле,

$u(m_{S1}^{Et}) = 0.2 \sqrt{2} / \sqrt{3}$ мг = 0.1633 мг - стандартная неопределенность взвешивания добавляемого этанола в экспериментальный образец №1,

$u(C^{Et}(Et)) = 0,060 \sqrt{2}/\sqrt{3} \% = 0,05 \%$ - стандартная неопределенность концентрации этанола (безводного) в исходном этаноле.

Концентрации примесей в исходных веществах представлены в Таблице П2.3. В Таблицах П2.4-П2.5 представлены данные, полученные при приготовлении экспериментального образца № 1.

Таблица П2.3. Компонентный состав исходных веществ, использованных для приготовления экспериментальных образцов.

Вещество	ацетальдегид	метилацетат	этилацетат	метанол	2-пропанол	1-пропанол	2-м-1-пропанол	1-бутанол	3-м-1-бутанол	этанол	вода
	%, m/m (sol)	%, m/m (sol)	%, m/m (sol)	%, m/m (sol)	%, m/m (sol)	%, m/m (sol)	%, m/m (sol)	%, m/m (sol)	%, m/m (sol)	%, m/m (sol)	%, m/m (sol)
ацетальдегид	99,3044	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,5897	0,0016	0,0000
метилацетат	0,0000	99,7196	0,0000	0,2804	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
этилацетат	0,0000	0,3850	99,5410	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0740	0,0000
метанол	0,0000	0,0000	0,0000	99,9964	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0036	0,0000
2-пропанол	0,0000	0,0000	0,0065	0,0021	99,9785	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
1-пропанол	0,0000	0,0000	0,0013	0,0006	0,0040	99,9873	0,0000	0,0000	0,0050	0,0018	0,0000
2-м-1-пропанол	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0858	99,7680	0,1462	0,0000	0,0000	0,0000
1-бутанол	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,4022	99,5710	0,0252	0,0032	0,0000
3-м-1-бутанол	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0536	0,0877	99,7571	0,0033	0,0000
этанол, mg/mg (AA), %	0,0000206	0,0000	0,0000	0,000321	0,000171	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	99,9995	0,0000
этанол, mg/mg (sol), %	0,0000195	0,0000000	0,000000	0,000305	0,000163	0,0000000	0,0000000	0,0000000	0,0000000	94,9858	5,014
этанол, mg/l (AA)	0,162	0,0000	0,0000	2,532	1,352	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	789300	0,0000

Таблица П2.4. Численные характеристики переменных, выбранные при приготовлении экспериментального образца № 1.

Имя переменной	Значение
m_{S1}^{Et}	76800 (мг)
$C_{(v/v)}^{Et}(Et)$	96 (%)
$u(m_{S1}^i)$	0,16 (мг)
$u(m_{S1}^{Et})$	0,16 (мг)
$u(C_{(v/v)}^{Et}(Et))$	0,049 (%)
Компонент	m_{S1}^i , мг
ацетальдегид	194,0
метилацетат	195,0
этилацетат	204,2
метанол	1954,4
2-пропанол	198,2
1-пропанол	204,2
2-м-1-пропанол	195,0
1-бутанол	195,0
3-м-1-бутанол	202,1

Таблица П2.5. Характеристики экспериментального образца № 1.

Компонент	$C_*^i(S1)$, мг/л	$u(C_*^i(S1))$, мг/л
ацетальдегид	2085	2,772
метилацетат	2104	2,251
этилацетат	2198	2,463
метанол	21128	11,046
2-пропанол	2143	2,083
1-пропанол	2207	2,100
2-м-1-пропанол	2106	2,139
1-бутанол	2099	2,427
3-м-1-бутанол	2180	2,117

3.2.3 Экспериментальный образец № 2

Экспериментальный образец № 2 готовили в соответствии с рекомендациями п. 9.3.1. МВИ.

Для приготовления водно-спиртовых растворов с массовой долей метанола 5000 мг на 1 литр безводного спирта и массовой долей всех остальных определяемых компонентов 500 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 0,2 мг. Вес записывают. Наливают 50 мл этилового ректифицированного спирта. Производят взвешивание. Вес записывают. Наливают 25 мл экспериментального образца № 1. Производят взвешивание. Вес добавленного экспериментального образца № 1 записывают. Доводят до метки этиловым ректифицированным спиртом. Производят взвешивание. Вес добавленного этилового спирта записывают.

Рассчитывают полученные массовые концентрации всех определяемых компонентов в экспериментальном образце № 2 .

С учетом наличия в исходном этаноле заметных величин массовых концентраций следующих примесей: ацетальдегид – 0,162 мг на 1 литр АА; метанол – 2,53 мг на 1 литр АА; 2-пропанол – 1,35 мг на 1 литр и так как этанол добавляется в больших количествах во все приготавливаемые градуировочные растворы, экспериментальные и контрольные образцы, то формула для расчета массовой концентрации i -го определяемого компонента в экспериментальном образце № 2 может быть представлена в следующем виде

$$C_*^i(S2) = \frac{C^i(S1) \cdot m_{S2}^{S1} + C^i(Et) \cdot m_{S2}^{Et}}{(C^{Et}(S1) \cdot m_{S2}^{S1} + C^{Et}(Et) \cdot m_{S2}^{Et}) / \rho_{Et}}, \quad (П2.19)$$

где $C^i(S1)$ - массовая концентрация (мг на 1 мг раствора) i -го летучего компонента в экспериментальном образце №1, % ;

$C^{Et}(S1)$ - массовая концентрация (мг на 1 мг раствора) этанола в экспериментальном образце №1, %;

m_{S2}^{S1} - масса добавленного экспериментального образца №1, мг;

m_{S2}^{Et} - масса добавленного этанола, мг.

Величины, входящие в формулу (П2.19), которая является моделью измерений, влияют на неопределенность измерений массовой концентрации i -ого определяемого летучего компонента в экспериментальном образце. Суммарная стандартная неопределенность массовой концентрации i -ого определяемого компонента в экспериментальном образце № 2 с учетом коэффициентов чувствительности может быть представлена в следующем виде:

$$u(C_*^i(S2)) = \left[\left(\frac{\rho_{Et} \cdot C^i(S1) - C_*^i(S2) \cdot C^{Et}}{Z(S2)} \cdot u(m_{S2}^{S1}) \right)^2 + \left(\frac{\rho_{Et} \cdot m_{S2}^{S1}}{Z(S2)} \cdot u(C^i(S1)) \right)^2 + \left(\frac{\rho_{Et} \cdot C^i(Et) - C_*^i(S2) \cdot C^{Et}(Et)}{Z(S2)} \cdot u(m_{S2}^{Et}) \right)^2 + \left(\frac{\rho_{Et} \cdot m_{S2}^{Et}}{Z(S2)} \cdot u(C^i(Et)) \right)^2 + \left(\frac{C_*^i(S2) \cdot m_{S2}^{S1}}{Z(S2)} \cdot u(C^{Et}(S1)) \right)^2 + \left(\frac{C_*^i(S2) \cdot m_{S2}^{Et}}{Z(S2)} \cdot u(C^{Et}(Et)) \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (П2.20)$$

$$Z(S2) = C^{Et}(S1) \cdot m_{S2}^{S1} + C^{Et}(Et) \cdot m_{S2}^{Et}, \quad (П2.20.1)$$

где $u(C^i(S1))$ - неопределенность массовой концентрации (мг на 1 мг раствора) i -го летучего компонента в экспериментальном образце №1, % ;

$u(C^{Et}(S1))$ - неопределенность массовой концентрации (мг на 1 мг раствора) этанола в экспериментальном образце №1, % ;

$u(C^{Et}(Et))$ - неопределенность массовой концентрации (мг на 1 мг раствора) этанола в исходном этаноле, % ;

$u(m_{S2}^{S1})$ - неопределенность массы добавленного экспериментального образца №1, мг;

$u(m_{S2}^{Et})$ - неопределенность массы добавленного этанола, мг.

В Таблицах П2.6-П2.7 представлены данные, полученные при приготовлении экспериментального образца № 2.

Таблица П2.6. Численные характеристики переменных, выбранные при приготовлении экспериментального образца № 2.

Имя переменной	Значение, мг
m_{S2}^{S1}	23465
$u(m_{S2}^{Et})$	70005

Таблица П2.7. Характеристики экспериментального образца № 2.

Компонент	$C_*^i(S2)$, мг/л	$u(C_*^i(S2))$, мг/л
ацетальдегид	506,0	0,98
метилацетат	510,5	0,90
этилацетат	533,5	0,96
метанол	5129,1	7,46
2-пропанол	520,3	0,90
1-пропанол	535,6	0,90
2-м-1-пропанол	511,0	0,88
1-бутанол	509,5	0,93
3-м-1-бутанол	529,1	0,90

3.2.4 Экспериментальный образец № 3

Экспериментальный образец № 3 готовили в соответствии с рекомендациями п. 9.3.1. МВИ.

Для приготовления 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 0,2 мг. Вес записывают. Наливают 50 мл этилового ректифицированного спирта. Производят взвешивание. Вес записывают. Наливают 5 мл экспериментального образца № 1. Производят взвешивание. Вес добавленного экспериментального образца № 1 записывают. Доводят до метки этиловым ректифицированным спиртом. Производят взвешивание. Вес добавленного этилового спирта записывают.

Рассчитывают полученные массовые концентрации всех определяемых компонентов в экспериментальном образце № 3.

С учетом наличия в исходном этаноле заметных величин массовых концентраций следующих примесей: ацетальдегид – 0,162 мг на 1 литр АА; метанол – 2,53 мг на 1 литр АА; 2-пропанол – 1,35 мг на 1 литр и так как этанол добавляется в больших количествах во все приготавливаемые градуировочные растворы, экспериментальные и контрольные образцы, то формула для расчета массовой концентрации i -го определяемого компонента в экспериментальном образце № 3 может быть представлена в следующем виде

$$C_*^i(S3) = \frac{C^i(S1) \cdot m_{S3}^{S1} + C^i(Et) \cdot m_{S3}^{Et}}{(C^{Et}(S1) \cdot m_{S3}^{S1} + C^{Et}(Et) \cdot m_{S3}^{Et}) / \rho_{Et}}, \quad (П2.21)$$

m_{S3}^{S1} - масса добавленного экспериментального образца №1, мг;

m_{S3}^{Et} - масса добавленного этанола, мг.

Величины, входящие в формулу (П2.21), которая является моделью измерений, влияют на неопределенность измерений массовой концентрации i -ого определяемого летучего компонента в экспериментальном образце. Суммарная стандартная неопределенность массовой концентрации i -го определяемого компонента в экспериментальном образце № 3 с учетом коэффициентов чувствительности может быть представлена в следующем виде:

$$u(C_*^i(S3)) = \left[\left(\frac{\rho_{Et} \cdot C^i(S1) - C_*^i(S3) \cdot C^{Et}}{Z(S3)} \cdot u(m_{S3}^{S1}) \right)^2 + \left(\frac{\rho_{Et} \cdot m_{S3}^{S1}}{Z(S3)} \cdot u(C^i(S1)) \right)^2 + \left(\frac{\rho_{Et} \cdot C^i(Et) - C_*^i(S3) \cdot C^{Et}}{Z(S3)} \cdot u(m_{S3}^{Et}) \right)^2 + \left(\frac{\rho_{Et} \cdot m_{S3}^{Et}}{Z(S3)} \cdot u(C^i(Et)) \right)^2 + \left(\frac{C_*^i(S3) \cdot m_{S3}^{S1}}{Z(S3)} \cdot u(C^{Et}(S1)) \right)^2 + \left(\frac{C_*^i(S3) \cdot m_{S3}^{Et}}{Z(S3)} \cdot u(C^{Et}(Et)) \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (П2.22)$$

$$Z(S3) = C^{Et}(S1) \cdot m_{S3}^{S1} + C^{Et}(Et) \cdot m_{S3}^{Et}, \quad (П2.22.1)$$

где $u(m_{S3}^{S1})$ - неопределенность массы добавленного экспериментального образца №1, мг;

$u(m_{S3}^{Et})$ - неопределенность массы добавленного этанола, мг.

Область шаблона, описывающая расчёт массовых концентраций определяемых летучих компонентов и их неопределённостей в экспериментальном образце №3, представлена на рисунке 3.

В Таблицах П2.8-П2.9 представлены данные, полученные при приготовлении экспериментального образца № 3.

Таблица П2.8. Численные характеристики переменных, выбранные при приготовлении экспериментального образца № 3.

Имя переменной	Значение, мг
m_{S3}^{S1}	3900
$u(m_{S3}^{Et})$	76812

Таблица П2.9. Характеристики экспериментального образца № 3.

Компонент	$C_*^i(S3)$, мг/л	$u(C_*^i(S3))$, мг/л
ацетальдегид	96,7	0,15
метилацетат	97,4	0,12
этилацетат	101,8	0,13
метанол	980,5	0,85
2-пропанол	100,5	0,23
1-пропанол	102,2	0,12
2-м-1-пропанол	97,5	0,12
1-бутанол	97,2	0,13
3-м-1-бутанол	100,9	0,12

3.2.5 Экспериментальный образец № 4

Экспериментальный образец № 4 готовили в соответствии с рекомендациями п. 9.3.1. МВИ.

Для приготовления градуировочных водно-спиртовых растворов с массовой долей метанола 100 мг на 1 литр безводного спирта и массовой долей всех остальных 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 0,2 мг. Вес записывают. Наливают 50 мл этилового ректифицированного спирта. Производят взвешивание. Вес записывают. Наливают 0,5 мл экспериментального образца № 1. Производят взвешивание. Вес добавленного экспериментального образца № 1 записывают. Доводят до метки этиловым ректифицированным спиртом. Производят взвешивание. Вес добавленного этилового спирта записывают.

Рассчитывают полученные массовые концентрации всех определяемых компонентов в экспериментальном образце № 4.

С учетом наличия в исходном этаноле заметных величин массовых концентраций следующих примесей: ацетальдегид – 0,162 мг на 1 литр АА; метанол – 2,53 мг на 1 литр АА; 2-пропанол – 1,35 мг на 1 литр и так как этанол добавляется в больших количествах во все приготавливаемые градуировочные растворы, экспериментальные и контрольные образцы, то формула для расчета массовых концентраций определяемых компонентов в экспериментальном образце №4 может быть представлена в следующем виде

$$C_*^i(S4) = \frac{C^i(S1) \cdot m_{S4}^{S1} + C^i(Et) \cdot m_{S4}^{Et}}{(C^{Et}(S1) \cdot m_{S4}^{S1} + C^{Et}(Et) \cdot m_{S4}^{Et}) / \rho_{Et}}, \quad (\text{П2.23})$$

где m_{S4}^{S1} - масса добавленного экспериментального образца №1, мг;

m_{S4}^{Et} - масса добавленного этанола, мг.

Величины, входящие в формулу (П2.23), которая является моделью измерений, влияют на неопределенность измерений массовой концентрации i -ого определяемого летучего компонента в экспериментальном образце. Суммарная стандартная неопределенность массовой концентрации i -ого определяемого компонента в экспериментальном образце № 4 с учетом коэффициентов чувствительности может быть представлена в следующем виде:

$$u(C_*^i(S4)) = \left[\left(\frac{\rho_{Et} \cdot C^i(S1) - C_*^i(S4) \cdot C^{Et}}{Z(S4)} \cdot u(m_{S4}^{S1}) \right)^2 + \left(\frac{\rho_{Et} \cdot m_{S4}^{S1}}{Z(S4)} \cdot u(C^i(S1)) \right)^2 + \left(\frac{\rho_{Et} \cdot C^i(Et) - C_*^i(S4) \cdot C^{Et}}{Z(S4)} \cdot u(m_{S4}^{Et}) \right)^2 + \left(\frac{\rho_{Et} \cdot m_{S4}^{Et}}{Z(S4)} \cdot u(C^i(Et)) \right)^2 + \left(\frac{C_*^i(S4) \cdot m_{S4}^{S1}}{Z(S4)} \cdot u(C^{Et}(S1)) \right)^2 + \left(\frac{C_*^i(S4) \cdot m_{S4}^{Et}}{Z(S4)} \cdot u(C^{Et}(Et)) \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (П2.24)$$

$$Z(S4) = C^{Et}(S1) \cdot m_{S4}^{S1} + C^{Et}(Et) \cdot m_{S4}^{Et}, \quad (П2.24.1)$$

где $u(m_{S4}^{S1})$ - неопределенность массы добавленного экспериментального образца №1, мг;

$u(m_{S4}^{Et})$ - неопределенность массы добавленного этанола, мг.

В Таблицах П2.10-П2.11 представлены данные, полученные при приготовлении экспериментального образца № 4.

Таблица П2.10. Численные характеристики переменных, выбранные при приготовлении экспериментального образца № 4.

Имя переменной	Значение, мг
m_{S4}^{S1}	441
$u(m_{S4}^{Et})$	91235

Таблица П2.11. Численные характеристики переменных, выбранные при приготовлении экспериментального образца № 4.

Компонент	$C_*^i(S4)$, мг/л	$u(C_*^i(S4))$, мг/л
ацетальдегид	9,75	0,028
метилацетат	9,68	0,013
этилацетат	10,11	0,014
метанол	99,70	0,387
2-пропанол	11,21	0,202
1-пропанол	10,15	0,012
2-м-1-пропанол	9,69	0,012
1-бутанол	9,66	0,013
3-м-1-бутанол	10,03	0,012

3.2.6 Экспериментальный образец № 5

Экспериментальный образец № 5 готовили в соответствии с рекомендациями п. 9.3.1. МВИ.

Для приготовления водно-спиртовых растворов с массовой долей метанола 60 мг на 1 литр безводного спирта и массовой долей всех остальных компонентов 6 мг на 1 литр безводного спирта берут мерную колбу с шлифованной пробкой вместимостью 100 мл и взвешивают на аналитических весах с погрешностью измерений не хуже 0,2 мг. Вес записывают. Наливают 50 мл этилового ректифицированного спирта. Производят взвешивание. Вес записывают. Наливают 0,3 мл экспериментального образца № 1. Производят взвешивание. Вес добавленного экспериментального образца № 1 записывают. Доводят до метки этиловым ректифицированным спиртом. Производят взвешивание. Вес добавленного этилового спирта записывают.

Рассчитывают полученные массовые концентрации всех определяемых компонентов в экспериментальном образце № 5.

С учетом наличия в исходном этаноле заметных величин массовых концентраций следующих примесей: ацетальдегид – 0,162 мг на 1 литр АА; метанол – 2,53 мг на 1 литр АА; 2-пропанол – 1,35 мг на 1 литр и так как этанол добавляется в больших количествах во все приготавливаемые градуировочные растворы, экспериментальные и контрольные образцы, то формула для расчета массовых концентраций определяемых компонентов в экспериментальном образце № 5 может быть представлена в следующем виде

$$C_*^i(S5) = \frac{C^i(S1) \cdot m_{S5}^{S1} + C^i(Et) \cdot m_{S5}^{Et}}{(C^{Et}(S1) \cdot m_{S5}^{S1} + C^{Et}(Et) \cdot m_{S5}^{Et}) / \rho_{Et}}, \quad (П2.25)$$

где m_{S5}^{S1} - масса добавленного экспериментального образца №1, мг;

m_{S5}^{Et} - масса добавленного этанола, мг.

Величины, входящие в формулу (П2.25), которая является моделью измерений, влияют на неопределенность измерений массовой концентрации i -ого определяемого летучего компонента в экспериментальном образце. Суммарная стандартная неопределенность массовой концентрации i -ого определяемого компонента в экспериментальном образце № 5 с учетом коэффициентов чувствительности может быть представлена в следующем виде:

$$u(C_*^i(S5)) = \left[\left(\frac{\rho_{Et} \cdot C^i(S1) - C_*^i(S5) \cdot C^{Et}}{Z(S5)} \cdot u(m_{S5}^{S1}) \right)^2 + \left(\frac{\rho_{Et} \cdot m_{S5}^{S1}}{Z(S5)} \cdot u(C^i(S1)) \right)^2 + \left(\frac{\rho_{Et} \cdot C^i(Et) - C_*^i(S5) \cdot C^{Et}}{Z(S5)} \cdot u(m_{S5}^{Et}) \right)^2 + \left(\frac{\rho_{Et} \cdot m_{S5}^{Et}}{Z(S5)} \cdot u(C^i(Et)) \right)^2 + \left(\frac{C_*^i(S5) \cdot m_{S5}^{S1}}{Z(S5)} \cdot u(C^{Et}(S1)) \right)^2 + \left(\frac{C_*^i(S5) \cdot m_{S5}^{Et}}{Z(S5)} \cdot u(C^{Et}(Et)) \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (П2.26)$$

$$Z(S5) = C^{Et}(S1) \cdot m_{S5}^{S1} + C^{Et}(Et) \cdot m_{S5}^{Et}, \quad (П2.26.1)$$

где $u(m_{S5}^{S1})$ - неопределенность массы добавленного экспериментального образца №1, мг;

$u(m_{S5}^{Et})$ - неопределенность массы добавленного этанола, мг.

В Таблицах П2.12- П2.13 представлены данные, полученные при приготовлении экспериментального образца № 5.

Таблица П2.12. Численные характеристики переменных, выбранные при приготовлении экспериментального образца № 5.

Имя переменной	Значение, мг
m_{S5}^{S1}	250
$u(m_{S5}^{Et})$	79102

Таблица П2.13. Численные характеристики переменных, выбранные при приготовлении экспериментального образца № 5.

Компонент	$C_*^i(S5)$, мг/л	$u(C_*^i(S5))$, мг/л
ацетальдегид	6,44	0,0261
метилацетат	6,34	0,0083
этилацетат	6,62	0,0090
метанол	66,17	0,3825

2-пропанол	7,81	0,2023
1-пропанол	6,65	0,0080
2-м-1-пропанол	6,34	0,0080
1-бутанол	6,32	0,0088
3-м-1-бутанол	6,57	0,0080

3.2.7 Экспериментальный образец № 6

Экспериментальный образец № 6 готовили в соответствии с рекомендациями п. 9.3.1. МВИ.

Для приготовления водно-спиртовых растворов с массовой долей метанола 50 мг на 1 литр безводного спирта и массовой долей всех остальных компонентов 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 0,2 мг. Вес записывают. Наливают 50 мл этилового ректифицированного спирта. Производят взвешивание. Вес записывают. Наливают 0,25 мл экспериментального образца № 1. Производят взвешивание. Вес добавленного экспериментального образца № 1 записывают. Доводят до метки этиловым ректифицированным спиртом. Производят взвешивание. Вес добавленного этилового спирта записывают.

Рассчитывают полученные массовые концентрации всех определяемых компонентов в экспериментальном образце № 6.

С учетом наличия в исходном этаноле заметных величин массовых концентраций следующих примесей: ацетальдегид – 0,162 мг на 1 литр АА; метанол – 2,53 мг на 1 литр АА; 2-пропанол – 1,35 мг на 1 литр и так как этанол добавляется в больших количествах во все приготавливаемые градуировочные растворы, экспериментальные и контрольные образцы, то формула для расчета массовых концентраций определяемых компонентов в экспериментальном образце № 6 может быть представлена в следующем виде

$$C_*^i(S6) = \frac{C^i(S1) \cdot m_{S6}^{S1} + C^i(Et) \cdot m_{S6}^{Et}}{(C^{Et}(S1) \cdot m_{S6}^{S1} + C^{Et}(Et) \cdot m_{S6}^{Et}) / \rho_{Et}}, \quad (П2.27)$$

где m_{S6}^{S1} - масса добавленного экспериментального образца №1, мг;

m_{S6}^{Et} - масса добавленного этанола, мг.

Величины, входящие в формулу (П2.27), которая является моделью измерений, влияют на неопределенность измерений массовой концентрации i -ого определяемого летучего компонента в экспериментальном образце. Суммарная стандартная неопределенность массовой концентрации i -ого определяемого компонента в экспериментальном образце № 6 с учетом коэффициентов чувствительности может быть представлена в следующем виде:

$$u(C_*^i(S6)) = \left[\left(\frac{\rho_{Et} \cdot C^i(S1) - C_*^i(S6) \cdot C^{Et}}{Z(S6)} \cdot u(m_{S6}^{S1}) \right)^2 + \left(\frac{\rho_{Et} \cdot m_{S6}^{S1}}{Z(S6)} \cdot u(C^i(S1)) \right)^2 + \left(\frac{\rho_{Et} \cdot C^i(Et) - C_*^i(S6) \cdot C^{Et}}{Z(S6)} \cdot u(m_{S6}^{Et}) \right)^2 + \left(\frac{\rho_{Et} \cdot m_{S6}^{Et}}{Z(S6)} \cdot u(C^i(Et)) \right)^2 + \left(\frac{C_*^i(S6) \cdot m_{S6}^{S1}}{Z(S6)} \cdot u(C^{Et}(S1)) \right)^2 + \left(\frac{C_*^i(S6) \cdot m_{S6}^{Et}}{Z(S6)} \cdot u(C^{Et}(Et)) \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (П2.28)$$

$$Z(S6) = C^{Et}(S1) \cdot m_{S6}^{S1} + C^{Et}(Et) \cdot m_{S6}^{Et}, \quad (П2.28.1)$$

где $u(m_{S6}^{S1})$ - неопределенность массы добавленного экспериментального образца №1, мг;

$u(m_{S6}^{Et})$ - неопределенность массы добавленного этанола, мг.

В Таблицах П2.14-П2.15 представлены данные, полученные при приготовлении экспериментального образца № 6.

Таблица П2.14. Численные характеристики переменных, выбранные при приготовлении экспериментального образца № 6.

Имя переменной	Значение, мг
m_{S6}^{S1}	201
$u(m_{S6}^{Et})$	80007

Таблица П2.15. Численные характеристики переменных, выбранные при приготовлении экспериментального образца № 6.

Компонент	$C_*^i(S6)$, мг/л	$u(C_*^i(S6))$, мг/л
ацетальдегид	5,16	0,0256
метилацетат	5,04	0,0070
этилацетат	5,27	0,0076
метанол	53,15	0,3821
2-пропанол	6,49	0,2024
1-пропанол	5,29	0,0068
2-м-1-пропанол	5,05	0,0068
1-бутанол	5,03	0,0074
3-м-1-бутанол	5,22	0,0068

3.2.8 Экспериментальный образец №7

Экспериментальный образец № 7 готовили в соответствии с рекомендациями п. 9.3.1. МВИ.

Для приготовления водно-спиртовых растворов с массовой долей метанола 20 мг на 1 литр безводного спирта и массовой долей всех остальных компонентов 2 мг на 1 литр безводного спирта берут мерную колбу с шлифованной пробкой вместимостью 100 мл и взвешивают на аналитических весах с погрешностью измерений не хуже 0,2 мг. Вес записывают. Наливают 50 мл этилового ректифицированного спирта. Производят взвешивание. Вес записывают. Наливают 0,1 мл экспериментального образца № 1. Производят взвешивание. Вес добавленного экспериментального образца № 1 записывают. Доводят до метки этиловым ректифицированным спиртом. Производят взвешивание. Вес добавленного этилового спирта записывают.

Рассчитывают полученные массовые концентрации всех определяемых компонентов в экспериментальном образце № 7.

С учетом наличия в исходном этаноле заметных величин массовых концентраций следующих примесей: ацетальдегид – 0,162 мг на 1 литр АА; метанол – 2,53 мг на 1 литр АА; 2-пропанол – 1,35 мг на 1 литр и так как этанол добавляется в больших количествах во все приготавливаемые градуировочные растворы, экспериментальные и контрольные образцы, то формула для расчета массовых концентраций определяемых компонентов в экспериментальном образце № 7 может быть представлена в следующем виде

$$C_*^i(S7) = \frac{C^i(S1) \cdot m_{S7}^{S1} + C^i(Et) \cdot m_{S7}^{Et}}{(C^{Et}(S1) \cdot m_{S7}^{S1} + C^{Et}(Et) \cdot m_{S7}^{Et}) / \rho_{Et}}, \quad (\text{П2.29})$$

где m_{S7}^{S1} - масса добавленного экспериментального образца №1, мг;

m_{S7}^{Et} - масса добавленного этанола, мг.

Величины, входящие в формулу (29), которая является моделью измерений, влияют на неопределенность измерений массовой концентрации i -ого определяемого летучего компонента в экспериментальном образце. Суммарная стандартная неопределенность массовой концентрации i -ого определяемого компонента в экспериментальном образце № 7 с учетом коэффициентов чувствительности может быть представлена в следующем виде:

$$u(C_*^i(S7)) = \left[\left(\frac{\rho_{Et} \cdot C^i(S1) - C_*^i(S7) \cdot C^{Et}}{Z(S7)} \cdot u(m_{S7}^{S1}) \right)^2 + \left(\frac{\rho_{Et} \cdot m_{S7}^{S1}}{Z(S7)} \cdot u(C^i(S1)) \right)^2 + \left(\frac{\rho_{Et} \cdot C^i(Et) - C_*^i(S7) \cdot C^{Et}}{Z(S7)} \cdot u(m_{S7}^{Et}) \right)^2 + \left(\frac{\rho_{Et} \cdot m_{S7}^{Et}}{Z(S7)} \cdot u(C^i(Et)) \right)^2 + \left(\frac{C_*^i(S7) \cdot m_{S7}^{S1}}{Z(S7)} \cdot u(C^{Et}(S1)) \right)^2 + \left(\frac{C_*^i(S7) \cdot m_{S7}^{Et}}{Z(S7)} \cdot u(C^{Et}(Et)) \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (\text{П2.30})$$

$$Z(S7) = C^{Et}(S1) \cdot m_{S7}^{S1} + C^{Et}(Et) \cdot m_{S7}^{Et}, \quad (\text{П2.30.1})$$

где $u(m_{S7}^{S1})$ - неопределенность массы добавленного экспериментального образца №1, мг;

$u(m_{S7}^{Et})$ - неопределенность массы добавленного этанола, мг.

В Таблицах П2.16-П2.17 представлены данные, полученные при приготовлении экспериментального образца № 7.

Таблица П2.16. Численные характеристики переменных, выбранные при приготовлении экспериментального образца № 7.

Имя переменной	Значение, мг
m_{S7}^{S1}	84
$u(m_{S7}^{Et})$	80000

Таблица П2.17. Численные характеристики переменных, выбранные при приготовлении экспериментального образца № 7.

Компонент	$C_*^i(S7)$, мг/л	$u(C_*^i(S7))$, мг/л
ацетальдегид	2,25	0,0248
метилацетат	2,11	0,0047
этилацетат	2,20	0,0050
метанол	23,72	0,3818
2-пропанол	3,50	0,2027
1-пропанол	2,21	0,0048
2-м-1-пропанол	2,11	0,0047
1-бутанол	2,11	0,0048
3-м-1-бутанол	2,19	0,0048

3.2.9 Экспериментальный образец № 8

Экспериментальный образец № 8 готовили в соответствии с рекомендациями п. 9.3.1. МВИ.

Для приготовления водно-спиртовых растворов 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 0,2 мг. Вес записывают. Наливают 50 мл этилового ректифицированного спирта. Производят взвешивание. Вес записывают. Наливают 1 мл экспериментального образца № 3. Производят взвешивание. Вес добавленного экспериментального образца № 3 записывают. Доводят до метки этиловым ректифицированным спиртом. Производят взвешивание. Вес добавленного этилового спирта записывают.

Рассчитывают полученные массовые концентрации всех определяемых компонентов в экспериментальном образце № 8.

С учетом наличия в исходном этаноле заметных величин массовых концентраций следующих примесей: ацетальдегид – 0,162 мг на 1 литр АА; метанол – 2,53 мг на 1 литр АА; 2-пропанол – 1,35 мг на 1 литр АА и так как этанол добавляется в больших количествах во все приготавливаемые градуировочные растворы, экспериментальные и контрольные образцы, то формула для расчета массовых концентраций определяемых компонентов в экспериментальном образце № 8 может быть представлена в следующем виде

$$C_*^i(S8) = \frac{C^i(S3) \cdot m_{S8}^{S3} + C^i(Et) \cdot m_{S8}^{Et}}{(C^{Et}(S3) \cdot m_{S8}^{S3} + C^{Et}(Et) \cdot m_{S8}^{Et}) / \rho_{Et}}, \quad (П2.31)$$

где m_{S8}^{S3} - масса добавленного экспериментального образца №3, мг; m_{S8}^{Et} - масса добавленного этанола, мг.

Величины, входящие в формулу (П2.31), которая является моделью измерений, влияют на неопределенность измерений массовой концентрации i -ого определяемого летучего компонента в экспериментальном образце. Суммарная стандартная неопределенность массовой концентрации i -го определяемого компонента в экспериментальном образце № 8 с учетом коэффициентов чувствительности может быть представлена в следующем виде:

$$u(C_*^i(S8)) = \left[\left(\frac{\rho_{Et} \cdot C^i(S3) - C_*^i(S8) \cdot C^{Et}}{Z(S8)} \cdot u(m_{S8}^{S3}) \right)^2 + \left(\frac{\rho_{Et} \cdot m_{S8}^{S3}}{Z(S8)} \cdot u(C^i(S3)) \right)^2 + \left(\frac{\rho_{Et} \cdot C^i(Et) - C_*^i(S8) \cdot C^{Et}}{Z(S8)} \cdot u(m_{S8}^{Et}) \right)^2 + \left(\frac{\rho_{Et} \cdot m_{S8}^{Et}}{Z(S8)} \cdot u(C^i(Et)) \right)^2 + \left(\frac{C_*^i(S8) \cdot m_{S8}^{S3}}{Z(S8)} \cdot u(C^{Et}(S3)) \right)^2 + \left(\frac{C_*^i(S8) \cdot m_{S8}^{Et}}{Z(S8)} \cdot u(C^{Et}(Et)) \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (П2.30)$$

$$Z(S8) = C^{Et}(S1) \cdot m_{S8}^{S3} + C^{Et}(Et) \cdot m_{S8}^{Et}, \quad (П2.30.1)$$

где $u(m_{S8}^{S3})$ - неопределенность массы добавленного экспериментального образца №3, мг;

$u(m_{S8}^{Et})$ - неопределенность массы добавленного этанола, мг.

В Таблицах П2.18- П2.19 представлены данные, полученные при приготовлении экспериментального образца № 8.

Таблица П2.18. Численные характеристики переменных, выбранные при приготовлении экспериментального образца № 8.

Имя переменной	Значение, мг
m_{S8}^{S3}	812
$u(m_{S8}^{Et})$	72170

Таблица П2.19. Численные характеристики переменных, выбранные при приготовлении экспериментального образца № 8.

Компонент	$C^i(S8)$, мг/л	$u(C^i(S8))$, мг/л
ацетальдегид	1,23	0,0241
метилацетат	1,08	0,0014
этилацетат	1,13	0,0015
метанол	13,4	0,3757
2-пропанол	2,45	0,2006
1-пропанол	1,13	0,0013
2-м-1-пропанол	1,08	0,0013
1-бутанол	1,08	0,0015
3-м-1-бутанол	1,12	0,0013

3.3 Стандартная неопределенность

Суммарные стандартные неопределенности измерений концентрации каждого определяемого компонента, рассчитанные по формуле (14) представлены в Приложении 3 в таблицах 1.1- 1.9 и 1.11. В Приложении 3 на рис. 1.5- 9.5 и 1.6- 9.6 представлена графическая зависимость стандартной неопределенности от концентраций метанола от 13 мг/л до 20000 мг/л для 2-пропанола от 2 мг до 2000 мг в 1 литре безводного этилового спирта и всех остальных определяемых компонентов в диапазоне от 1 мг/л до 2000 мг/л. Так как коэффициенты корреляции зависимостей стандартной неопределенности от величин концентраций определяемых компонентов не велики, то в качестве оценки неопределенности взяты максимальные значения. Значения стандартной неопределенности представлены в таблицах 1.1 – 1.9.

Так как относительные стандартные неопределенности для всех определяемых компонентов приблизительно равны, то для оценки неопределенности измерения в МВИ выбраны их максимальные значения.

Приложение 3. Экспериментальные данные и рассчитанные метрологические характеристики измерений экспериментальных образцов. Приложение к оценке точности и неопределенности результатов измерений, выполненных в соответствии с методикой выполнения измерений «Определение летучих компонентов в водке и спирте этиловом методом газовой хроматографии».

Таблица 1.3. Экспериментальные данные и рассчитанные метрологические характеристики исследуемого компонента этилацетата.

А	В	С	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	W	X	Y	Z	AA	AB	AC	AD	AE	AF
1	Таблица 1.3.																														
2	Серия измерений															Единичное измерение, мг/л															
3	i = 1... 15																														
4	Y _{1i} , мг/л															Δ, мг/л															
5	Y _{2i} , мг/л															Δ, мг/л															
6	Y _{3i} , мг/л															Δ, мг/л															
7	Y _{4i} , мг/л															Δ, мг/л															
8	Y _{5i} , мг/л															Δ, мг/л															
9	Y _{6i} , мг/л															Δ, мг/л															
10	Y _{7i} , мг/л															Δ, мг/л															
11	Y _{8i} , мг/л															Δ, мг/л															
12	Y _{9i} , мг/л															Δ, мг/л															
13	Y _{10i} , мг/л															Δ, мг/л															
14	Y _{11i} , мг/л															Δ, мг/л															
15	Y _{12i} , мг/л															Δ, мг/л															
16	Y _{13i} , мг/л															Δ, мг/л															
17	Y _{14i} , мг/л															Δ, мг/л															
18	Y _{15i} , мг/л															Δ, мг/л															
19	Y _{16i} , мг/л															Δ, мг/л															
20	Y _{17i} , мг/л															Δ, мг/л															
21	Y _{18i} , мг/л															Δ, мг/л															
22	Y _{19i} , мг/л															Δ, мг/л															
23	Y _{20i} , мг/л															Δ, мг/л															
24	Y _{21i} , мг/л															Δ, мг/л															
25	Y _{22i} , мг/л															Δ, мг/л															
26	Y _{23i} , мг/л															Δ, мг/л															
27	Y _{24i} , мг/л															Δ, мг/л															
28	Y _{25i} , мг/л															Δ, мг/л															
29	Y _{26i} , мг/л															Δ, мг/л															
30	Y _{27i} , мг/л															Δ, мг/л															
31	Y _{28i} , мг/л															Δ, мг/л															
32	Y _{29i} , мг/л															Δ, мг/л															
33	Y _{30i} , мг/л															Δ, мг/л															
34	Y _{31i} , мг/л															Δ, мг/л															
35	Аттестованное значение концентрации, ρ										1,130										2,204										
36	Среднее арифметическое, Y _{ii} , мг/л										1,104										2,077										
37	Дисперсия повторяемости, (мг/л) ²										0,002										0,003										
38	СКО повторяемости, S _p , мг/л										0,040										0,064										
39	ОСКО повторяемости, S _p , %										3,59										2,59										
40	S _{max} , мг/л										1,19										0,101										
41	Критерий Кохрена (C _{кохр} = 0,471)										1,03										0,216										
42	Межсерийная дисперсия, S _г ² S _г										2,53										0,0012										
43	Промежуточная дисперсия прецизионности, S _{мрокс} (мг/л) ²										2,17										0,003										
44	Промежуточный СКО прецизионности, S _{мрокс} (мг/л)										2,806										0,053										
45	ОСКО промежуточной прецизионности, S _{мрокс} , %										4,66										3,33										
46	Смещение, Δ, мг/л										-0,026										-0,127										
47	Относительное смещение, Δ, %										-2,27										-5,76										
48	Доверительный интервал смещения слева, мг/л										-0,06										-0,16										
49	Доверительный интервал смещения справа, мг/л										-0,01										-0,10										
50	СКО при оценке смещения, S _Δ , мг/л										0,01										0,02										
51	Стандартная неопределенность, u, мг/л										0,002										0,06										
52	Относительная стандартная неопределенность, u, %										5,24										6,70										
53	Экспериментальные данные и рассчитанные метрологические характеристики исследуемого компонента этилацетата.																														

Таблица 1.7. Экспериментальные данные и рассчитанные метрологические характеристики исследуемого компонента 2-метил-1-пропанола.

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	W	X	Y	Z	AA	AB	AC	AD	AE	AF								
1	Таблица 1.7.																AK		AL		AM		AN		AO		AP		AQ		AR								
2	Серия измерений	Единичное измерение, мг/л																																					
3																																							
4	i = 1 ... 15																																						
5																																							
6	1																																						
7	2																																						
8	3																																						
9	4																																						
10	5																																						
11	6																																						
12	7																																						
13	8																																						
14	9																																						
15	10																																						
16	11																																						
17	12																																						
18	13																																						
19	14																																						
20	15																																						
21																																							
22																																							
23																																							
24																																							
25																																							
26																																							
27																																							
28																																							
29																																							
30																																							
31																																							
32																																							
33																																							
34																																							
35	Аттестованное значение концентрации, ρ																																						
36	Среднее арифметическое, \bar{Y}_i , мг/л																																						
37	Дисперсия повторяемости, $(\text{мг/л})^2$																																						
38	СКО повторяемости, S_p , мг/л																																						
39	ОСКО повторяемости, S_p , %																																						
40	S_{max} , мг/л																																						
41	Критерий Кохрена ($C_{\text{табл}} = 0,471$)																																						
42	Межсерийная дисперсия, $S_0^2 \cdot S_L$																																						
43	Промеж-ая дисп. прецизи-ти, $S_{\text{ДТОБ}}$, $(\text{мг/л})^2$																																						
44	Промеж-ое СКО прецизи-ти, $S_{\text{ДТОБ}}$, (мг/л)																																						
45	ОСКО промеж-ой прецизионности, $S_{\text{ДТОБ}}$, %																																						
46	Смещение, Δ , мг/л																																						
47	Относительное смещение, Δ , %																																						
48	Довер-ый интервал смещения слева, мг/л																																						
49	Довер-ый интервал смещения справа, мг/л																																						
50	СКО при оценке смещения, S_{Δ} , мг/л																																						
51	Стандартная неопределенность, u , мг/л																																						
52	Относит. стан. неопределенность, u , %																																						
53	Экспериментальные данные и рассчитанные метрологические характеристики исследуемого компонента 2-метил-1-пропанола.																																						

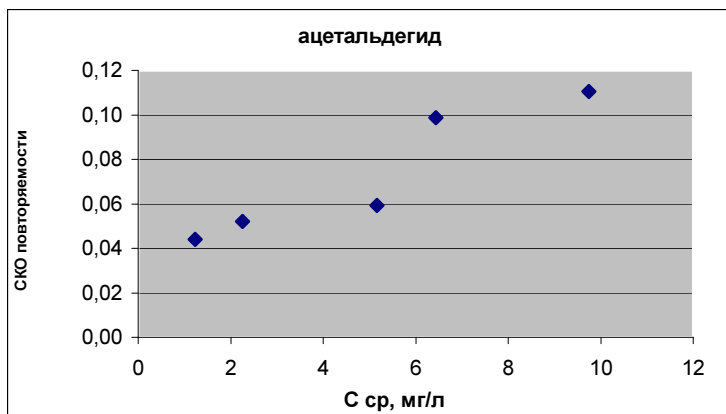


Рис. 1.1. Зависимость СКО повторяемости от концентрации исследуемого компонента ацетальдегида в диапазоне $C_{ср}$ от 1 мг/л до 10 мг/л.

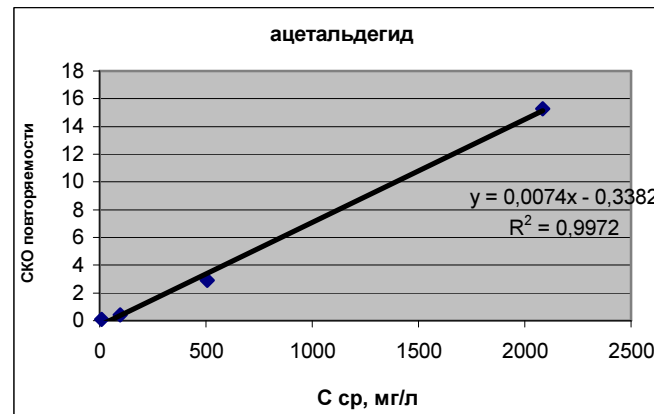


Рис. 1.3. Зависимость СКО повторяемости от концентрации исследуемого компонента ацетальдегида в диапазоне $C_{ср}$ от 10 мг/л до 2000 мг/л.

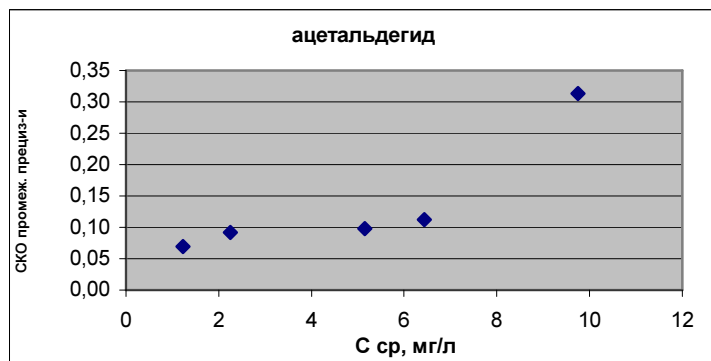


Рис. 1.2. Зависимость СКО промежуточной прецизионности от концентрации исследуемого компонента ацетальдегида в диапазоне $C_{ср}$ от 1 мг/л до 10 мг/л.

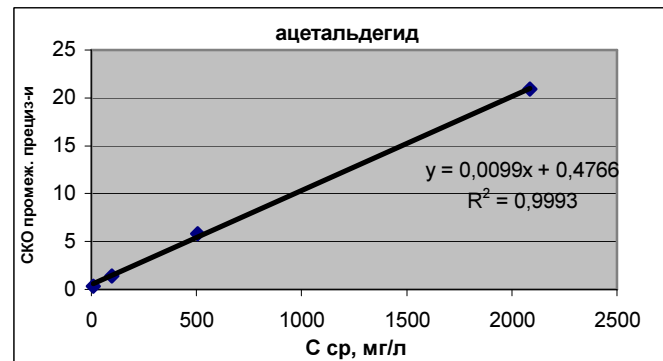


Рис. 1.4. Зависимость СКО промежуточной прецизионности от концентрации исследуемого компонента ацетальдегида в диапазоне $C_{ср}$ от 10 мг/л до 2000 мг/л.

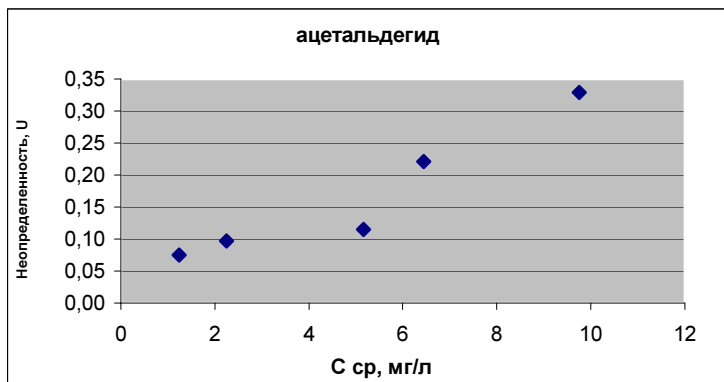


Рис. 1.5. Зависимость неопределенности от концентрации исследуемого компонента ацетальдегида в диапазоне $C_{ср}$ от 1 мг/л до 10 мг/л.

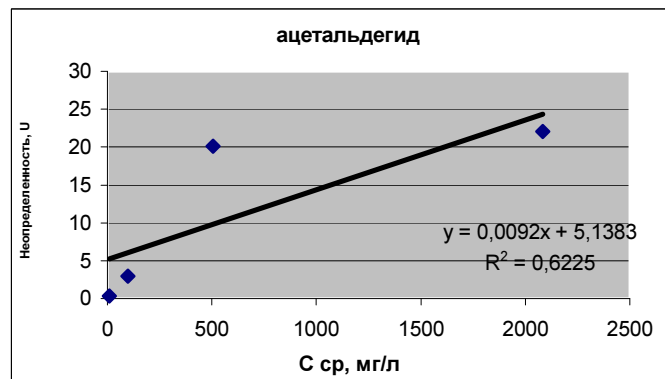


Рис. 1.6. Зависимость неопределенности от концентрации исследуемого компонента ацетальдегида в диапазоне $C_{ср}$ от 10 мг/л до 2000 мг/л.

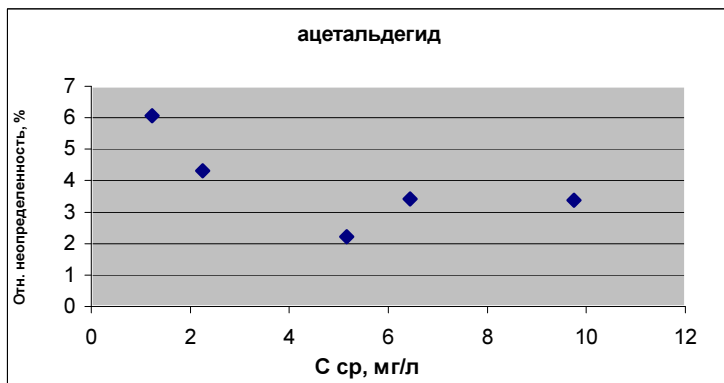


Рис. 1.7. Зависимость относительной неопределенности от концентрации исследуемого компонента ацетальдегида в диапазоне $C_{ср}$ от 1 мг/л до 10 мг/л.

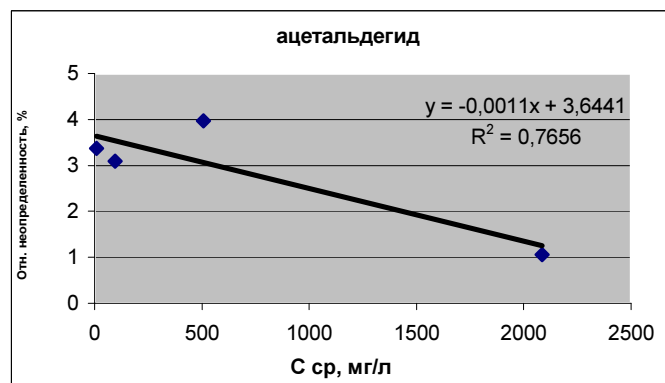


Рис. 1.8. Зависимость относительной неопределенности от концентрации исследуемого компонента ацетальдегида в диапазоне $C_{ср}$ от 10 мг/л до 2000 мг/л.

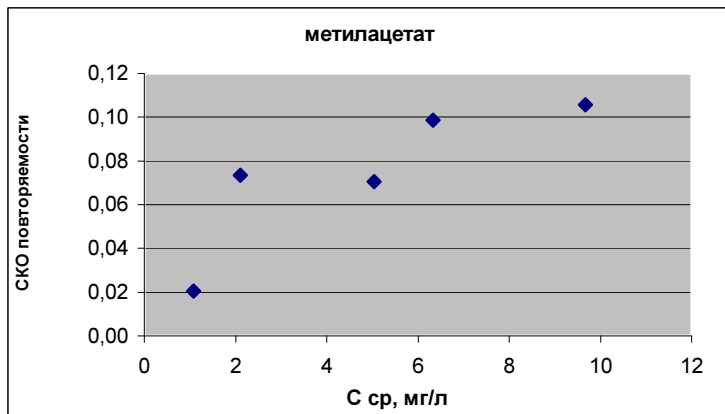


Рис. 2.1. Зависимость SKO повторяемости от концентрации исследуемого компонента метилацетата в диапазоне $C_{ср}$ от 1 мг/л до 10 мг/л.

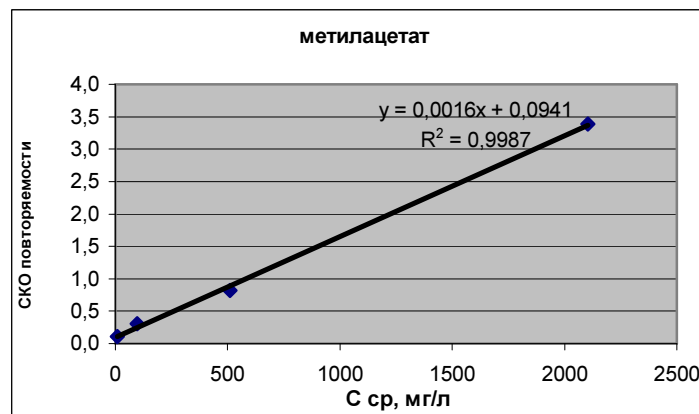


Рис. 2.3. Зависимость SKO повторяемости от концентрации исследуемого компонента а метилацетата в диапазоне $C_{ср}$ от 10 мг/л до 2000 мг/л.

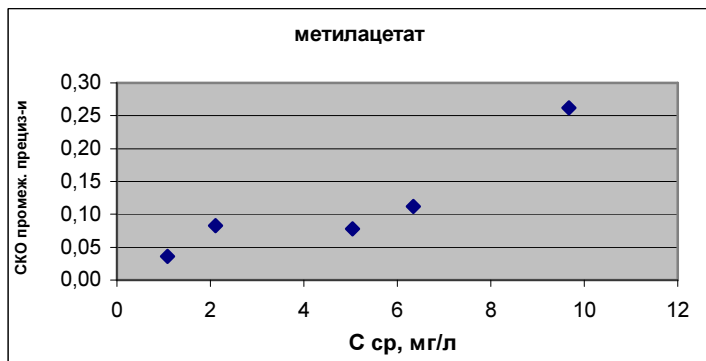


Рис. 2.2. Зависимость SKO промежуточной прецизионности от концентрации исследуемого компонента метилацетата в диапазоне $C_{ср}$ от 1 мг/л до 10 мг/л.

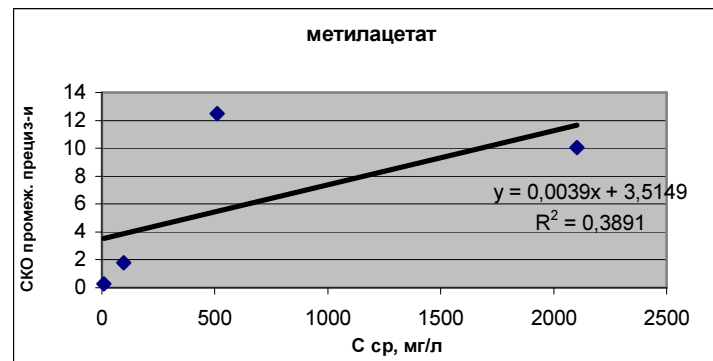


Рис. 2.4. Зависимость SKO промежуточной прецизионности от концентрации исследуемого компонента метилацетата в диапазоне $C_{ср}$ от 10 мг/л до 2000 мг/л.

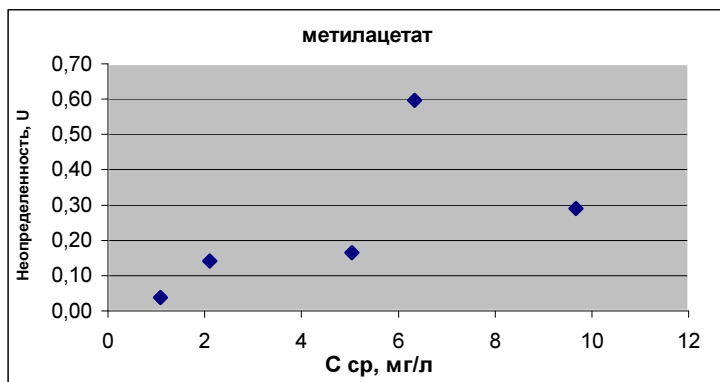


Рис. 2.5. Зависимость неопределенности от концентрации исследуемого компонента метилацетата в диапазоне C ср от 1 мг/л до 10 мг/л.

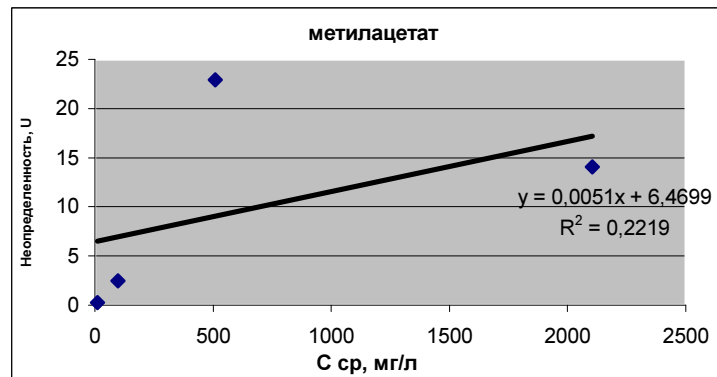


Рис. 2.6. Зависимость неопределенности от концентрации исследуемого компонента метилацетата в диапазоне C ср от 10 мг/л до 2000 мг/л.

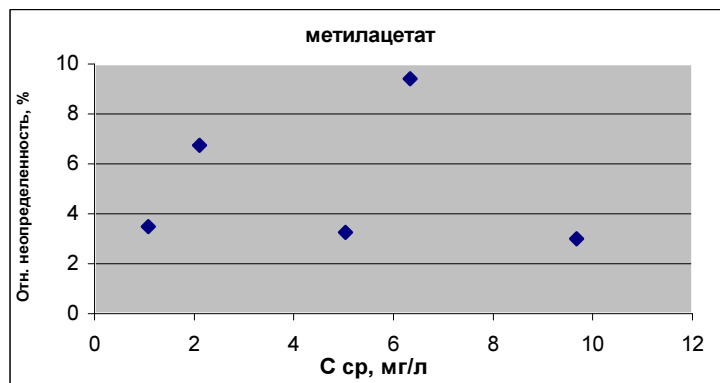


Рис. 2.7. Зависимость относительной неопределенности от концентрации исследуемого компонента метилацетата в диапазоне C ср от 1 мг/л до 10 мг/л.

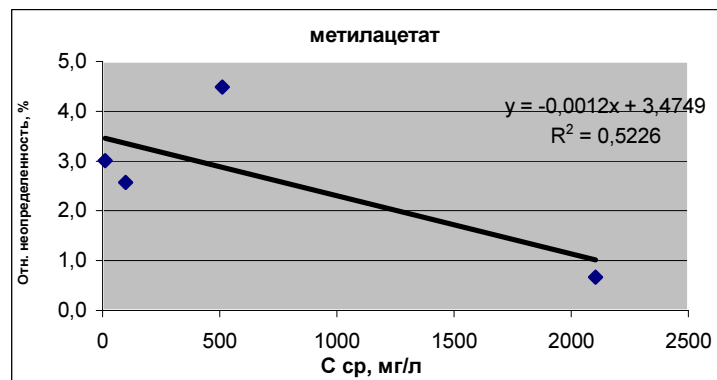


Рис. 2.8. Зависимость относительной неопределенности от концентрации исследуемого компонента метилацетата в диапазоне C ср от 10 мг/л до 2000 мг/л.

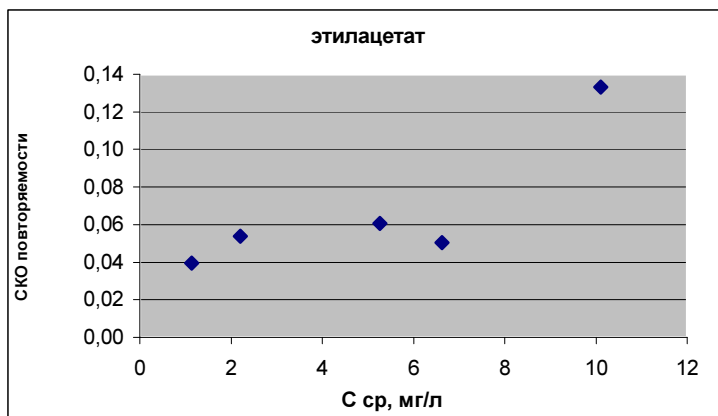


Рис. 3.1. Зависимость SKO повторяемости от концентрации исследуемого компонента этилацетата в диапазоне С ср от 1 мг/л до 10 мг/л.

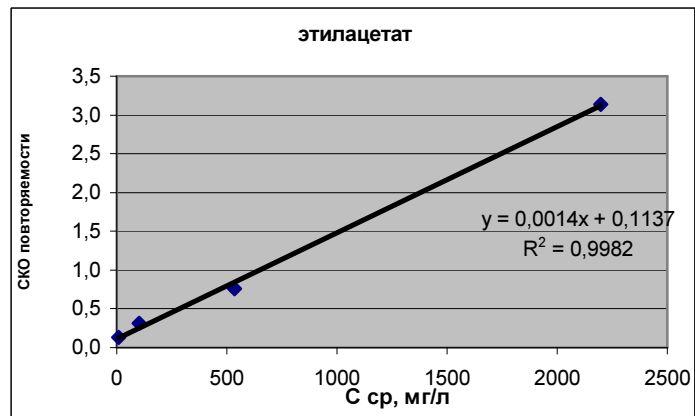


Рис. 3.3. Зависимость SKO повторяемости от концентрации исследуемого компонента этилацетата в диапазоне С ср от 10 мг/л до 2000 мг/л.

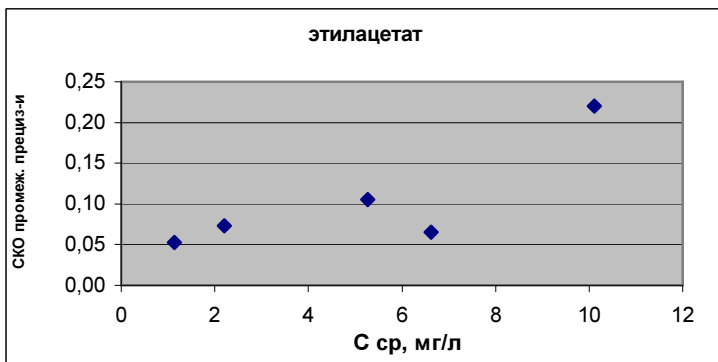


Рис. 3.2. Зависимость SKO промежуточной прецизионности от концентрации исследуемого компонента этилацетата в диапазоне С ср от 1 мг/л до 10 мг/л.

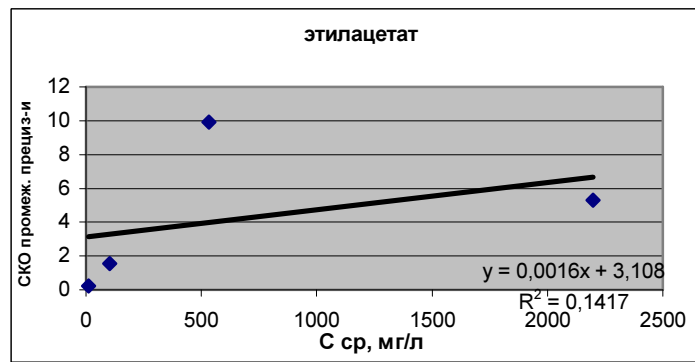


Рис. 3.4. Зависимость SKO промежуточной прецизионности от концентрации исследуемого компонента этилацетата в диапазоне С ср от 10 мг/л до 2000 мг/л.

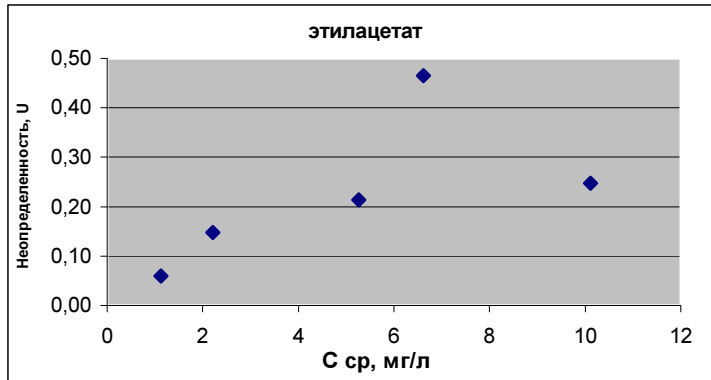


Рис. 3.5. Зависимость неопределенности от концентрации исследуемого компонента этилацетата в диапазоне $C_{ср}$ от 1 мг/л до 10 мг/л.

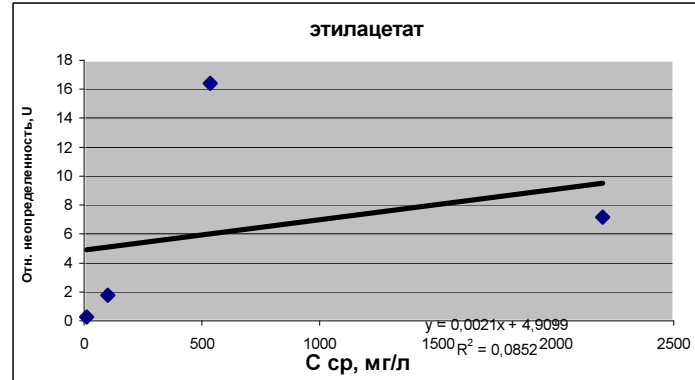


Рис. 3.6. Зависимость неопределенности от концентрации исследуемого компонента этилацетата в диапазоне $C_{ср}$ от 10 мг/л до 2000 мг/л.

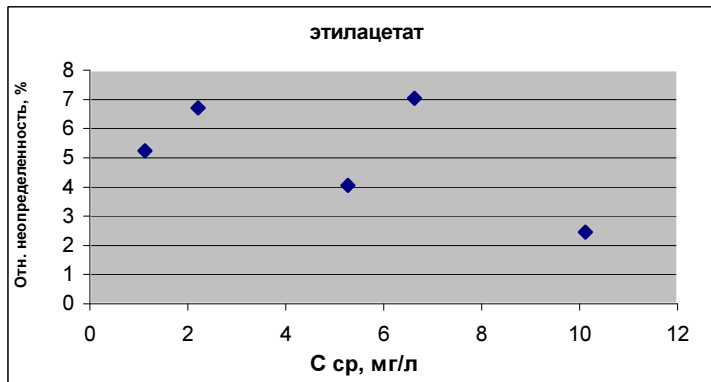


Рис. 3.7. Зависимость относительной неопределенности от концентрации исследуемого компонента этилацетата в диапазоне $C_{ср}$ от 1 мг/л до 10 мг/л.

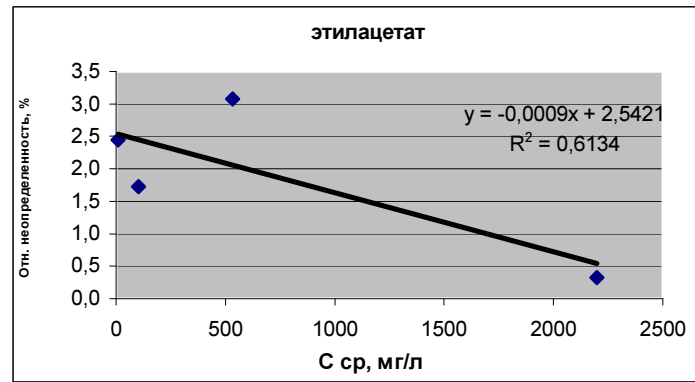


Рис. 3.8. Зависимость относительной неопределенности от концентрации исследуемого компонента этилацетата в диапазоне $C_{ср}$ от 10 мг/л до 2000 мг/л.

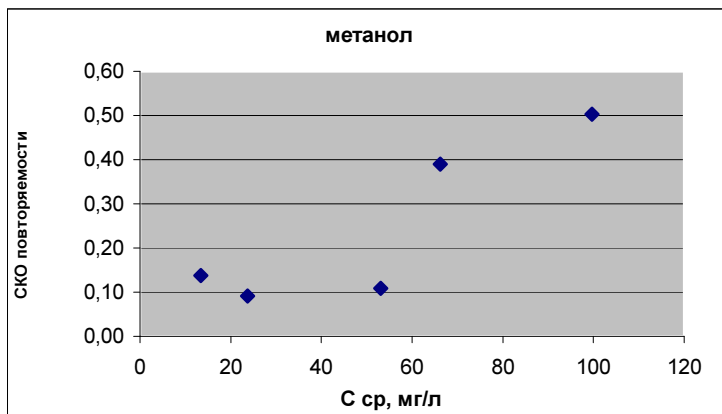


Рис. 4.1. Зависимость SKO повторяемости от концентрации исследуемого компонента метанола в диапазоне $C_{ср}$ от 13 мг/л до 100 мг/л.

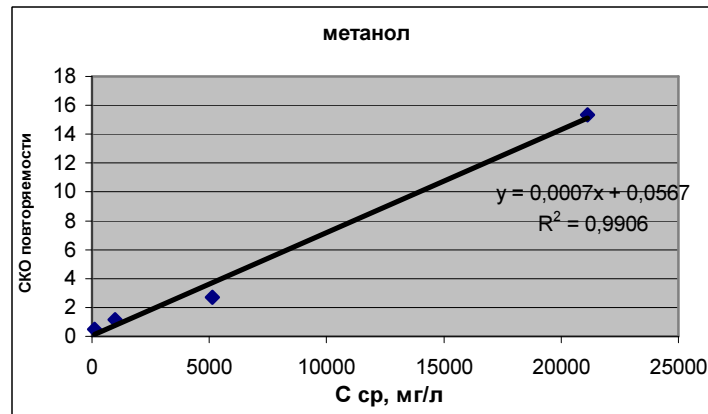


Рис. 4.3. Зависимость SKO повторяемости от концентрации исследуемого компонента метанола в диапазоне $C_{ср}$ от 100 мг/л до 20000 мг/л.

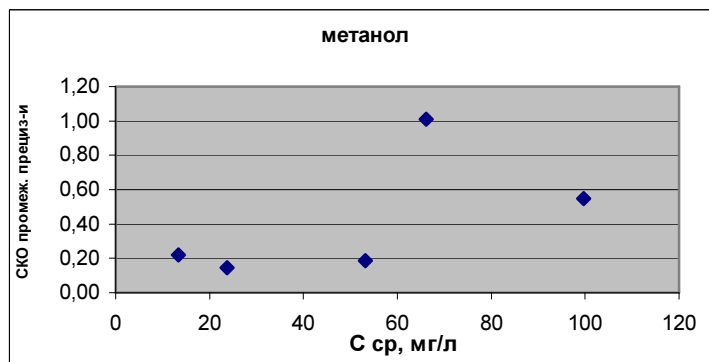


Рис. 4.2. Зависимость SKO промежуточной прецизионности от концентрации исследуемого компонента метанола в диапазоне $C_{ср}$ от 13 мг/л до 100 мг/л.

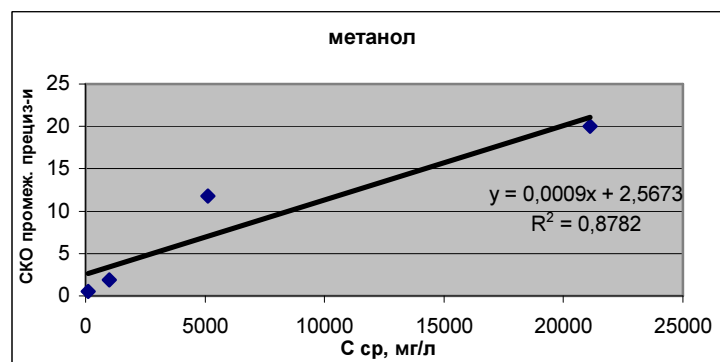


Рис. 4.4. Зависимость SKO промежуточной прецизионности от концентрации исследуемого компонента метанола в диапазоне $C_{ср}$ от 100 мг/л до 20000 мг/л.

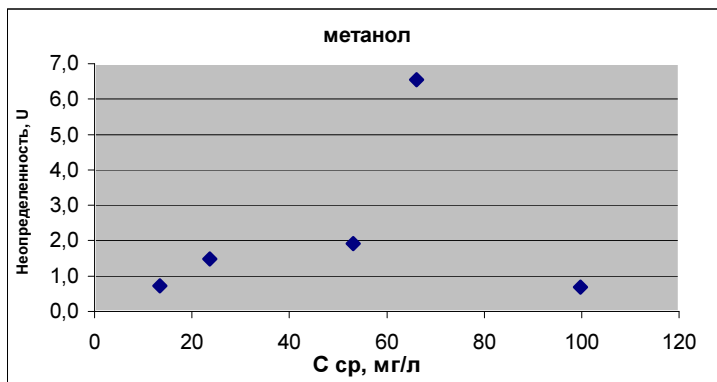


Рис. 4.5. Зависимость неопределенности от концентрации исследуемого компонента метанола в диапазоне $C_{ср}$ от 13 мг/л до 100 мг/л.

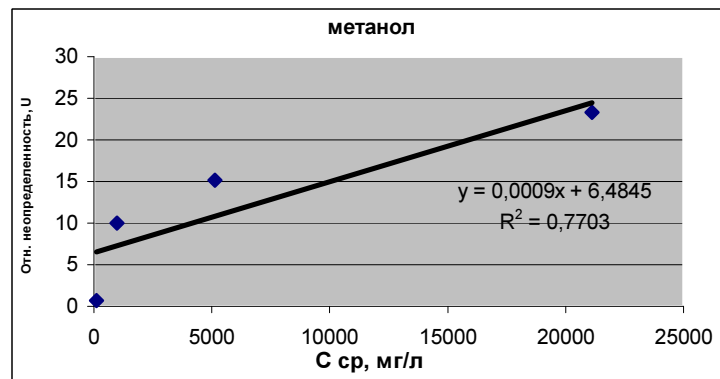


Рис. 4.6. Зависимость неопределенности от концентрации исследуемого компонента метанола в диапазоне $C_{ср}$ от 100 мг/л до 20000 мг/л.

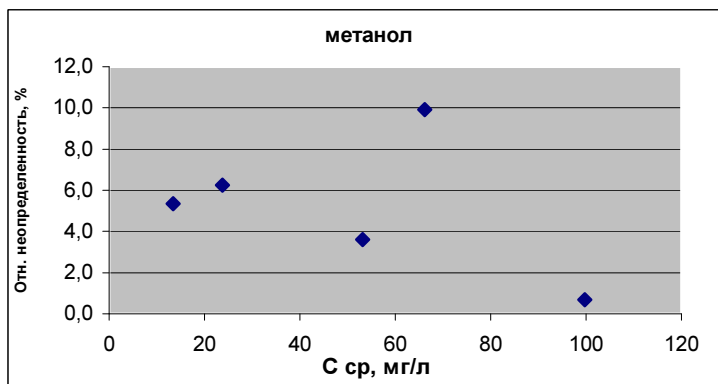


Рис. 4.7. Зависимость относительной неопределенности от концентрации исследуемого компонента метанола в диапазоне $C_{ср}$ от 13 мг/л до 100 мг/л.

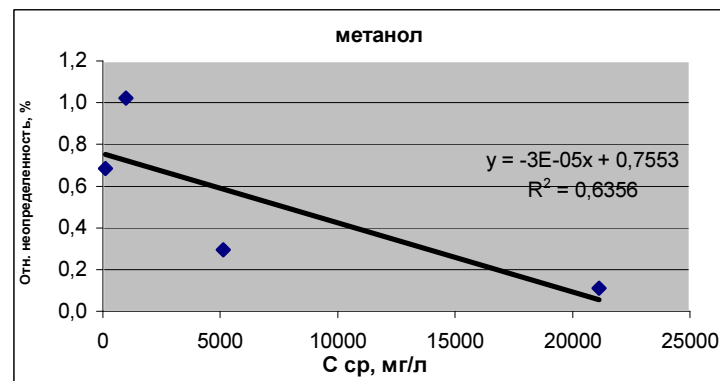


Рис. 4.8. Зависимость относительной неопределенности от концентрации исследуемого компонента метанола в диапазоне $C_{ср}$ от 100 мг/л до 20000 мг/л.

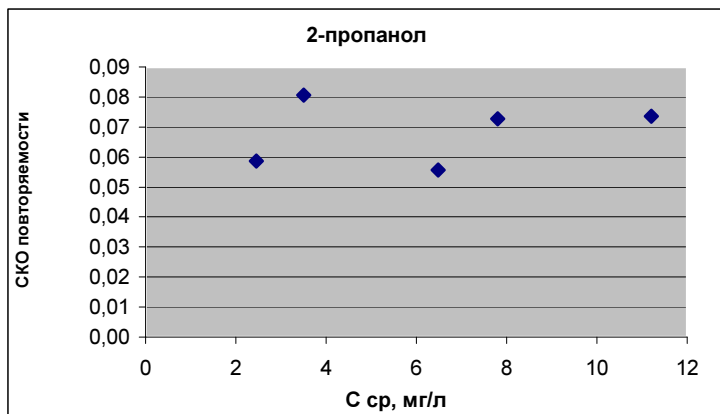


Рис. 5.1. Зависимость SKO повторяемости от концентрации исследуемого компонента 2-пропанола в диапазоне $C_{ср}$ от 2 мг/л до 10 мг/л.

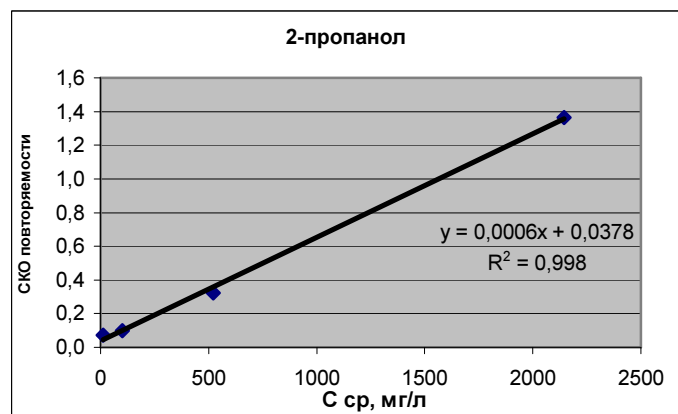


Рис. 5.3. Зависимость SKO повторяемости от концентрации исследуемого компонента 2-пропанола в диапазоне $C_{ср}$ от 10 мг/л до 2000 мг/л.

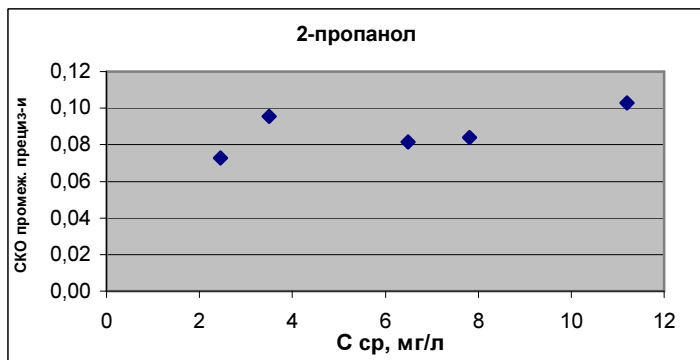


Рис. 5.2. Зависимость SKO промежуточной прецизионности от концентрации исследуемого компонента 2-пропанола в диапазоне $C_{ср}$ от 2 мг/л до 10 мг/л.

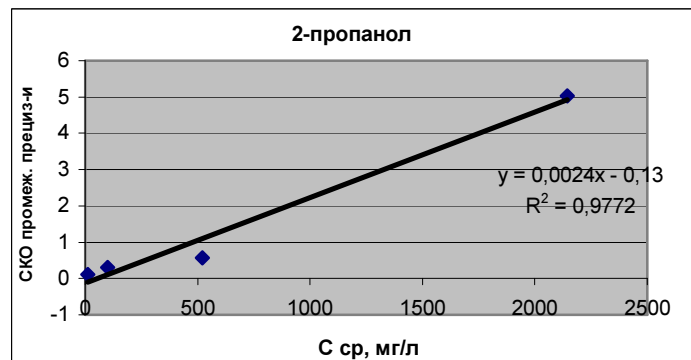


Рис. 5.4. Зависимость SKO промежуточной прецизионности от концентрации исследуемого компонента 2-пропанола в диапазоне $C_{ср}$ от 10 мг/л до 2000 мг/л.

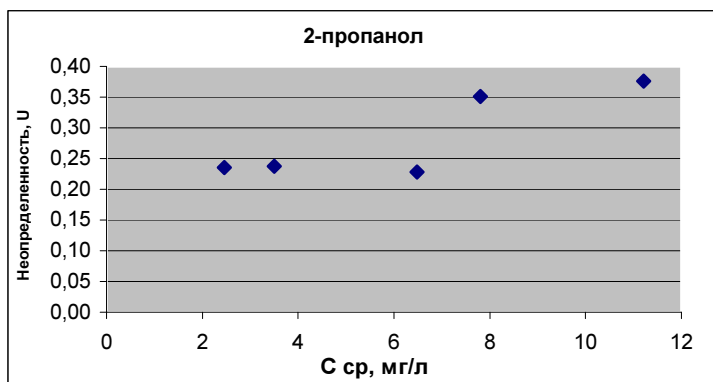


Рис. 5.5. Зависимость неопределенности от концентрации исследуемого компонента 2-пропанола в диапазоне $C_{ср}$ от 2 мг/л до 10 мг/л.

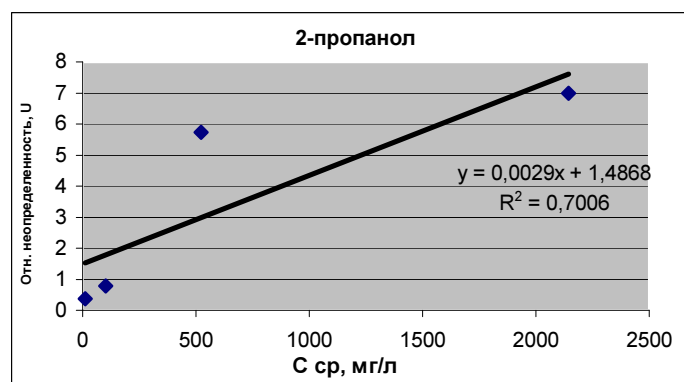


Рис. 5.6. Зависимость неопределенности от концентрации исследуемого компонента 2-пропанола в диапазоне $C_{ср}$ от 10 мг/л до 2000 мг/л.

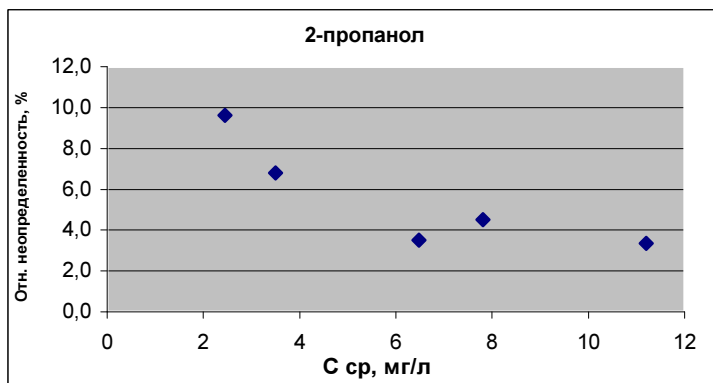


Рис. 5.7. Зависимость относительной неопределенности от концентрации исследуемого компонента 2-пропанола в диапазоне $C_{ср}$ от 2 мг/л до 10 мг/л.

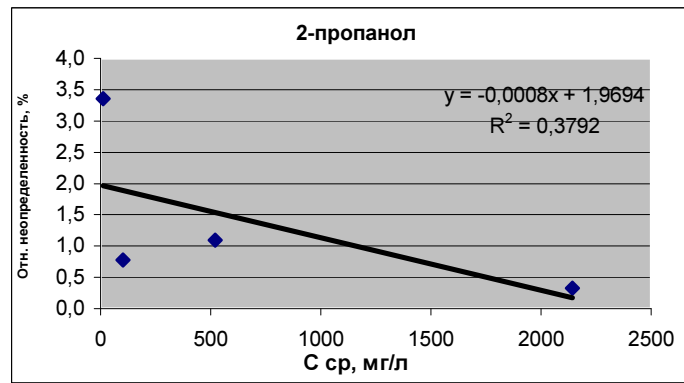


Рис. 5.8. Зависимость относительной неопределенности от концентрации исследуемого компонента 2-пропанола в диапазоне $C_{ср}$ от 10 мг/л до 2000 мг/л.

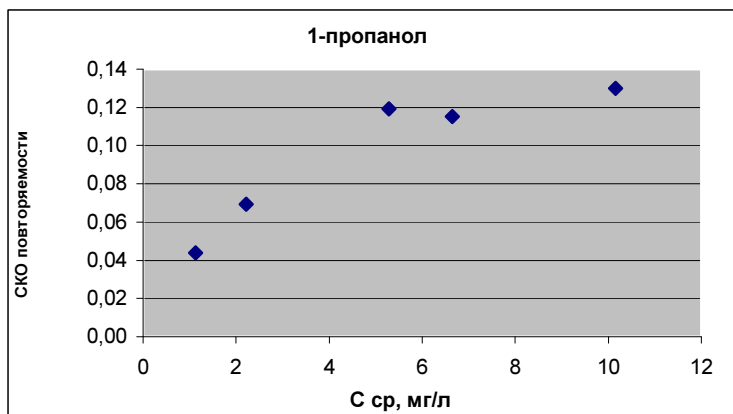


Рис. 6.1. Зависимость СКО повторяемости от концентрации исследуемого компонента 1-пропанола в диапазоне С_{ср} от 1 мг/л до 10 мг/л.

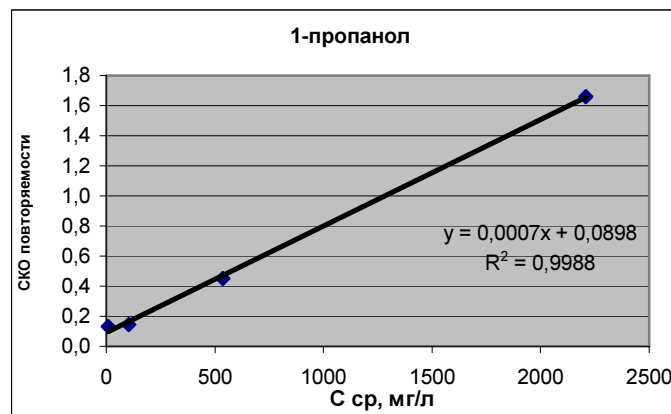


Рис. 6.3. Зависимость СКО повторяемости от концентрации исследуемого компонента 1-пропанола в диапазоне С_{ср} от 10 мг/л до 2000 мг/л.

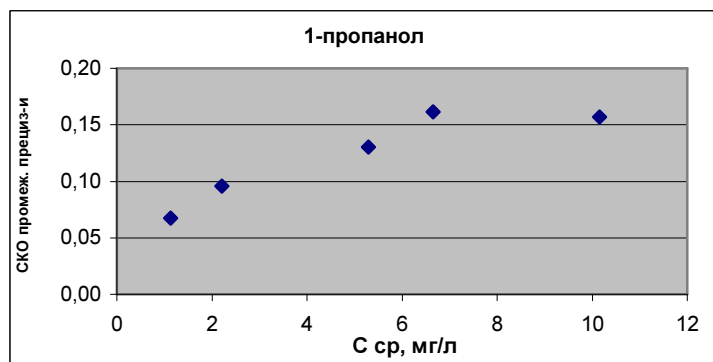


Рис. 6.2. Зависимость СКО промежуточной прецизионности от концентрации исследуемого компонента 1-пропанола в диапазоне С_{ср} от 1 мг/л до 10 мг/л.

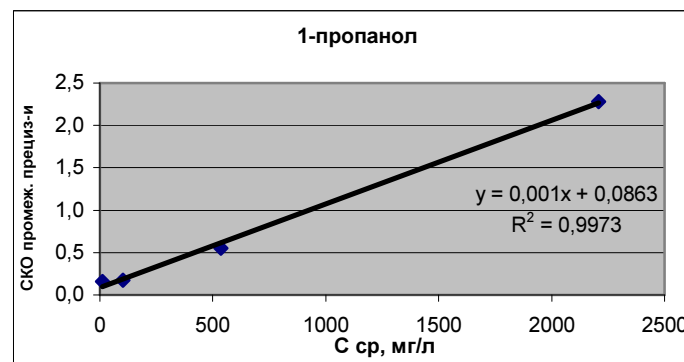


Рис. 6.4. Зависимость СКО промежуточной прецизионности от концентрации исследуемого компонента 1-пропанола в диапазоне С_{ср} от 10 мг/л до 2000 мг/л.

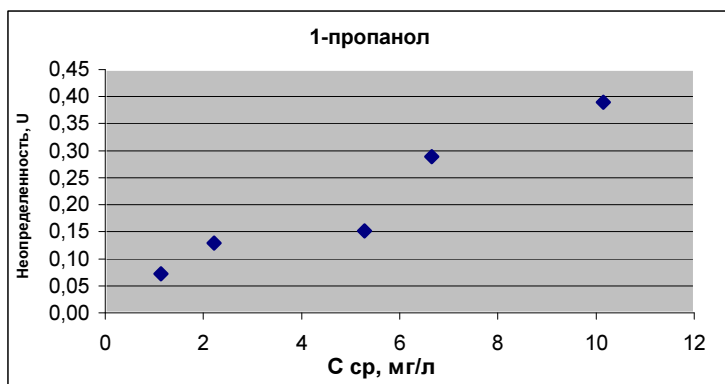


Рис. 6.5. Зависимость неопределенности от концентрации исследуемого компонента 1-пропанола в диапазоне $C_{ср}$ от 1 мг/л до 10 мг/л.

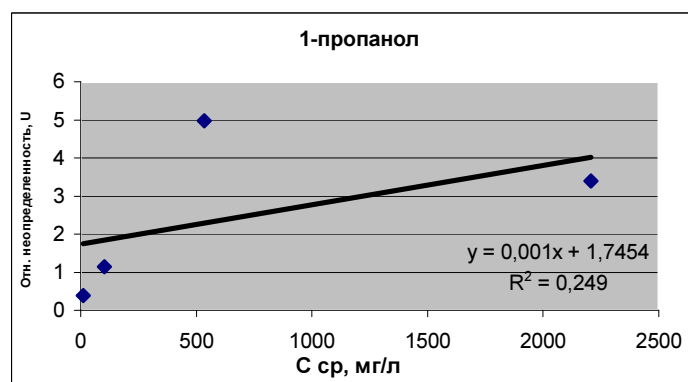


Рис. 6.6. Зависимость неопределенности от концентрации исследуемого компонента 1-пропанола в диапазоне $C_{ср}$ от 10 мг/л до 2000 мг/л.

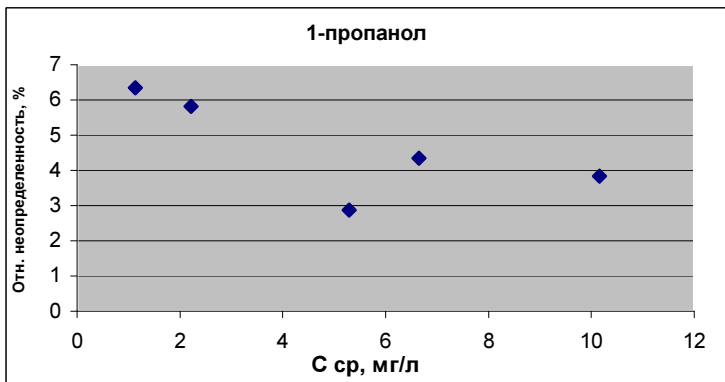


Рис. 6.7. Зависимость относительной неопределенности от концентрации исследуемого компонента 1-пропанола в диапазоне $C_{ср}$ от 1 мг/л до 10 мг/л.

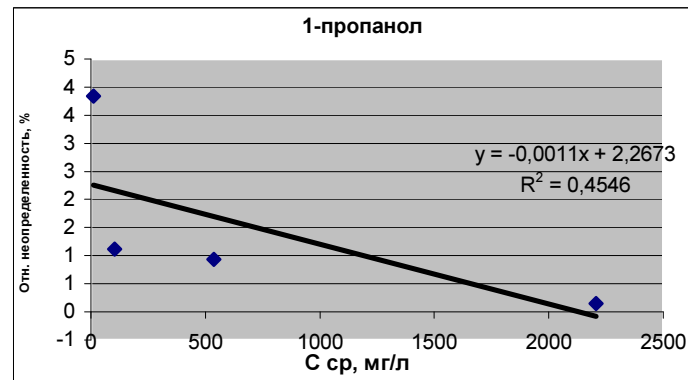


Рис. 6.8. Зависимость относительной неопределенности от концентрации исследуемого компонента 1-пропанола в диапазоне $C_{ср}$ от 10 мг/л до 2000 мг/л.

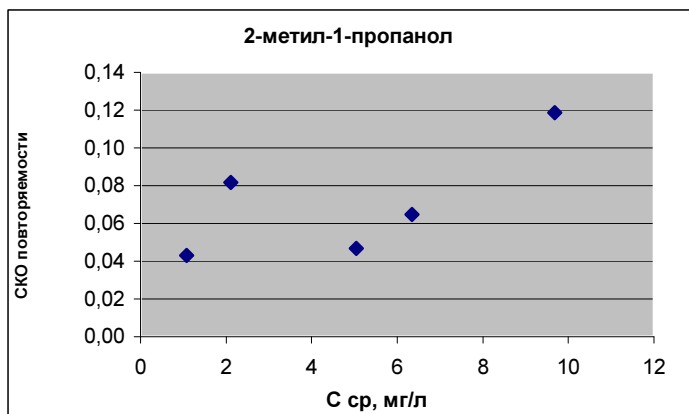


Рис. 7.1. Зависимость SKO повторяемости от концентрации исследуемого компонента 2-метил-1-пропанола в диапазоне $C_{ср}$ от 1 мг/л до 10 мг/л.

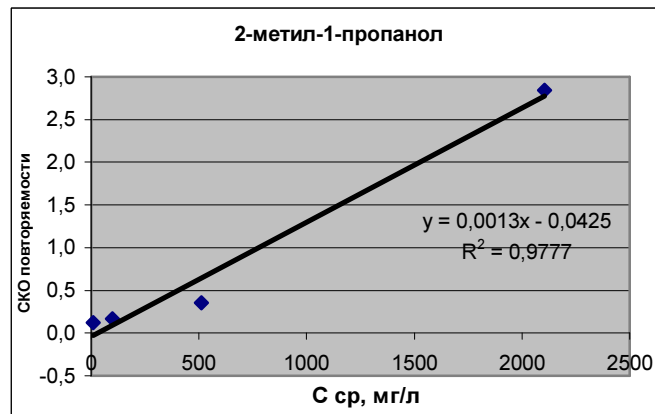


Рис. 7.3. Зависимость SKO повторяемости от концентрации исследуемого компонента 2-метил-1-пропанола в диапазоне $C_{ср}$ от 10 мг/л до 2000 мг/л.

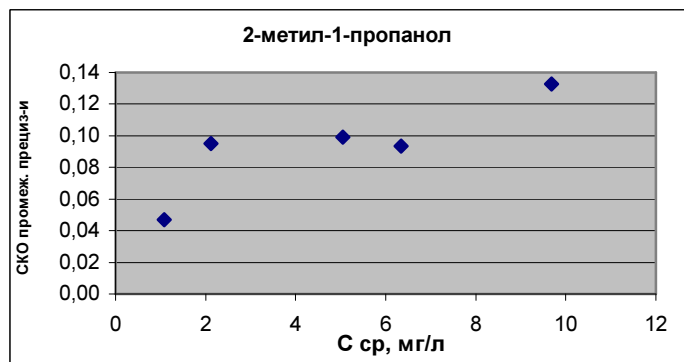


Рис. 7.2. Зависимость SKO промежуточной прецизионности от концентрации исследуемого компонента 2-метил-1-пропанола в диапазоне $C_{ср}$ от 1 мг/л до 10 мг/л.

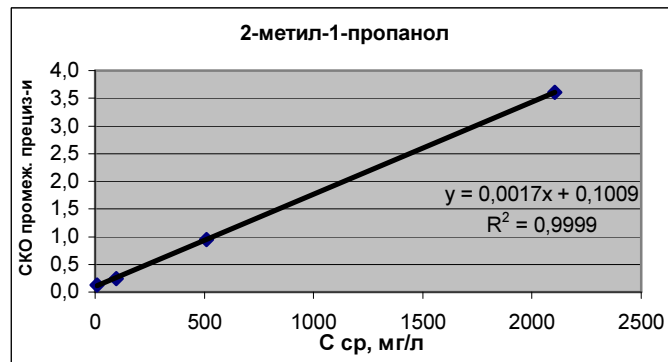


Рис. 7.4. Зависимость SKO промежуточной прецизионности от концентрации исследуемого компонента 2-метил-1-пропанола в диапазоне $C_{ср}$ от 10 мг/л до 2000 мг/л.

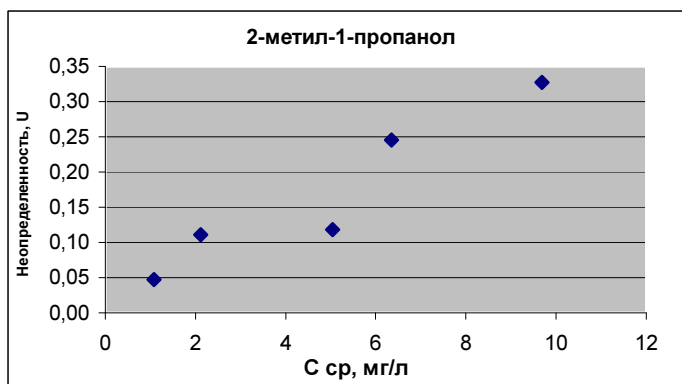


Рис. 7.5. Зависимость неопределенности от концентрации исследуемого компонента 2-метил-1-пропанола в диапазоне $C_{ср}$ от 1 мг/л до 10 мг/л.

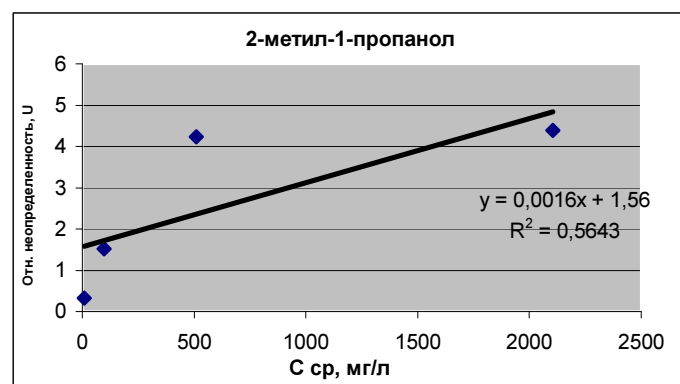


Рис. 7.6. Зависимость неопределенности от концентрации исследуемого компонента 2-метил-1-пропанола в диапазоне $C_{ср}$ от 10 мг/л до 2000 мг/л.

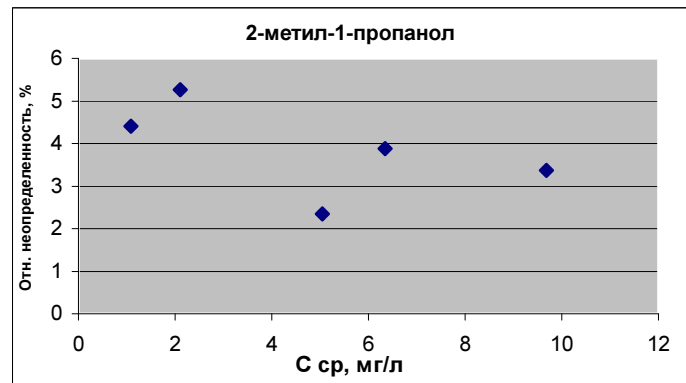


Рис. 7.7. Зависимость относительной неопределенности от концентрации исследуемого компонента 2-метил-1-пропанола в диапазоне $C_{ср}$ от 1 мг/л до 10 мг/л.

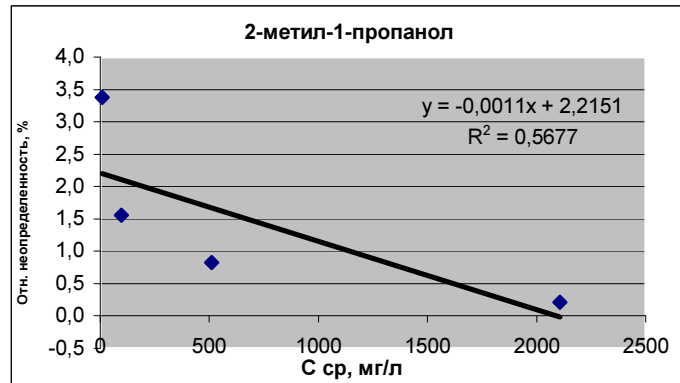


Рис. 7.8. Зависимость относительной неопределенности от концентрации исследуемого компонента 2-метил-1-пропанола в диапазоне $C_{ср}$ от 10 мг/л до 2000 мг/л.

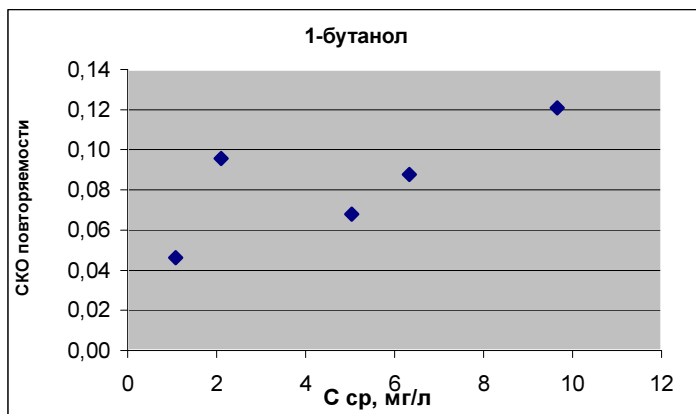


Рис. 8.1. Зависимость SKO повторяемости от концентрации исследуемого компонента 1-бутанола в диапазоне $C_{ср}$ от 1 мг/л до 10 мг/л.

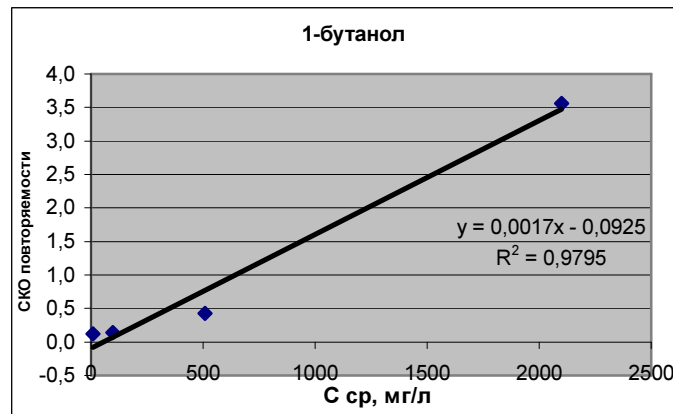


Рис. 8.3. Зависимость SKO повторяемости от концентрации исследуемого компонента 1-бутанола в диапазоне $C_{ср}$ от 10 мг/л до 2000 мг/л.

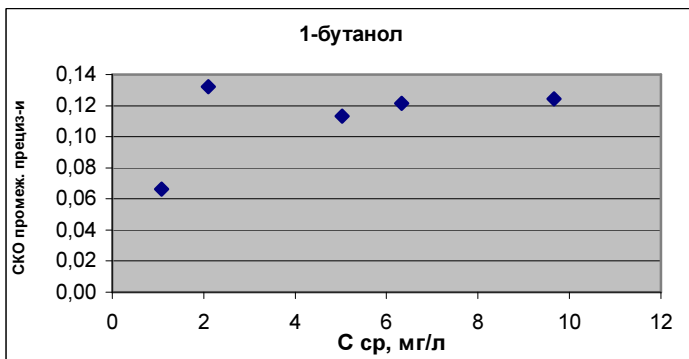


Рис. 8.2. Зависимость SKO промежуточной прецизионности от концентрации исследуемого компонента 1-бутанола в диапазоне $C_{ср}$ от 1 мг/л до 10 мг/л.

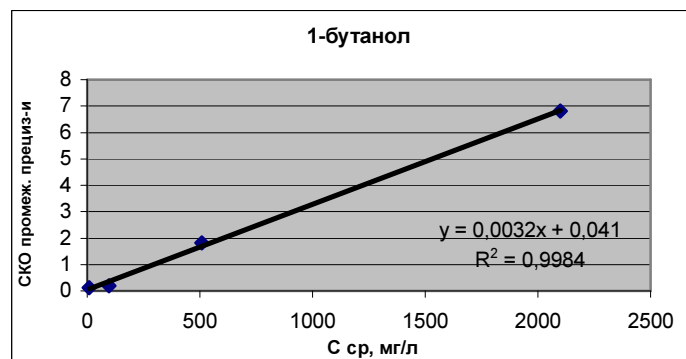


Рис. 8.4. Зависимость SKO промежуточной прецизионности от концентрации исследуемого компонента 1-бутанола в диапазоне $C_{ср}$ от 10 мг/л до 2000 мг/л.

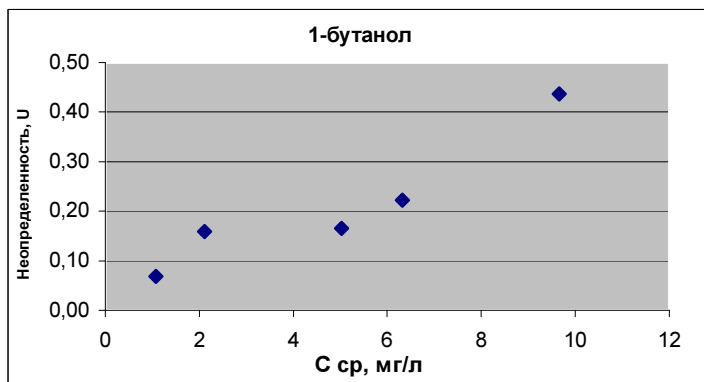


Рис. 8.5. Зависимость неопределенности от концентрации исследуемого компонента 1-бутанола в диапазоне $C_{ср}$ от 1 мг/л до 10 мг/л.

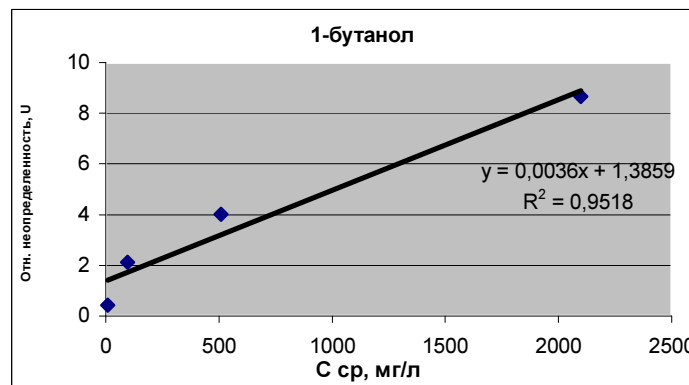


Рис. 8.6. Зависимость неопределенности от концентрации исследуемого компонента 1-бутанола в диапазоне $C_{ср}$ от 10 мг/л до 2000 мг/л.

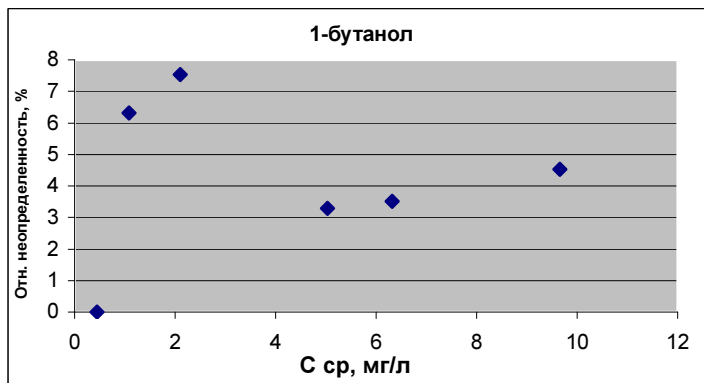


Рис. 8.7. Зависимость относительной неопределенности от концентрации исследуемого компонента 1-бутанола в диапазоне $C_{ср}$ от 1 мг/л до 10 мг/л.

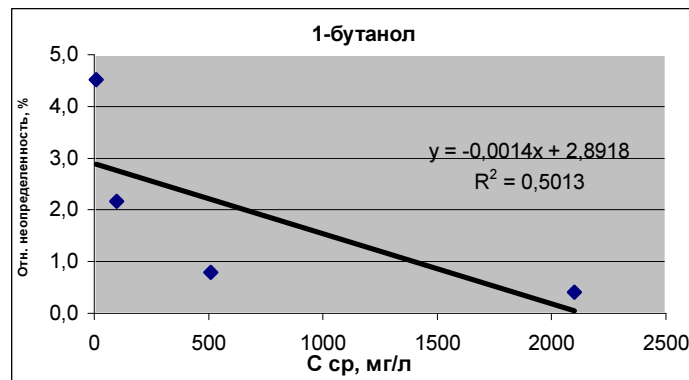


Рис. 8.8. Зависимость относительной неопределенности от концентрации исследуемого компонента 1-бутанола в диапазоне $C_{ср}$ от 10 мг/л до 2000 мг/л.

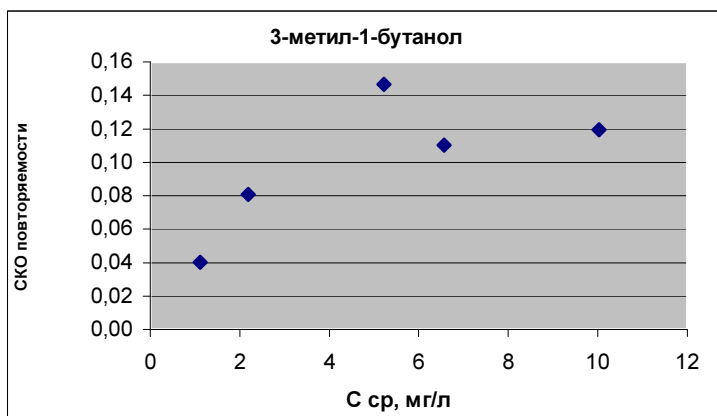


Рис. 9.1. Зависимость SKO повторяемости от концентрации исследуемого компонента 3-метил-1-бутанола в диапазоне $C_{ср}$ от 1 мг/л до 10 мг/л.

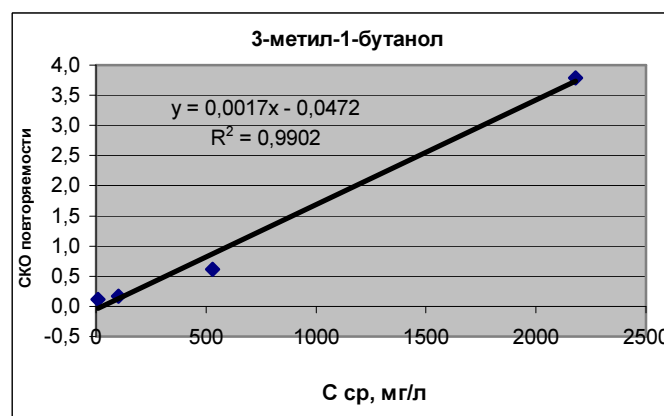


Рис. 9.3. Зависимость SKO повторяемости от концентрации исследуемого компонента 3-метил-1-бутанола в диапазоне $C_{ср}$ от 10 мг/л до 2000 мг/л.

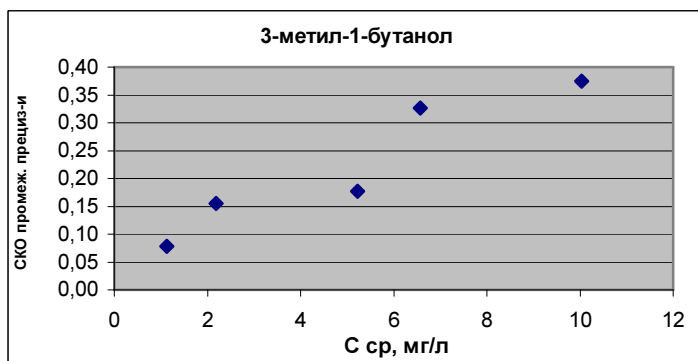


Рис. 9.2. Зависимость SKO промежуточной прецизионности от концентрации исследуемого компонента 3-метил-1-бутанола в диапазоне $C_{ср}$ от 1 мг/л до 10 мг/л.

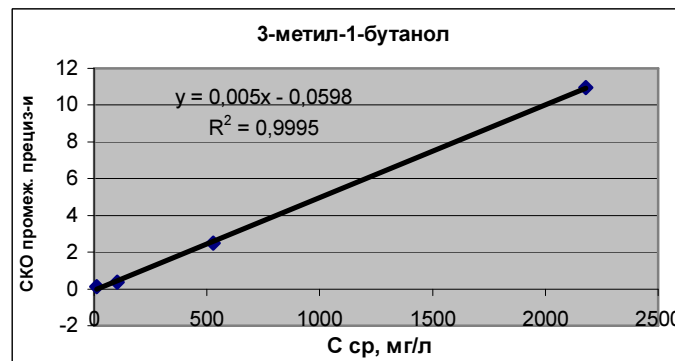


Рис. 9.4. Зависимость SKO промежуточной прецизионности от концентрации исследуемого компонента 3-метил-1-бутанола в диапазоне $C_{ср}$ от 10 мг/л до 2000 мг/л.

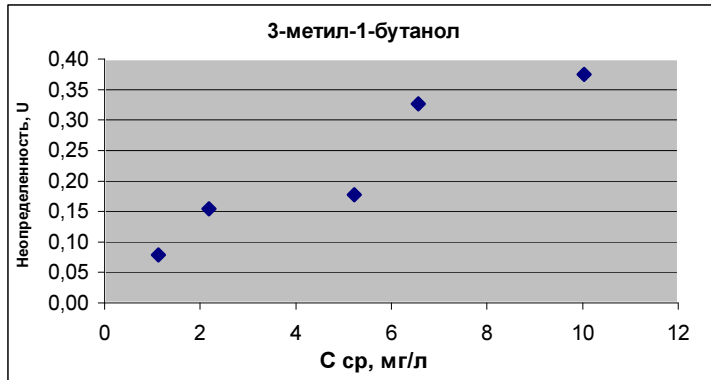


Рис. 9.5. Зависимость неопределенности от концентрации исследуемого компонента 3-метил-1-бутанола в диапазоне $C_{ср}$ от 1 мг/л до 10 мг/л.

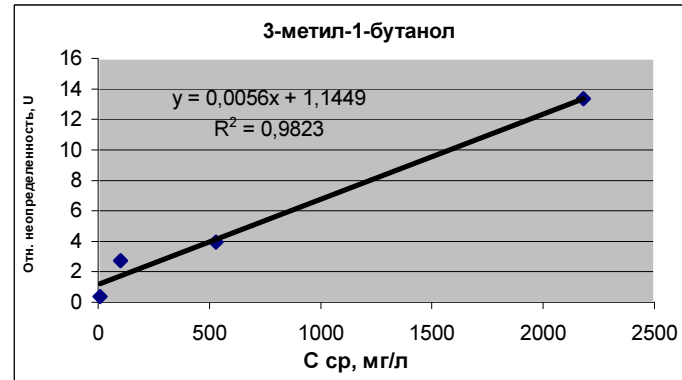


Рис. 9.6. Зависимость неопределенности от концентрации исследуемого компонента 3-метил-1-бутанола в диапазоне $C_{ср}$ от 10 мг/л до 2000 мг/л.

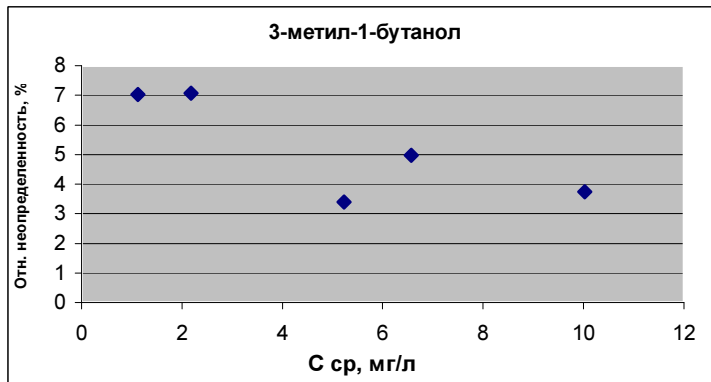


Рис. 9.7. Зависимость относительной неопределенности от концентрации исследуемого компонента 3-метил-1-бутанола в диапазоне $C_{ср}$ от 1 мг/л до 10 мг/л.

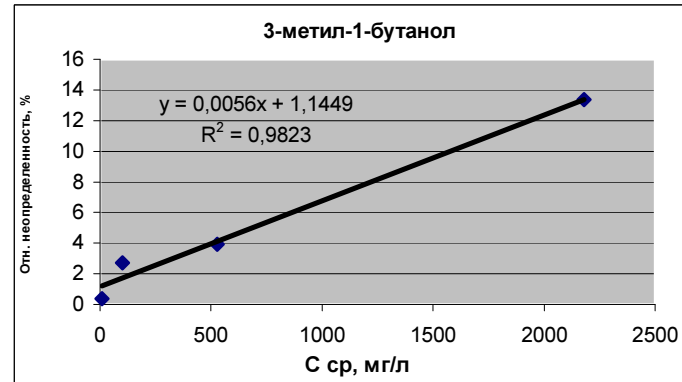


Рис. 9.8. Зависимость относительной неопределенности от концентрации исследуемого компонента 3-метил-1-бутанола в диапазоне $C_{ср}$ от 10 мг/л до 2000 мг/л.

Таблица 1.1.1.

Аттестованное значение концентрации, μ , мг/л	1,233	2,252	5,156	6,441	9,75	96,65	506,0	2085
СКО повторяемости, S_r , мг/л	0,044	0,052	0,059	0,099	0,111	0,407	2,893	15,28
Промеж-ое СКО прециз-ти, $Slr(TO)$, (мг/л)	0,069	0,092	0,098	0,112	0,314	1,435	5,79	20,9
Стандартная неопределенность, u , мг/л	0,075	0,097	0,115	0,221	0,329	2,987	20,08	22,05
Относительная стандартная неопределенность, u , %	6,07	4,32	2,22	3,43	3,37	3,09	3,97	1,06

Значения СКО повторяемости, СКО промежуточной прецизионности и неопределенности от концентрации исследуемого компонента ацетальдегида.

Таблица 1.2.1.

Аттестованное значение концентрации, μ , мг/л	1,081	2,109	5,040	6,336	9,676	97,38	510,5	2104
СКО повторяемости, S_r , мг/л	0,021	0,074	0,071	0,099	0,106	0,307	0,818	3,39
Промеж-ое СКО прециз-ти, $Slr(TO)$, (мг/л)	0,036	0,082	0,078	0,112	0,262	1,770	12,485	10,07
Стандартная неопределенность, u , мг/л	0,038	0,142	0,164	0,597	0,291	2,498	22,887	14,08
Относительная стандартная неопределенность, u , %	3,48	6,74	3,26	9,42	3,01	2,57	4,48	0,67

Значения СКО повторяемости, СКО промежуточной прецизионности и неопределенности от концентрации исследуемого компонента метилацетата.

Таблица 1.3.1.

Аттестованное значение концентрации, μ , мг/л	1,130	2,204	5,267	6,622	10,112	101,77	533,5	2198
СКО повторяемости, S_r , мг/л	0,040	0,054	0,061	0,050	0,133	0,311	0,763	3,14
Промеж-ое СКО прециз-ти, $Slr(TO)$, (мг/л)	0,053	0,073	0,105	0,066	0,220	1,566	9,932	5,29
Стандартная неопределенность, u , мг/л	0,059	0,148	0,214	0,466	0,248	1,756	16,426	7,18
Относительная стандартная неопределенность, u , %	5,24	6,70	4,06	7,03	2,45	1,73	3,08	0,33

Значения СКО повторяемости, СКО промежуточной прецизионности и неопределенности от концентрации исследуемого компонента этилацетата.

Таблица 1.4.1.

Аттестованное значение концентрации, μ , мг/л	13,390	23,716	53,147	66,167	99,7	980	5129	21128
СКО повторяемости, S_r , мг/л	0,138	0,091	0,109	0,390	0,503	1,168	2,701	15,34
Промеж-ое СКО прециз-ти, $Slr(TO)$, (мг/л)	0,220	0,144	0,187	1,010	0,548	1,857	11,809	20,02
Стандартная неопределенность, u , мг/л	0,717	1,486	1,917	6,553	0,682	10,0	15	23
Относительная стан. неопределенность, u , %	5,35	6,26	3,61	9,90	0,68	1,02	0,30	0,11

Значения СКО повторяемости, СКО промежуточной прецизионности и неопределенности от концентрации исследуемого компонента метанола.

Таблица 1.5.1.

Аттестованное значение концентрации, μ , мг/л	2,453	3,500	6,485	7,805	11,2	101	521	2144
СКО повторяемости, S_r , мг/л	0,059	0,081	0,056	0,073	0,074	0,098	0,323	1,36
Промеж-ое СКО прециз-ти, $Slr(TO)$, (мг/л)	0,073	0,096	0,082	0,084	0,103	0,314	0,566	5,04
Стандартная неопределенность, u , мг/л	0,236	0,238	0,228	0,351	0,376	0,78	5,73	6,98
Относительная стандартная неопределенность, u , %	9,61	6,79	3,51	4,50	3,35	0,78	1,10	0,33

Значения СКО повторяемости, СКО промежуточной прецизионности и неопределенности от концентрации исследуемого компонента 2-пропанола.

Таблица 1.6.1.

Аттестованное значение концентрации, μ , мг/л	1,134	2,213	5,288	6,649	10,2	102	536	2207
СКО повторяемости, S_r , мг/л	0,044	0,069	0,119	0,115	0,130	0,143	0,451	1,66
Промеж-ое СКО прециз-ти, $Slr(TO)$, (мг/л)	0,068	0,095	0,130	0,161	0,157	0,175	0,551	2,28
Стандартная неопределенность, u , мг/л	0,072	0,129	0,152	0,289	0,390	1,14	4,98	3,40
Относительная стандартная неопределенность, u , %	6,34	5,83	2,87	4,34	3,84	1,12	0,93	0,15

Значения СКО повторяемости, СКО промежуточной прецизионности и неопределенности от концентрации исследуемого компонента 1-пропанола.

Таблица 1.7.1.

Аттестованное значение концентрации, μ , мг/л	1,082	2,112	5,045	6,343	9,7	97	511	2106
СКО повторяемости, S_r , мг/л	0,043	0,082	0,047	0,065	0,119	0,164	0,351	2,84
Промеж-ое СКО прециз-ти, $Slr(TO)$, (мг/л)	0,047	0,095	0,099	0,094	0,133	0,246	0,953	3,61
Стандартная неопределенность, u , мг/л	0,048	0,111	0,118	0,246	0,327	1,5	4	4
Относительная стандартная неопределенность, u , %	4,41	5,26	2,34	3,87	3,38	1,56	0,83	0,21

Значения СКО повторяемости, СКО промежуточной прецизионности и неопределенности от концентрации исследуемого компонента 2-метил-1-пропанола.

Таблица 1.8.1.

Аттестованное значение концентрации, μ , мг/л	1,079	2,105	5,030	6,324	9,7	97	509	2099
СКО повторяемости, S_r , мг/л	0,046	0,096	0,068	0,088	0,121	0,144	0,426	3,56
Промеж-ое СКО прециз-ти, $Slr(TO)$, (мг/л)	0,066	0,132	0,113	0,122	0,124	0,196	1,823	6,81
Стандартная неопределенность, u , мг/л	0,068	0,159	0,165	0,222	0,436	2,11	4,02	8,67
Относительная стандартная неопределенность, u , %	6,31	7,53	3,29	3,51	4,52	2,17	0,79	0,41

Значения СКО повторяемости, СКО промежуточной прецизионности и неопределенности от концентрации исследуемого компонента 1-бутанола.

Таблица 1.9.1.

Аттестованное значение концентрации, μ , мг/л	1,121	2,186	5,224	6,567	10,0	101	529	2180
СКО повторяемости, S_r , мг/л	0,040	0,081	0,147	0,110	0,120	0,172	0,618	3,79
Промеж-ое СКО прециз-ти, $Slr(TO)$, (мг/л)	0,065	0,132	0,173	0,190	0,135	0,382	2,504	10,96
Стандартная неопределенность, u , мг/л	0,079	0,155	0,177	0,326	0,374	2,714	3,930	13,35
Относительная стандартная неопределенность, u , %	7,02	7,07	3,39	4,97	3,73	2,69	0,74	0,61

Значения СКО повторяемости, СКО промежуточной прецизионности и неопределенности от концентрации исследуемого компонента 3-метил-1-бутанола.

Таблица 1.10. ОСКО повторяемости и промежуточной прецизионности.

Определяемый компонент	Диапазон определяемых массовых концентраций мг/л	ОСКО повторяемости, %	ОСКО промежуточной прецизионности, %
ацетальдегид	От 1 до 10 включ.	3,6	5,6
	Св. 10 »» 2000 включ.	0,7	1,5
метилацетат	От 1 до 10 включ.	3,7	3,9
	Св. 10 »» 2000 включ.	0,3	2,4
этилацетат	От 1 до 10 включ.	3,6	4,7
	Св. 10 »» 2000 включ.	1,3	2,2
метанол	От 13 до 100 включ.	1,1	1,5
	Св. 100 »» 20000 включ.	0,1	0,2
2-пропанол	От 2 до 10 включ.	2,3	3,0
	Св. 10 »» 2000 включ.	0,6	0,9
1-пропанол	От 1 до 10 включ.	3,8	6,0
	Св. 10 »» 2000 включ.	1,2	1,5
2-метил-1-пропанол	От 1 до 10 включ.	4,0	4,5
	Св. 10 »» 2000 включ.	0,2	0,3
1-бутанол	От 1 до 10 включ.	4,4	6,3
	Св. 10 »» 2000 включ.	0,2	0,4
3-метил-1-бутанол	От 1 до 10 включ.	3,8	6,0
	Св. 10 »» 2000 включ.	1,2	1,3

Таблица 1.11 Диапазоны определяемых массовых концентраций и относительной стандартной неопределенности.

Определяемый компонент	Диапазон определяемых массовых концентраций мг/л	Относительная стандартная неопределенность, %
ацетальдегид	От 1 до 10 включ.	6,1
	Св. 10 »» 2000 включ.	4,0
метилацетат	От 1 до 10 включ.	9,4
	Св. 10 »» 2000 включ.	4,5
этилацетат	От 1 до 10 включ.	7,0
	Св. 10 »» 2000 включ.	3,1
метанол	От 13 до 100 включ.	9,9
	Св. 100 »» 20000 включ.	1,0
2-пропанол	От 2 до 10 включ.	9,6
	Св. 10 »» 2000 включ.	3,4
1-пропанол	От 1 до 10 включ.	6,3
	Св. 10 »» 2000 включ.	3,8
2-метил-1-пропанол	От 1 до 10 включ.	5,3
	Св. 10 »» 2000 включ.	1,6
1-бутанол	От 1 до 10 включ.	7,5
	Св. 10 »» 2000 включ.	2,2
3-метил-1-бутанол	От 1 до 10 включ.	7,1
	Св. 10 »» 2000 включ.	3,7

Таблица В. 2.2

1 Характеристика качества: объёмная доля ацетальдегида в образце

2 Единица физической величины, mg/L

3 Метод анализа: СТБ ГОСТ Р 51698-2001

4 Период: май - июнь 2009 год

5 Лаборатория: Лаборатория аналитических исследований НИИ ЯП БГУ

Номер подгруппы	Результат определения массовой доли ацетальдегида, mg/L		$W_i, mg / L$	$\frac{X_1 + X_2}{2}, mg / L$	$W_{iотн}$	$W_{iотн}^2$
	X1	X2				
1	5,09	5,28	0,19	5,18	3,7	13,4
2	5,16	5,18	0,02	5,17	0,5	0,2
3	5,20	5,24	0,04	5,22	0,8	0,6
4	5,20	5,11	0,09	5,16	1,8	3,3
5	5,39	5,33	0,06	5,36	1,1	1,3
6	5,27	5,27	0,00	5,27	0,0	0,0
7	5,20	4,94	0,25	5,07	5,0	24,7
8	5,22	5,23	0,01	5,22	0,2	0,1
9	5,05	5,30	0,24	5,18	4,7	22,4
10	5,27	5,15	0,12	5,21	2,3	5,2
11	5,01	5,05	0,04	5,03	0,8	0,6
12	5,13	5,13	0,01	5,13	0,1	0,0
13	5,38	5,23	0,15	5,30	2,8	7,9
14	5,16	5,18	0,02	5,17	0,3	0,1
15	5,03	5,09	0,05	5,06	1,0	1,1
16			0,00	0,00	0,0	0,0
17			0,00	0,00	0,0	0,0
18			0,00	0,00	0,0	0,0
19			0,00	0,00	0,0	0,0
20			0,00	0,00	0,0	0,0
Сумма					25,2	80,89

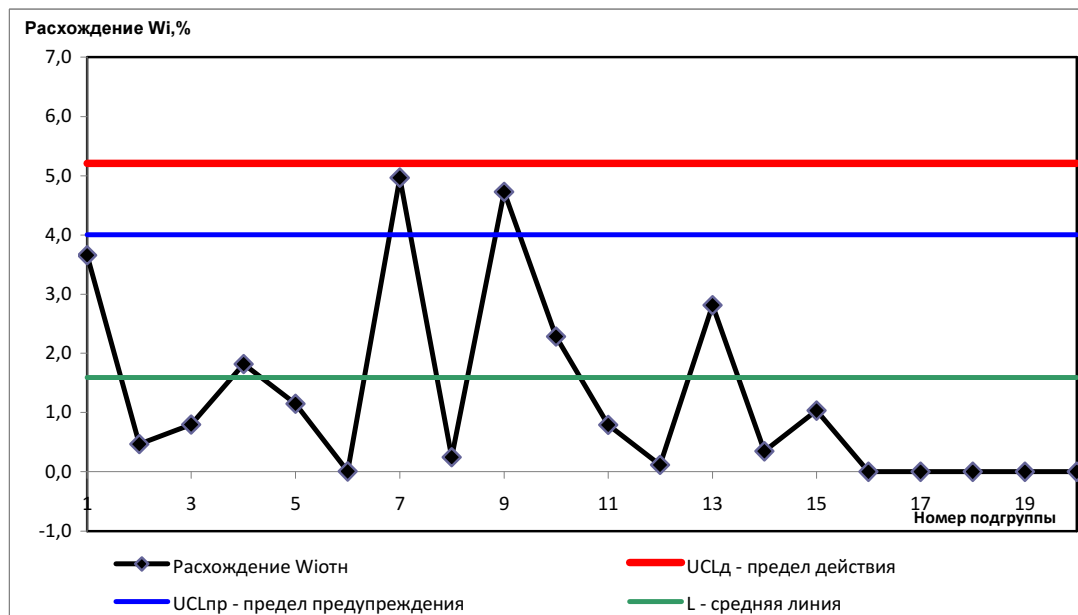


Рис. 1.10.1. Контрольная карта результатов исследований экспериментального образца ацетальдегида.

Таблица В. 3.2

1 Характеристика качества: массовая доля метилацетата в образце

2 Единица физической величины, mg/L

3 Метод анализа: СТБ ГОСТ Р 51698-2001

4 Период: май - июнь 2009 год

5 Лаборатория: Лаборатория аналитических исследований НИИ ЯП БГУ

Номер подгруппы	Результат определения массовой доли метилацетата, mg/L		$W_i, mg / L$	$\frac{X_1 + X_2}{2}, mg / L$	$W_{iотн}$	$W_{iотн}^2$
	X1	X2				
1	5,27	5,17	0,11	5,22	2,0	4,1
2	5,03	5,22	0,18	5,13	3,6	12,6
3	5,05	5,18	0,13	5,12	2,5	6,2
4	5,37	5,02	0,35	5,20	6,8	46,0
5	5,13	5,08	0,05	5,11	1,0	1,0
6	5,10	5,17	0,07	5,13	1,4	1,9
7	5,11	5,02	0,09	5,07	1,8	3,1
8	5,12	5,02	0,10	5,07	2,0	3,9
9	5,10	5,13	0,03	5,12	0,5	0,3
10	5,08	4,91	0,17	4,99	3,4	11,9
11	5,22	5,23	0,00	5,23	0,0	0,0
12	5,10	5,02	0,08	5,06	1,6	2,4
13	5,03	5,24	0,21	5,14	4,1	17,0
14	5,18	5,02	0,16	5,10	3,1	9,7
15	5,13	5,16	0,03	5,14	0,6	0,4
16			0,00	0,00	0,0	0,0
17			0,00	0,00	0,0	0,0
18			0,00	0,00	0,0	0,0
19			0,00	0,00	0,0	0,0
20			0,00	0,00	0,0	0,0
Сумма					34,4	120,59

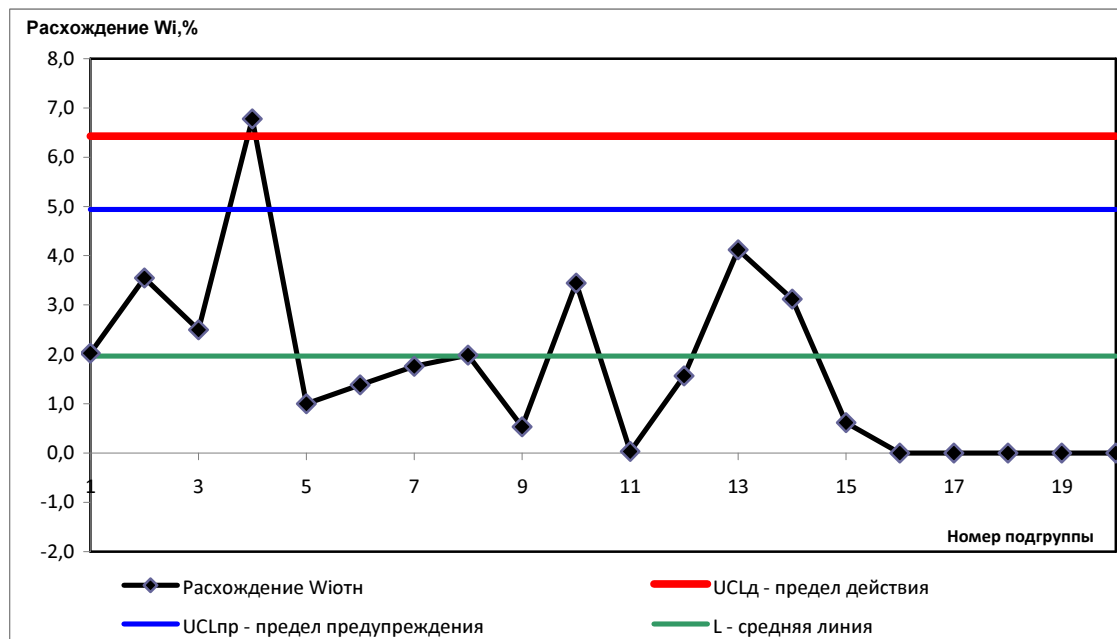


Рис. 1.10.2. Контрольная карта результатов исследований экспериментального образца метилацетата.

Таблица В. 4.2

1 Характеристика качества: массовая доля этилацетата в образце

2 Единица физической величины, mg/L

3 Метод анализа: СТБ ГОСТ Р 51698-2001

4 Период: май - июнь 2009 год

5 Лаборатория: Лаборатория аналитических исследований НИИ ЯП БГУ

Номер подгруппы	Результат определения массовой доли этилацетата, mg/L		$W_i, mg / L$	$\frac{X_1 + X_2}{2}, mg / L$	$W_{iотн}$	$W_{iотн}^2$
	X1	X2				
1	5,41	5,36	0,06	5,39	1,1	1,2
2	5,46	5,28	0,18	5,37	3,4	11,5
3	5,07	5,21	0,14	5,14	2,8	7,9
4	5,44	5,31	0,14	5,37	2,6	6,7
5	5,33	5,43	0,11	5,38	2,0	4,0
6	5,45	5,30	0,14	5,38	2,7	7,3
7	5,28	5,47	0,19	5,37	3,5	12,2
8	5,41	5,38	0,03	5,40	0,6	0,3
9	5,29	5,20	0,09	5,25	1,6	2,7
10	5,27	5,44	0,18	5,35	3,3	10,8
11	5,46	5,43	0,02	5,45	0,4	0,2
12	5,40	5,28	0,12	5,34	2,2	4,7
13	5,30	5,37	0,07	5,34	1,2	1,5
14	5,48	5,52	0,04	5,50	0,7	0,5
15	5,50	5,68	0,19	5,59	3,3	11,1
16			0,00	0,00	0,0	0,0
17			0,00	0,00	0,0	0,0
18			0,00	0,00	0,0	0,0
19			0,00	0,00	0,0	0,0
20			0,00	0,00	0,0	0,0
Сумма					31,4	82,66

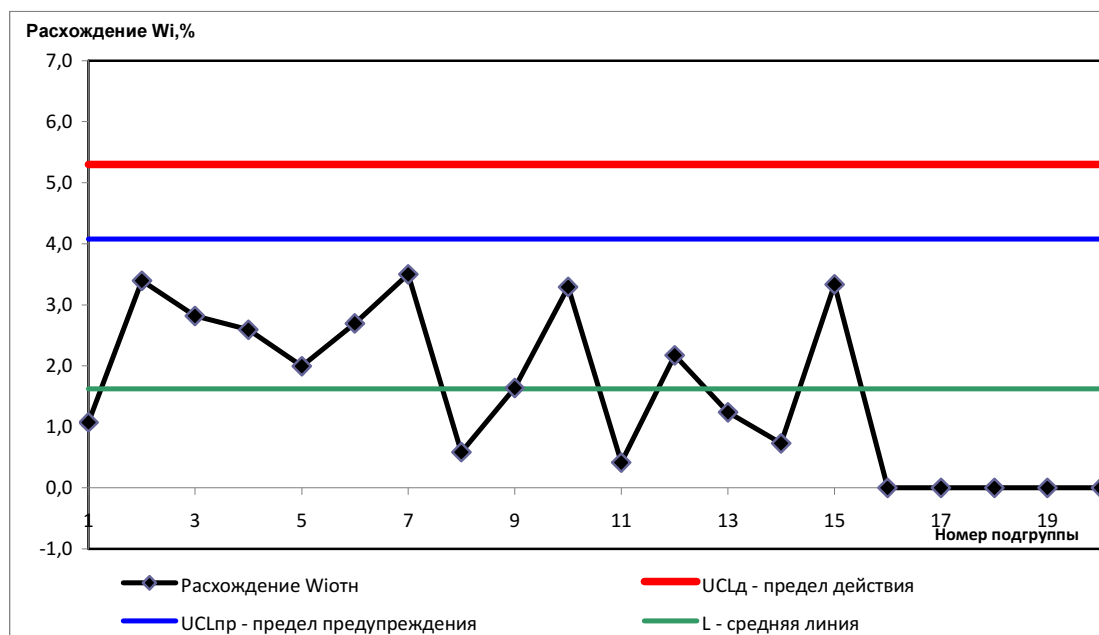


Рис. 1.10.3. Контрольная карта результатов исследований экспериментального образца этилацетата.

Таблица В. 1.2

1 Характеристика качества: массовая доля метанола в образце.

2 Единица физической величины, mg/L

3 Метод анализа: СТБ ГОСТ Р 51698-2001

4 Период: май - июнь 2009 год

5 Лаборатория: Лаборатория аналитических исследований НИИ ЯП БГУ

Номер подгруппы	Результат определения массовой доли метанола, mg/L		$W_i, mg / L$	$\frac{X_1 + X_2}{2}, mg / L$	$W_{iотн}$	$W_{iотн}^2$
	X1	X2				
1	23,71	23,52	0,19	23,61	0,8	0,7
2	23,85	23,67	0,18	23,76	0,8	0,6
3	23,40	23,72	0,31	23,56	1,3	1,7
4	23,66	23,46	0,19	23,56	0,8	0,7
5	23,15	23,25	0,10	23,20	0,4	0,2
6	23,54	23,33	0,20	23,43	0,9	0,8
7	23,70	23,47	0,22	23,59	0,9	0,9
8	23,42	23,58	0,16	23,50	0,7	0,5
9	23,49	23,40	0,08	23,45	0,4	0,1
10	23,66	23,66	0,00	23,66	0,0	0,0
11	23,51	23,47	0,04	23,49	0,2	0,0
12	23,61	23,71	0,10	23,66	0,4	0,2
13	23,52	23,91	0,40	23,72	1,7	2,8
14	23,50	23,64	0,14	23,57	0,6	0,3
15	23,62	23,52	0,10	23,57	0,4	0,2
16			0,00	0,00	0,0	0,0
17			0,00	0,00	0,0	0,0
18			0,00	0,00	0,0	0,0
19			0,00	0,00	0,0	0,0
20			0,00	0,00	0,0	0,0
Сумма					10,3	9,60

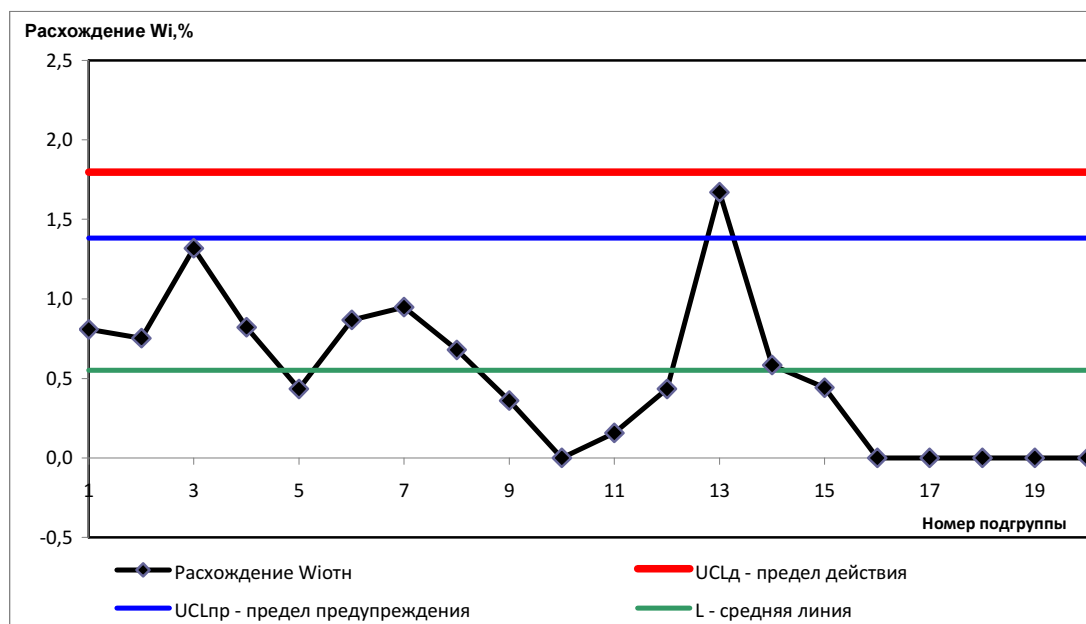


Рис. 1.10.4. Контрольная карта результатов исследований экспериментального образца метанола.

Таблица В. 5.2

1 Характеристика качества: массовая доля 2-пропанола в образце

2 Единица физической величины, mg/L

3 Метод анализа: СТБ ГОСТ Р 51698-2001

4 Период: май - июнь 2009 год

5 Лаборатория: Лаборатория аналитических исследований НИИ ЯП БГУ

Номер подгруппы	Результат определения массовой доли 2-пропанола, mg/L		$W_i, mg / L$	$\frac{X_1 + X_2}{2}, mg / L$	$W_{iотн}$	$W_{iотн}^2$
	X1	X2				
1	6,68	6,65	0,03	6,67	0,4	0,2
2	6,72	6,77	0,05	6,74	0,8	0,6
3	6,64	6,74	0,10	6,69	1,5	2,1
4	6,67	6,71	0,05	6,69	0,7	0,5
5	6,94	6,70	0,23	6,82	3,4	11,6
6	6,79	6,67	0,12	6,73	1,7	3,0
7	6,71	6,76	0,05	6,74	0,8	0,6
8	6,64	6,67	0,03	6,66	0,5	0,2
9	6,77	6,69	0,08	6,73	1,2	1,5
10	6,75	6,74	0,01	6,74	0,2	0,0
11	6,82	6,65	0,16	6,74	2,4	5,9
12	6,71	6,95	0,24	6,83	3,6	12,9
13	6,80	6,85	0,05	6,83	0,7	0,4
14	6,97	6,90	0,07	6,93	1,1	1,1
15	6,73	6,80	0,07	6,77	1,0	1,0
16			0,00	0,00	0,0	0,0
17			0,00	0,00	0,0	0,0
18			0,00	0,00	0,0	0,0
19			0,00	0,00	0,0	0,0
20			0,00	0,00	0,0	0,0
Сумма					19,9	41,73

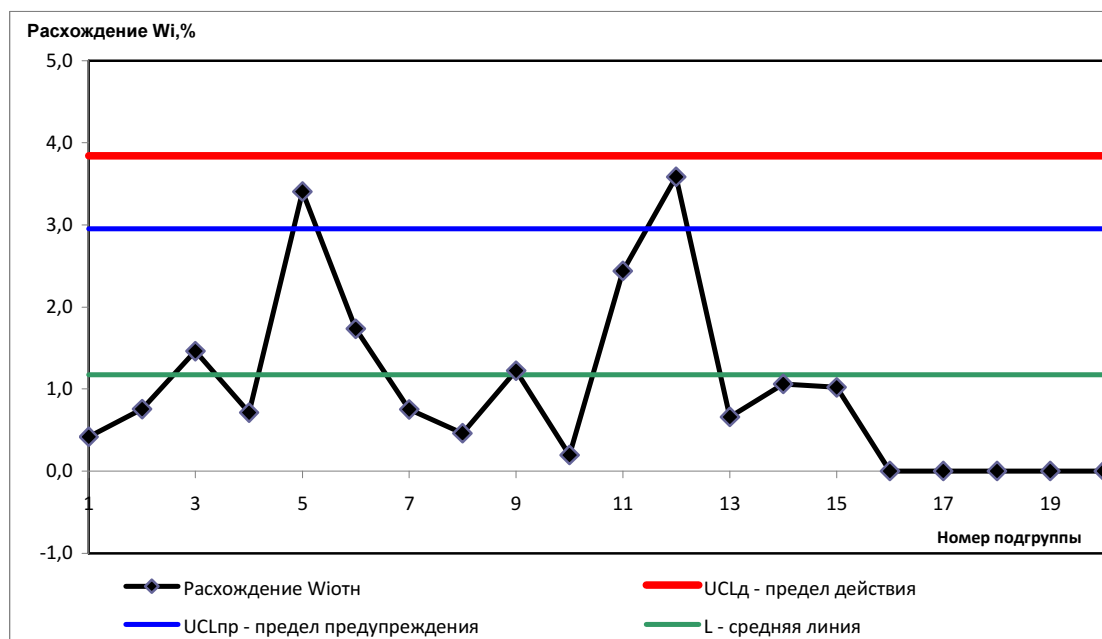


Рис. 1.10.5. Контрольная карта результатов исследований экспериментального образца 2-пропанола.

Таблица В. 6.2

1 Характеристика качества: массовая доля 1-пропанола в образце

2 Единица физической величины, mg/L

3 Метод анализа: СТБ ГОСТ Р 51698-2001

4 Период: май - июнь 2009 год

5 Лаборатория: Лаборатория аналитических исследований НИИ ЯП БГУ

Номер подгруппы	Результат определения массовой доли 1-пропанола, mg/L		$W_i, mg / L$	$\frac{X_1 + X_2}{2}, mg / L$	$W_{iотн}$	$W_{iотн}^2$
	X1	X2				
1	5,28	4,99	0,29	5,14	5,7	32,1
2	4,93	5,34	0,42	5,13	8,1	65,3
3	5,29	5,37	0,09	5,33	1,6	2,6
4	5,19	5,24	0,05	5,21	0,9	0,9
5	5,23	5,37	0,14	5,30	2,6	6,7
6	5,08	5,15	0,06	5,11	1,2	1,5
7	5,63	5,27	0,36	5,45	6,7	44,4
8	5,04	5,37	0,32	5,20	6,2	38,5
9	5,17	5,19	0,02	5,18	0,4	0,2
10	5,25	5,12	0,13	5,18	2,5	6,5
11	5,49	5,20	0,29	5,34	5,5	30,1
12	5,07	5,25	0,18	5,16	3,5	11,9
13	5,20	5,32	0,12	5,26	2,3	5,2
14	5,01	5,36	0,35	5,19	6,8	46,2
15	5,18	5,09	0,09	5,14	1,7	2,8
16			0,00	0,00	0,0	0,0
17			0,00	0,00	0,0	0,0
18			0,00	0,00	0,0	0,0
19			0,00	0,00	0,0	0,0
20			0,00	0,00	0,0	0,0
Сумма					55,6	294,96

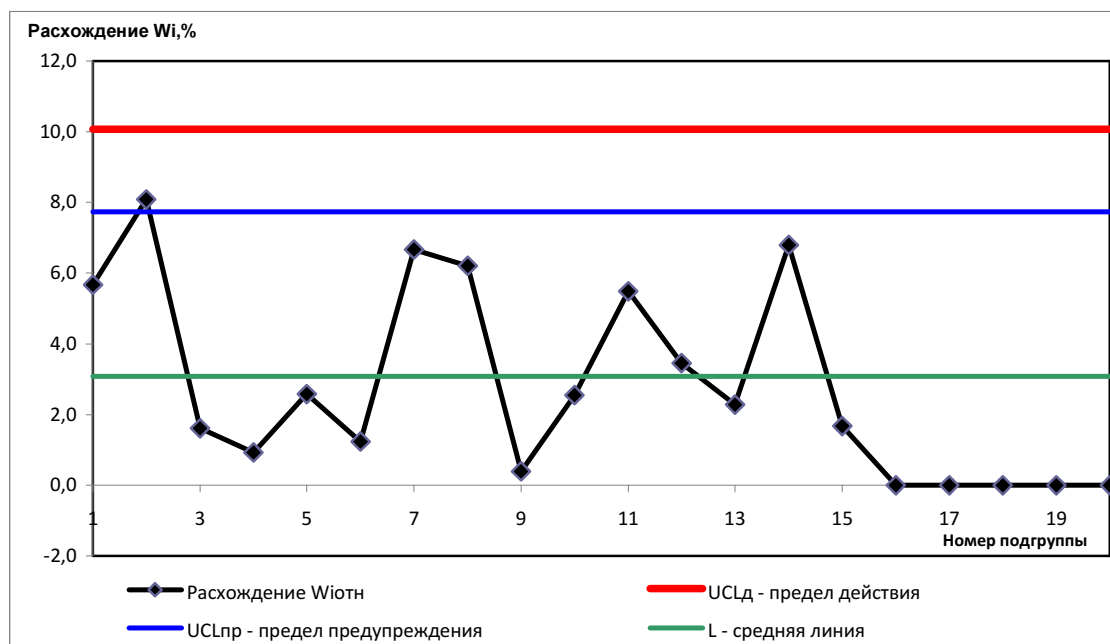


Рис. 1.10.6. Контрольная карта результатов исследований экспериментального образца 1-пропанола.

Таблица В. 7.2

1 Характеристика качества: массовая доля 2-метил-1-пропанола в образце

2 Единица физической величины, mg/L

3 Метод анализа: СТБ ГОСТ Р 51698-2001

4 Период: май - июнь 2009 год

5 Лаборатория: Лаборатория аналитических исследований НИИ ЯП БГУ

Номер подгруппы	Результат определения массовой доли 2-метил-1-пропанола, mg/L		$W_i, mg / L$	$\frac{X_1 + X_2}{2}, mg / L$	$W_{iотн}$	$W_{iотн}^2$
	X1	X2				
1	5,02	5,00	0,02	5,01	0,4	0,2
2	4,88	4,93	0,05	4,91	1,0	1,0
3	5,06	5,17	0,11	5,11	2,1	4,6
4	5,03	5,09	0,06	5,06	1,3	1,6
5	4,87	5,05	0,18	4,96	3,7	13,7
6	4,89	4,96	0,07	4,92	1,5	2,2
7	5,03	5,02	0,00	5,03	0,1	0,0
8	5,09	5,19	0,10	5,14	1,9	3,8
9	5,15	5,23	0,08	5,19	1,6	2,5
10	5,10	4,99	0,11	5,04	2,2	4,8
11	4,90	4,86	0,04	4,88	0,8	0,6
12	5,11	5,18	0,07	5,14	1,4	1,9
13	4,91	5,07	0,17	4,99	3,3	11,2
14	5,10	5,02	0,08	5,06	1,5	2,3
15	5,06	5,04	0,02	5,05	0,4	0,2
16			0,00	0,00	0,0	0,0
17			0,00	0,00	0,0	0,0
18			0,00	0,00	0,0	0,0
19			0,00	0,00	0,0	0,0
20			0,00	0,00	0,0	0,0
Сумма					23,2	50,44

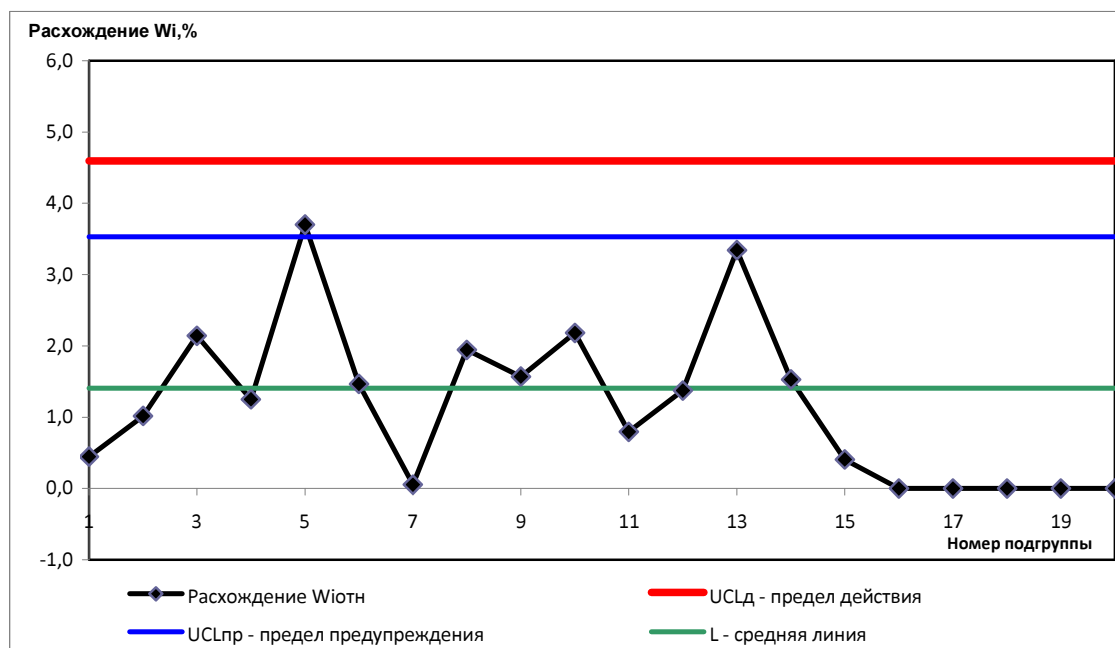


Рис. 1.10.7. Контрольная карта результатов исследований экспериментального образца 2-метил-1-пропанола.

Таблица В. 8.2

1 Характеристика качества: массовая доля 1-бутанола в образце

2 Единица физической величины, mg/L

3 Метод анализа: СТБ ГОСТ Р 51698-2001

4 Период: май - июнь 2009 год

5 Лаборатория: Лаборатория аналитических исследований НИИ ЯП БГУ

Номер подгруппы	Результат определения массовой доли 1-бутанола, mg/L		$W_i, mg / L$	$\frac{X_1 + X_2}{2}, mg / L$	$W_{iотн}$	$W_{iотн}^2$
	X1	X2				
1	4,99	4,84	0,15	4,91	3,0	9,1
2	4,95	5,06	0,12	5,01	2,3	5,4
3	5,04	5,21	0,17	5,13	3,3	11,0
4	5,03	4,85	0,17	4,94	3,5	12,2
5	5,20	5,04	0,16	5,12	3,2	10,0
6	4,90	5,05	0,15	4,97	3,0	8,9
7	5,22	5,06	0,16	5,14	3,2	10,2
8	5,37	5,15	0,22	5,26	4,2	17,7
9	5,08	5,25	0,17	5,17	3,3	10,8
10	5,05	5,06	0,01	5,06	0,2	0,1
11	5,10	5,14	0,05	5,12	0,9	0,9
12	4,98	5,04	0,06	5,01	1,1	1,2
13	5,03	5,06	0,03	5,05	0,7	0,5
14	5,13	5,10	0,02	5,11	0,5	0,2
15	4,97	4,87	0,11	4,92	2,2	4,7
16			0,00	0,00	0,0	0,0
17			0,00	0,00	0,0	0,0
18			0,00	0,00	0,0	0,0
19			0,00	0,00	0,0	0,0
20			0,00	0,00	0,0	0,0
Сумма					34,6	102,84

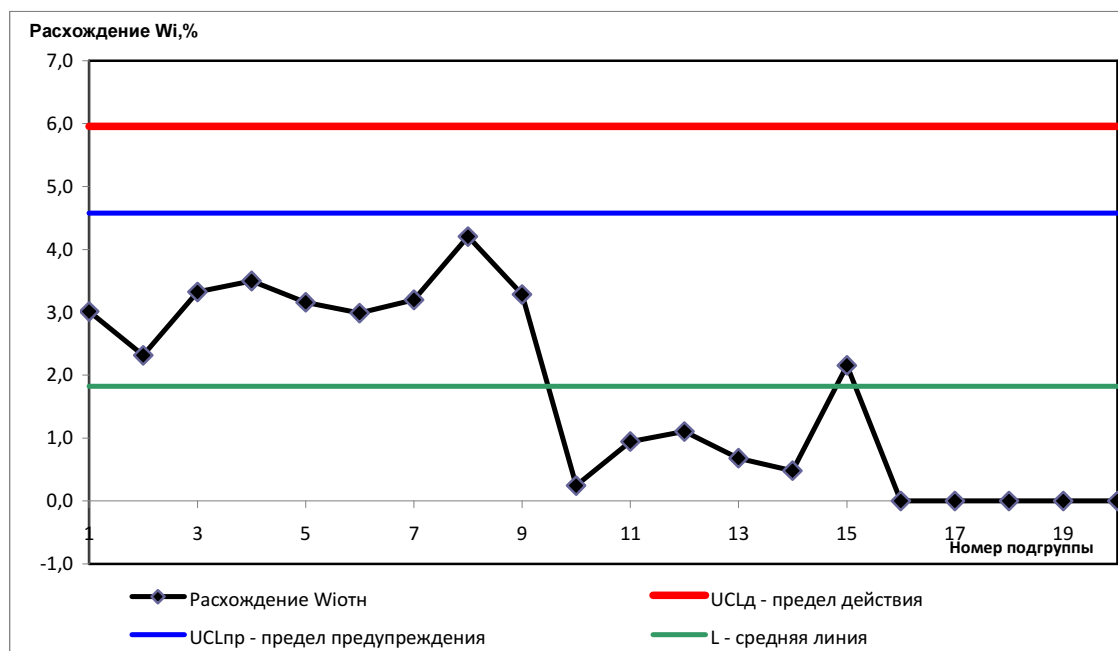


Рис. 1.10.8. Контрольная карта результатов исследований экспериментального образца 1-бутанола.

Таблица В. 9.2

1 Характеристика качества: массовая доля 3-метил-1-бутанола в образце

2 Единица физической величины, mg/L

3 Метод анализа: СТБ ГОСТ Р 51698-2001

4 Период: май - июнь 2009 год

5 Лаборатория: Лаборатория аналитических исследований НИИ ЯП БГУ

Номер подгруппы	Результат определения массовой доли 3-метил-1-бутанола, mg/L		$W_i, mg / L$	$\frac{X_1 + X_2}{2}, mg / L$	$W_{iотн}$	$W_{iотн}^2$
	X1	X2				
1	5,12	4,68	0,43	4,90	8,9	78,6
2	5,15	5,65	0,51	5,40	9,4	87,8
3	5,09	5,32	0,23	5,20	4,3	18,8
4	5,32	5,12	0,20	5,22	3,8	14,6
5	5,17	5,01	0,16	5,09	3,1	9,9
6	4,98	4,91	0,07	4,94	1,5	2,2
7	5,06	5,34	0,28	5,20	5,5	29,8
8	5,33	5,32	0,01	5,33	0,1	0,0
9	5,48	5,00	0,49	5,24	9,3	86,9
10	5,08	5,11	0,03	5,10	0,6	0,4
11	5,37	5,23	0,15	5,30	2,7	7,5
12	4,98	5,48	0,50	5,23	9,6	91,5
13	5,05	5,06	0,01	5,05	0,1	0,0
14	5,07	5,29	0,22	5,18	4,3	18,1
15	5,03	5,23	0,20	5,13	3,9	15,5
16			0,00	0,00	0,0	0,0
17			0,00	0,00	0,0	0,0
18			0,00	0,00	0,0	0,0
19			0,00	0,00	0,0	0,0
20			0,00	0,00	0,0	0,0
Сумма					67,2	461,77

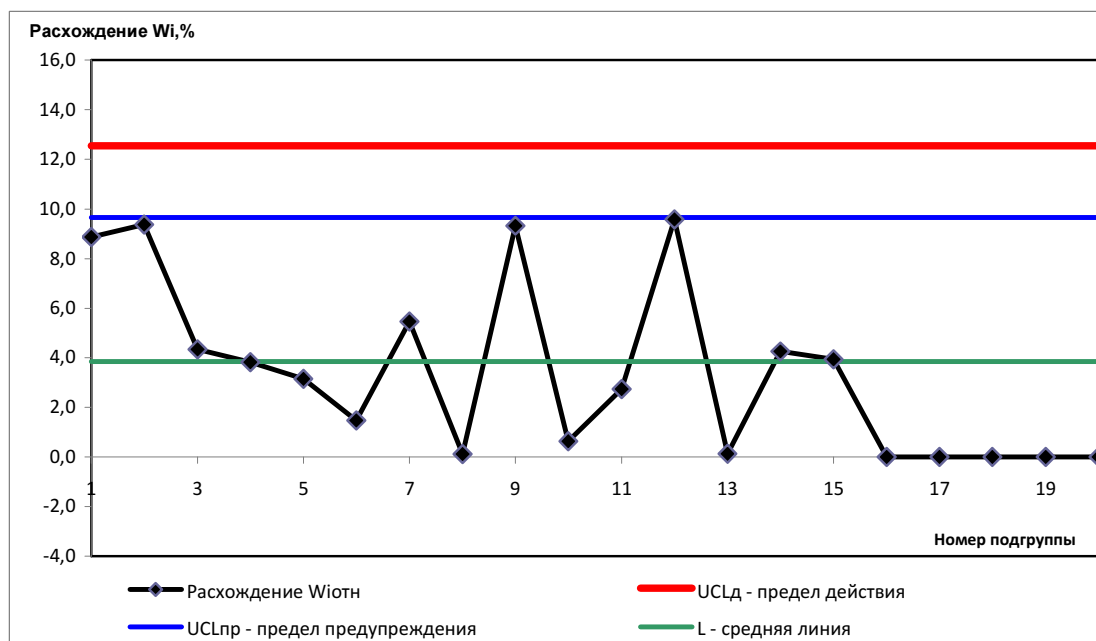


Рис. 1.10.9. Контрольная карта результатов исследований экспериментального образца 3-метил-1-бутанола.

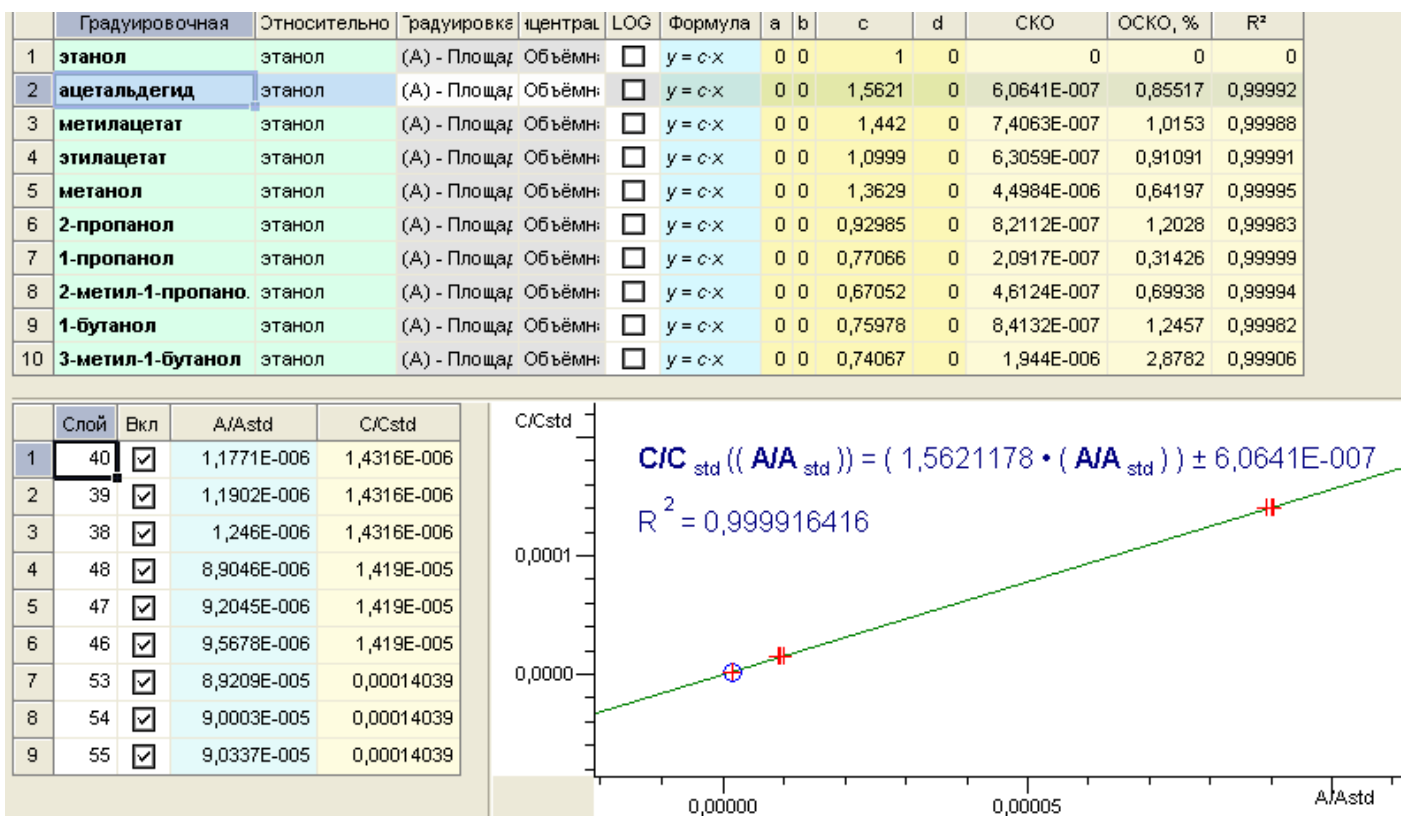


Рис. 1.10.10. Построенные градуировочные характеристики.

Приложение 4. Хроматограммы. Приложение к оценке точности и неопределенности результатов измерений, выполненных в соответствии с методикой выполнения измерений «Определение летучих компонентов в водке и спирте этиловом методом газовой хроматографии»

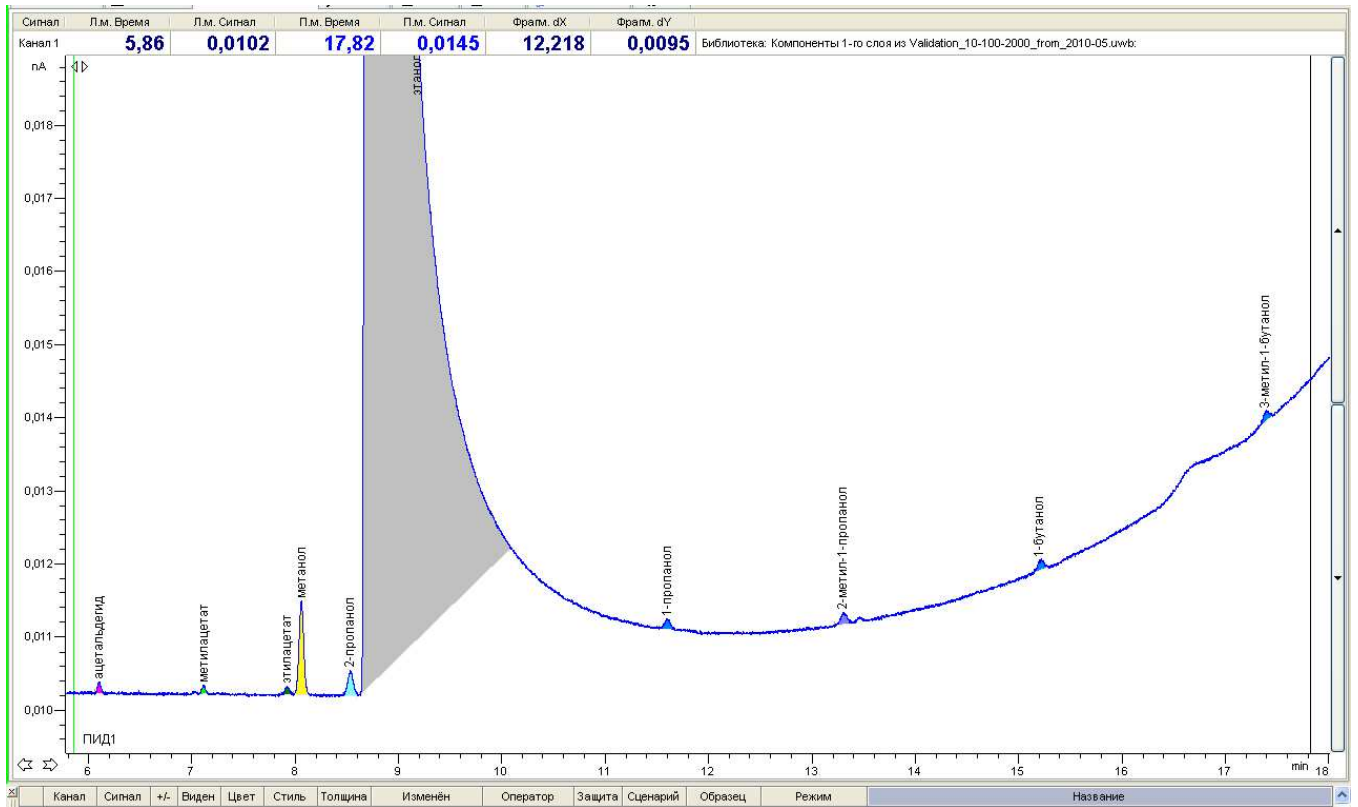


Рис. П4.1. Образец 1 изм. 1 - 0,5 мкл - Серия измерений 1 мг.

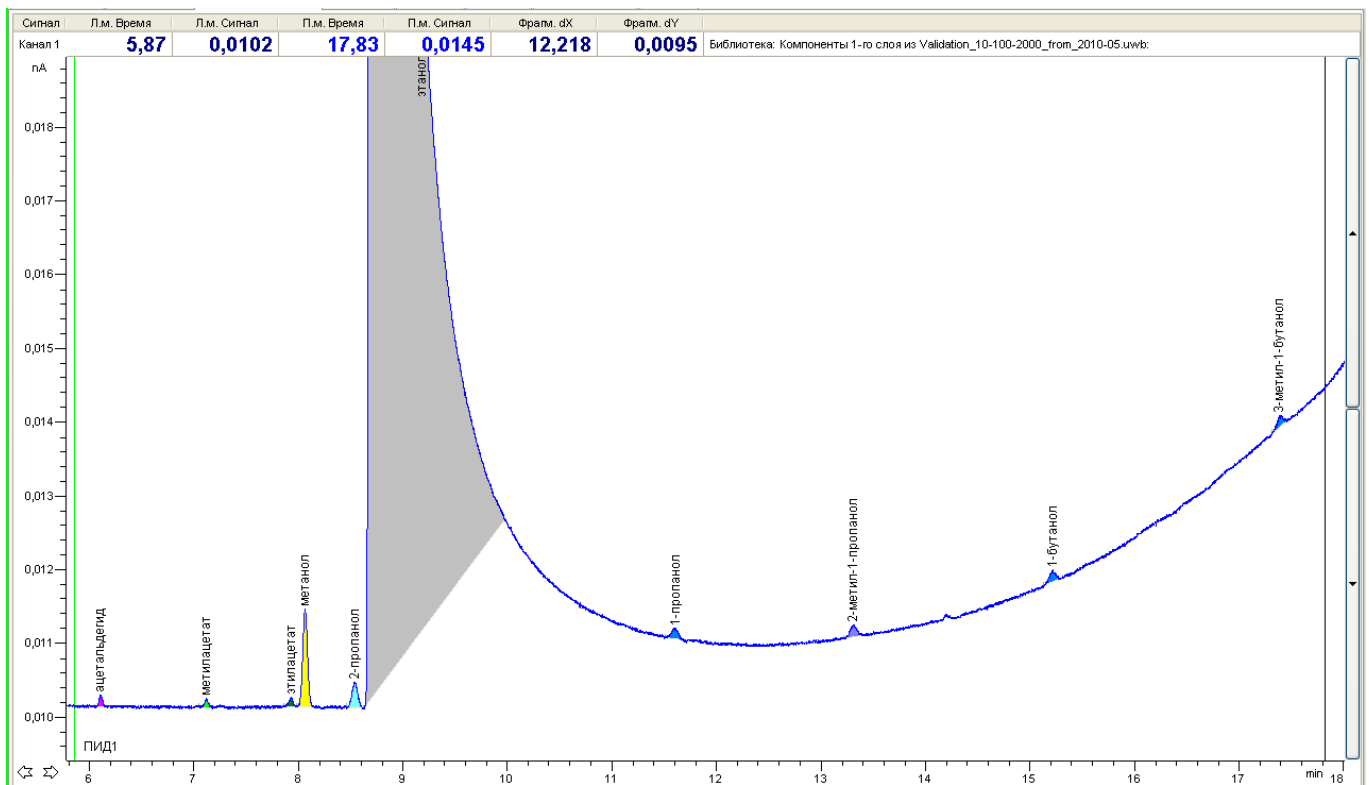
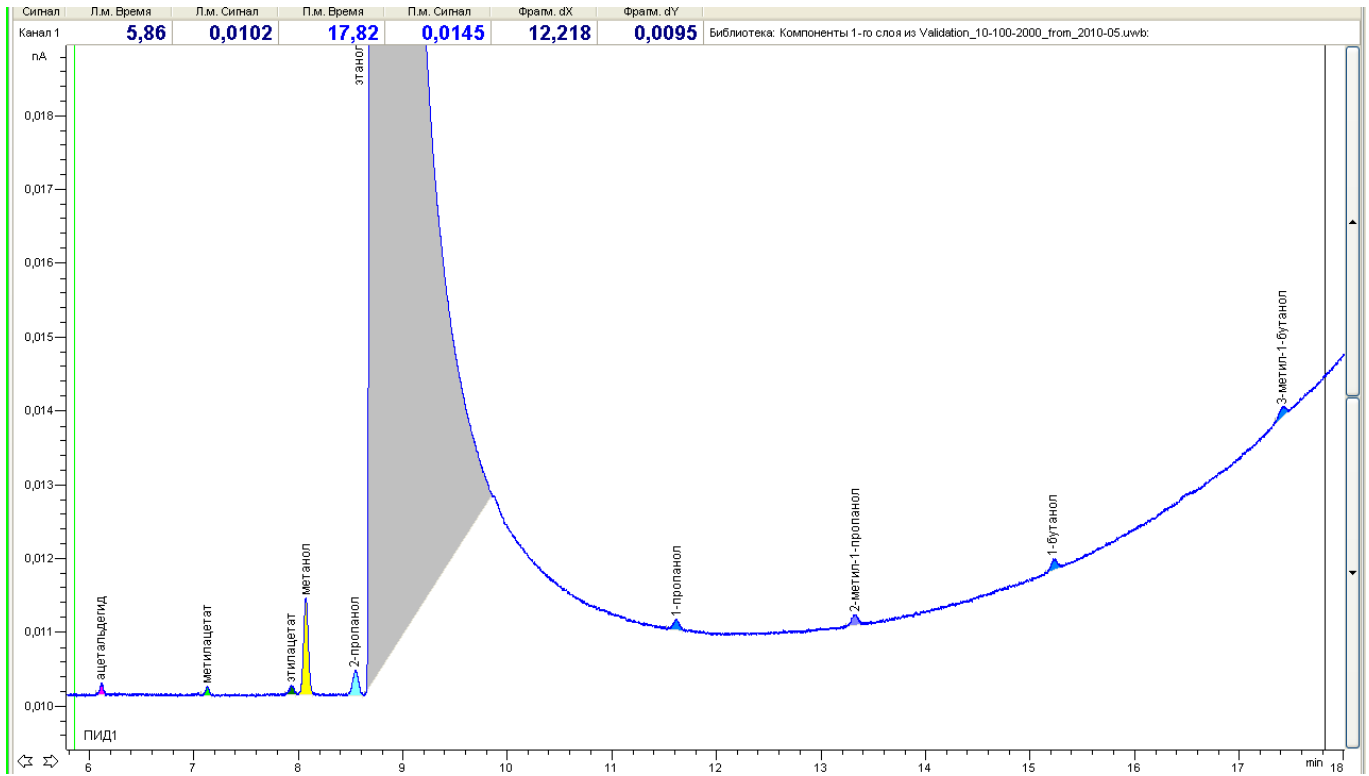
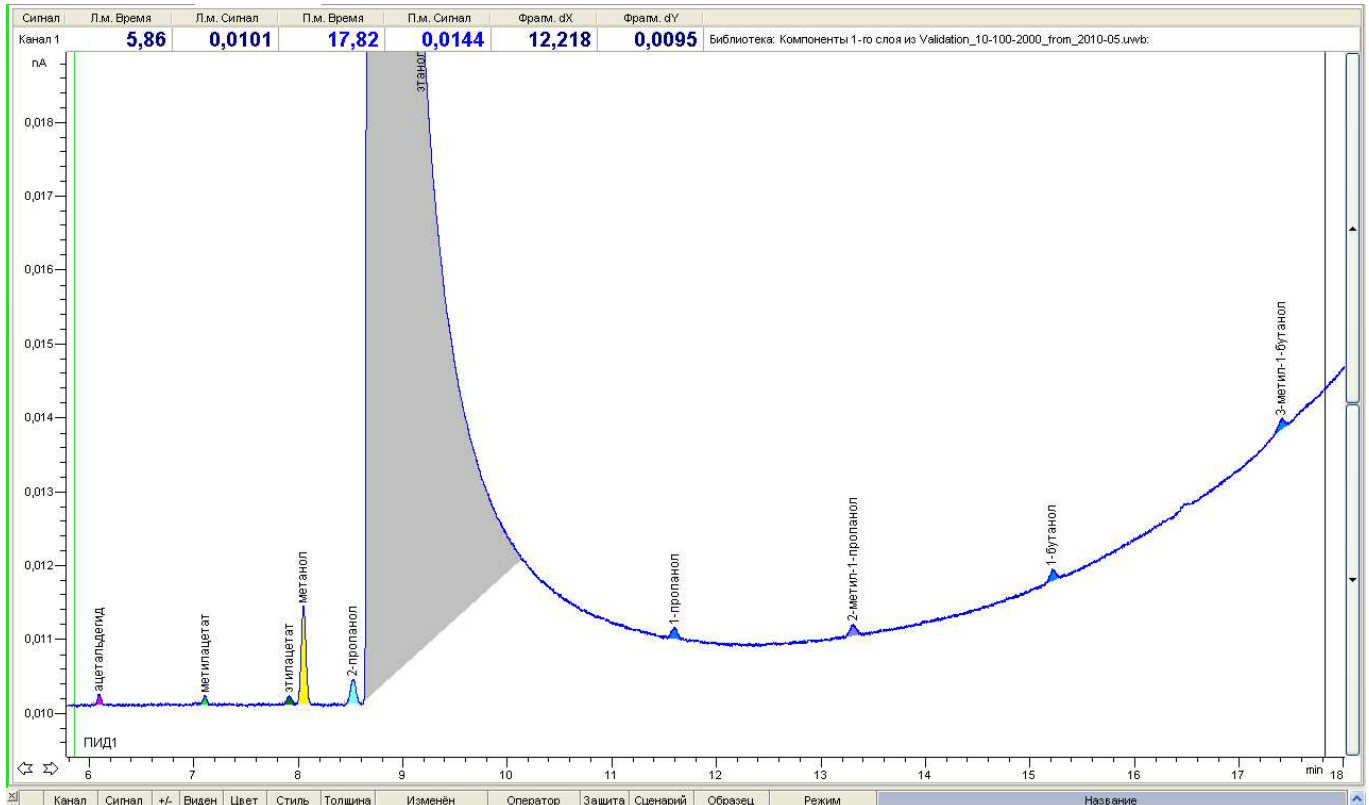


Рис. П4.2. Образец 1 изм. 2 - 0,5 мкл - Серия измерений 1 мг.



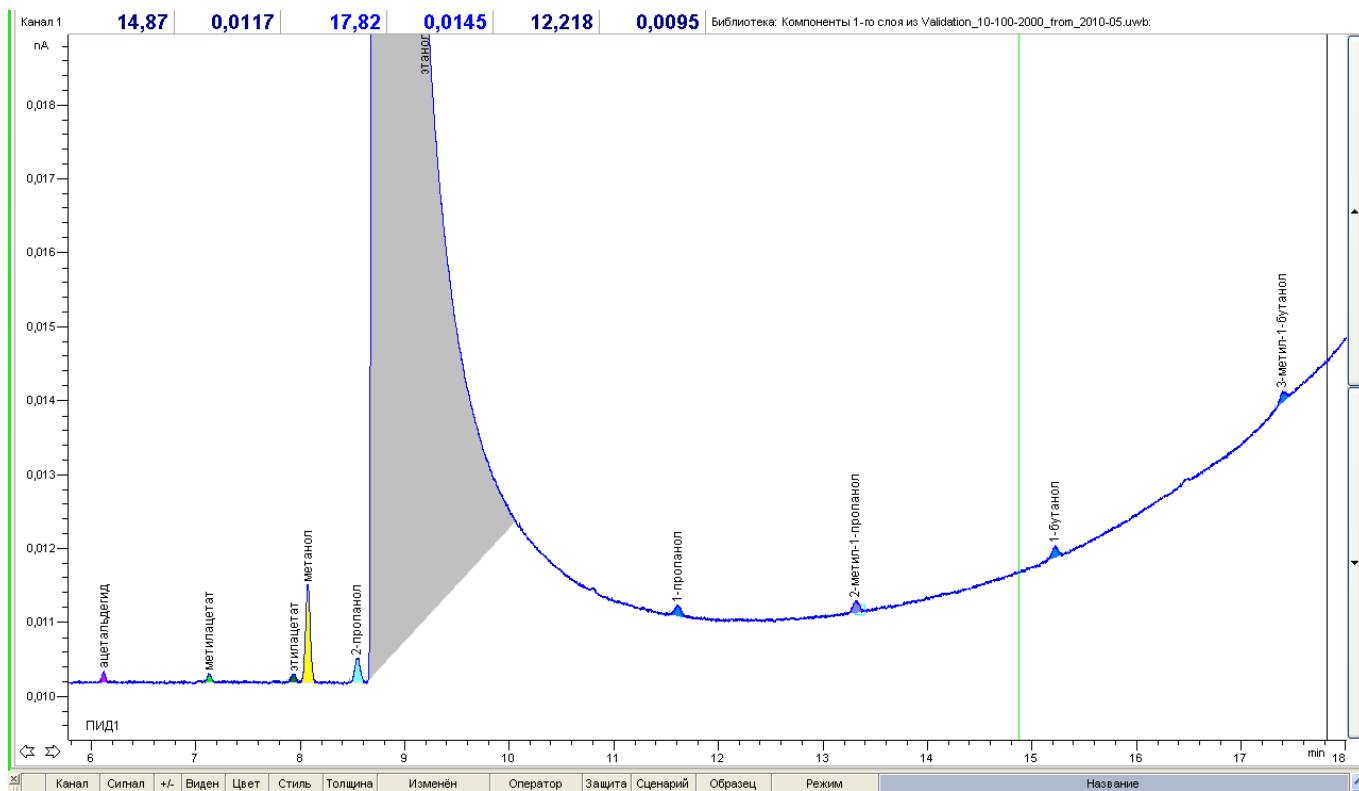


Рис. П4.5. Образец 1 изм. 5 - 0,5 мкл - Серия измерений 1 мг.

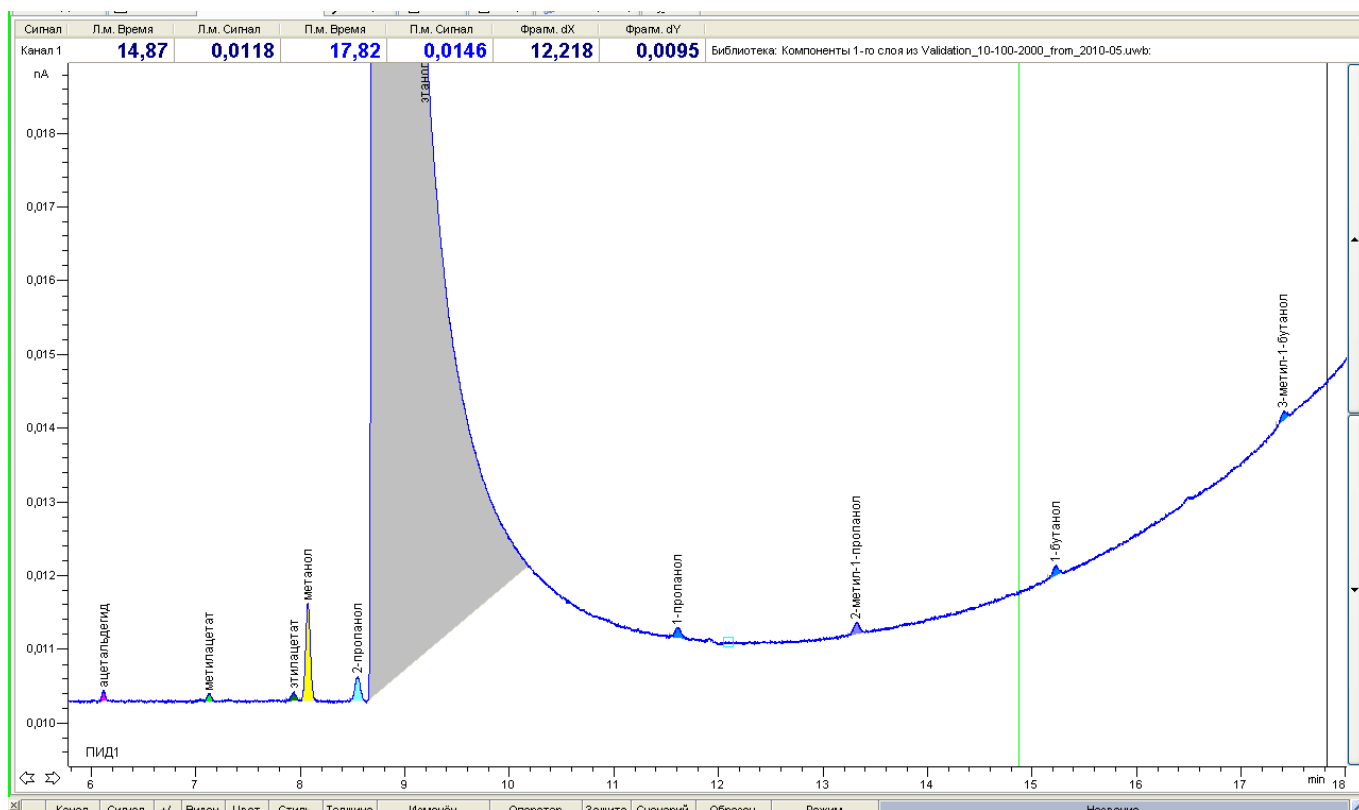


Рис. П4.6. Образец 1 изм. 6 - 0,5 мкл - Серия измерений 1 мг.

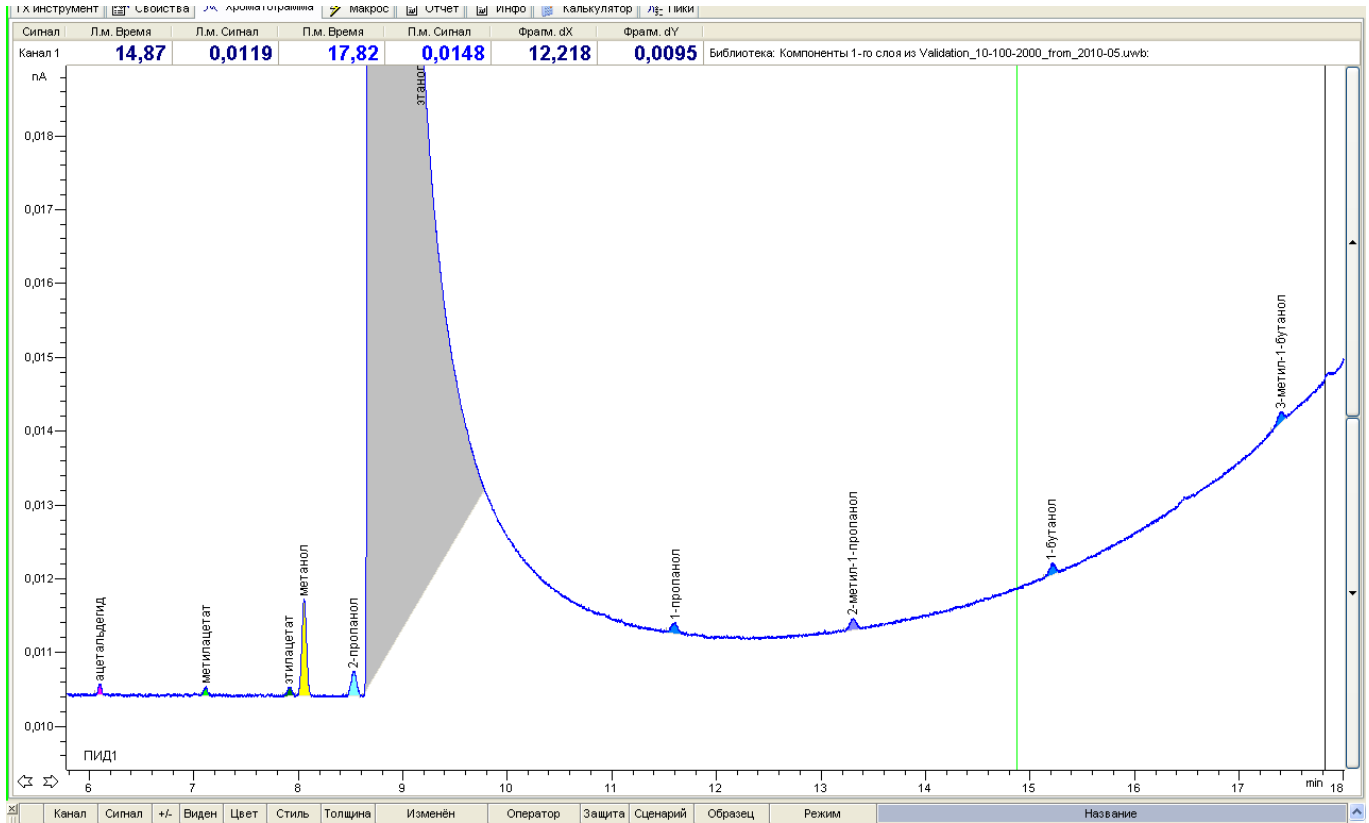


Рис. П4.7. Образец 1 изм. 7 - 0,5 мкл - Серия измерений 1 мг.

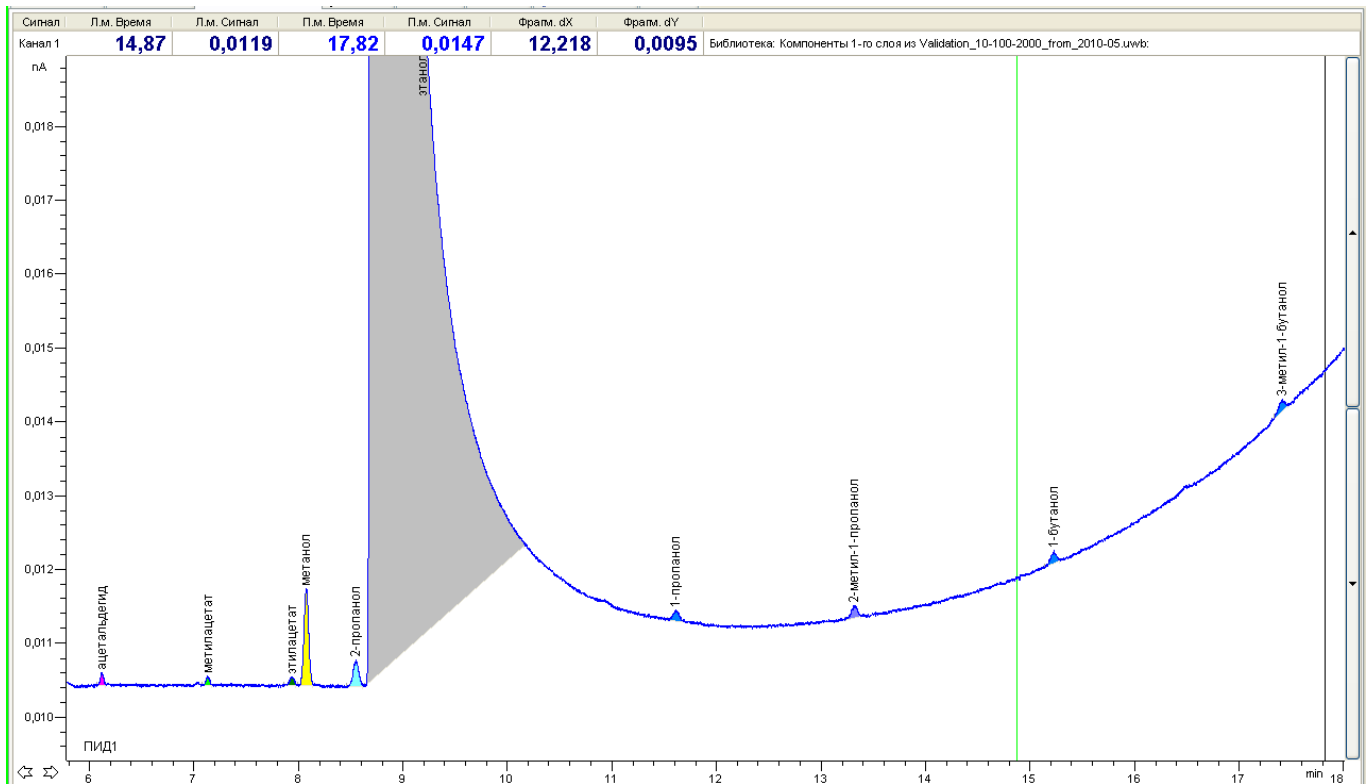


Рис. П4.8. Образец 1 изм. 8 - 0,5 мкл - Серия измерений 1 мг.

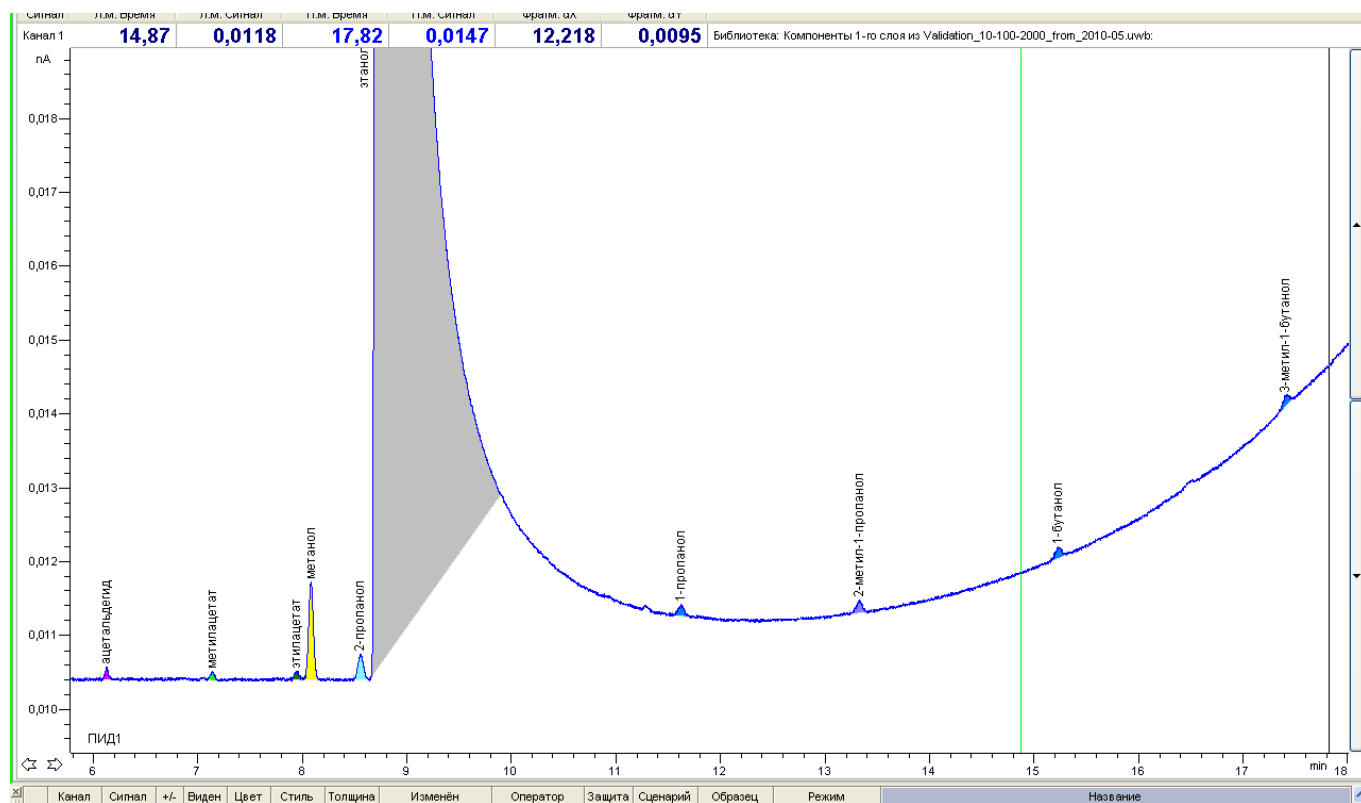


Рис. П4.9. Образец 1 изм. 9 - 0,5 мкл - Серия измерений 1 мг.

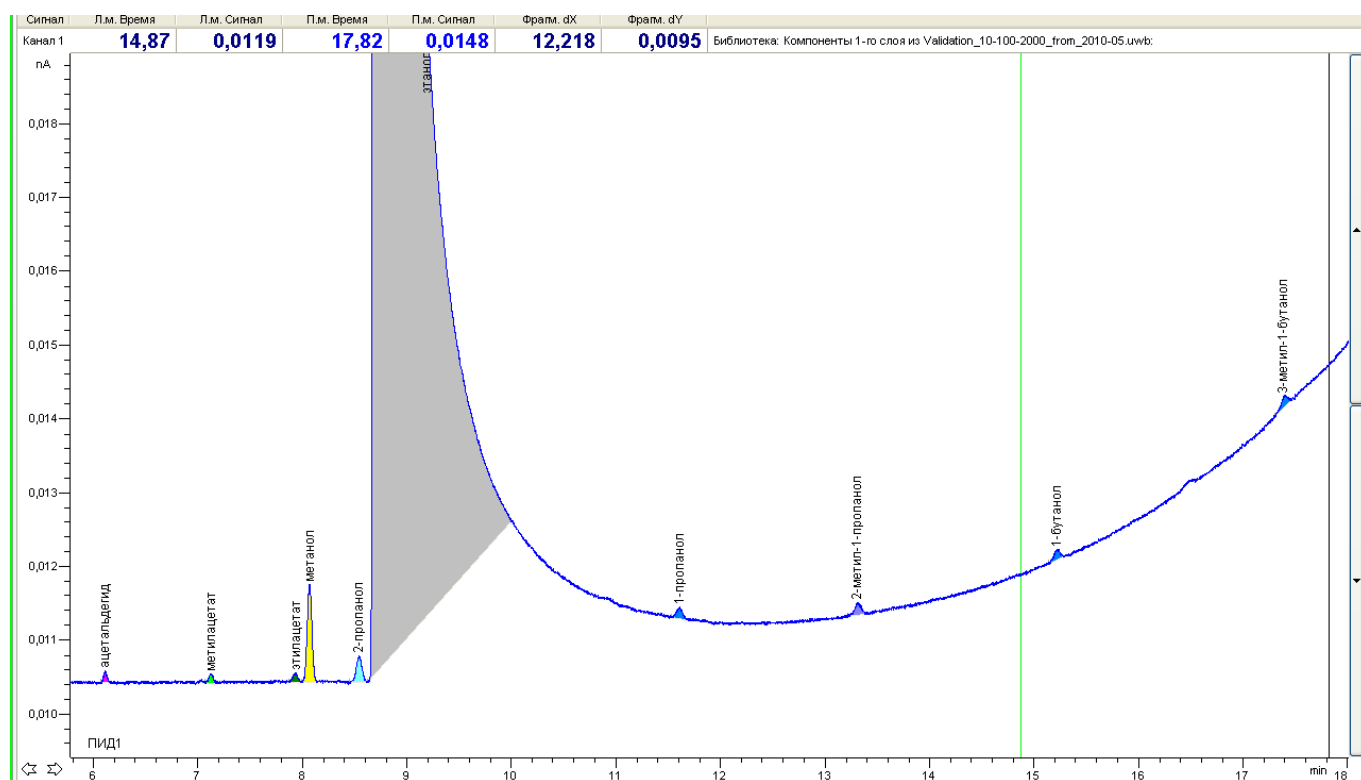


Рис. П4.10. Образец 1 изм. 10 - 0,5 мкл - Серия измерений 1 мг.

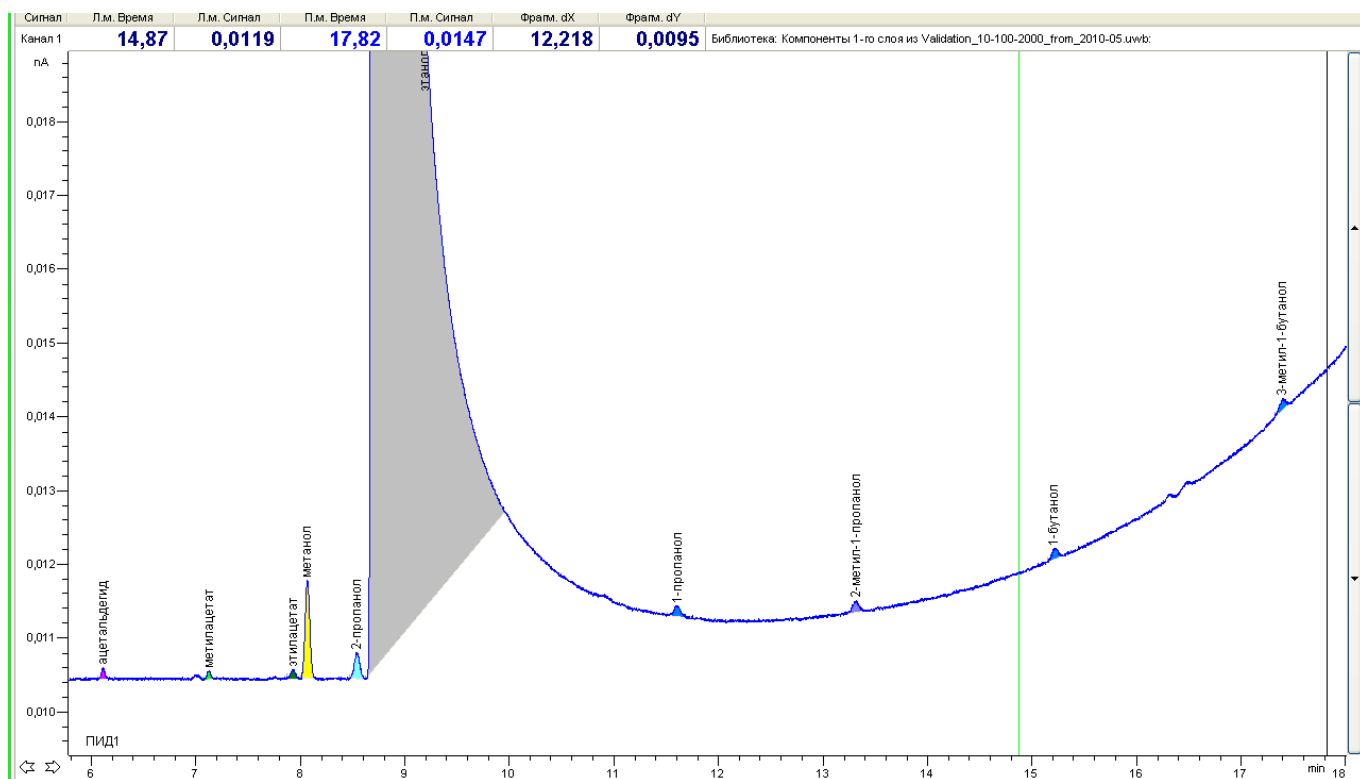


Рис. П4.11. Образец 1 изм. 11 - 0,5 мкл - Серия измерений 1 мг.

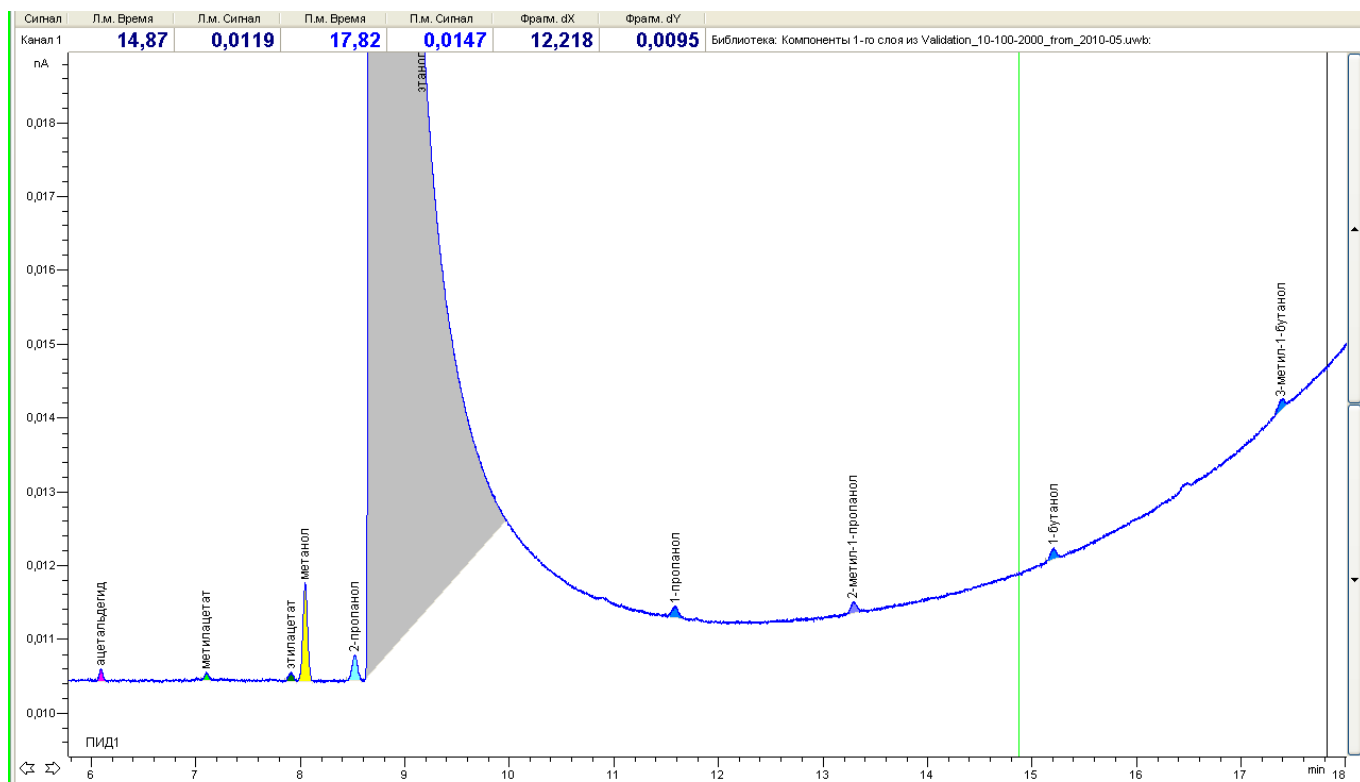


Рис. П4.12. Образец 1 изм. 12 - 0,5 мкл - Серия измерений 1 мг.

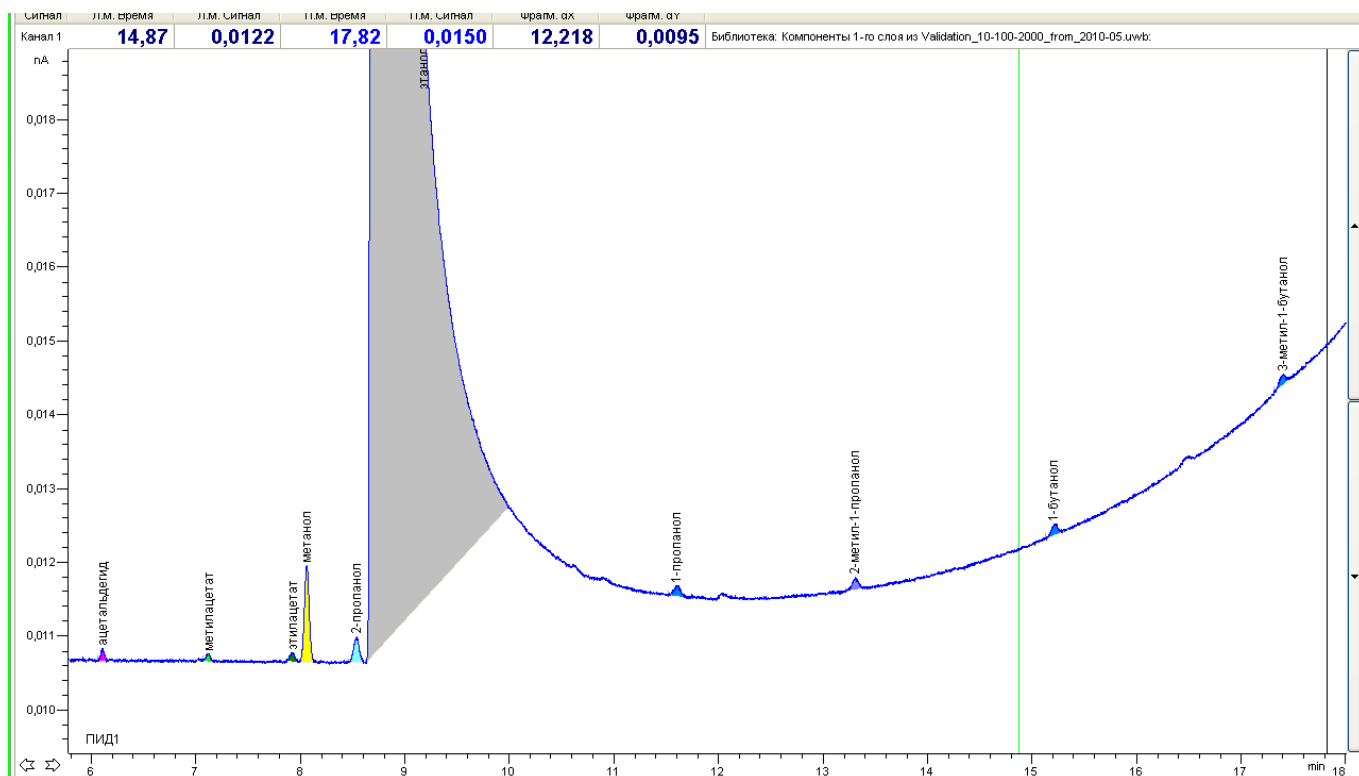


Рис. П4.13. Образец 1 изм. 13 - 0,5 мкл - Серия измерений 1 мг.

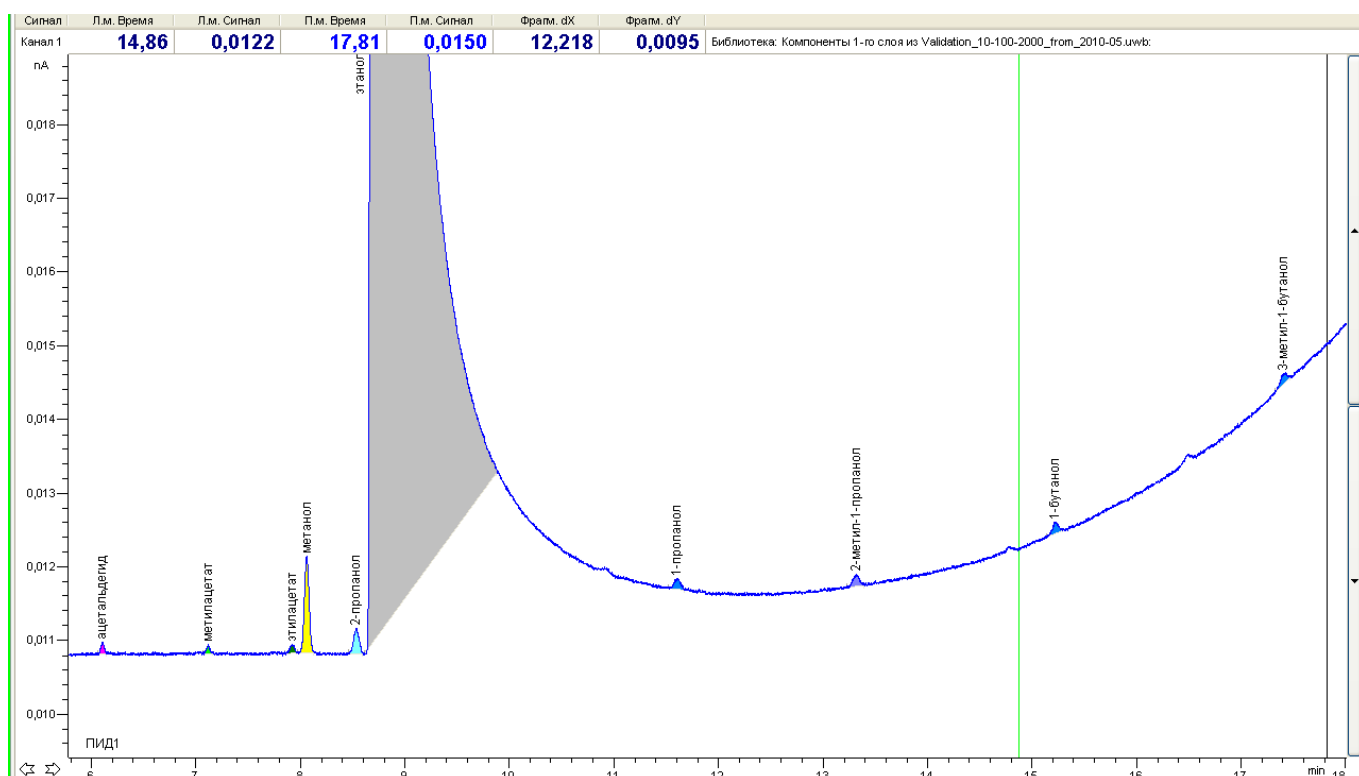


Рис. П4.14. Образец 1 изм. 14 - 0,5 мкл - Серия измерений 1 мг.

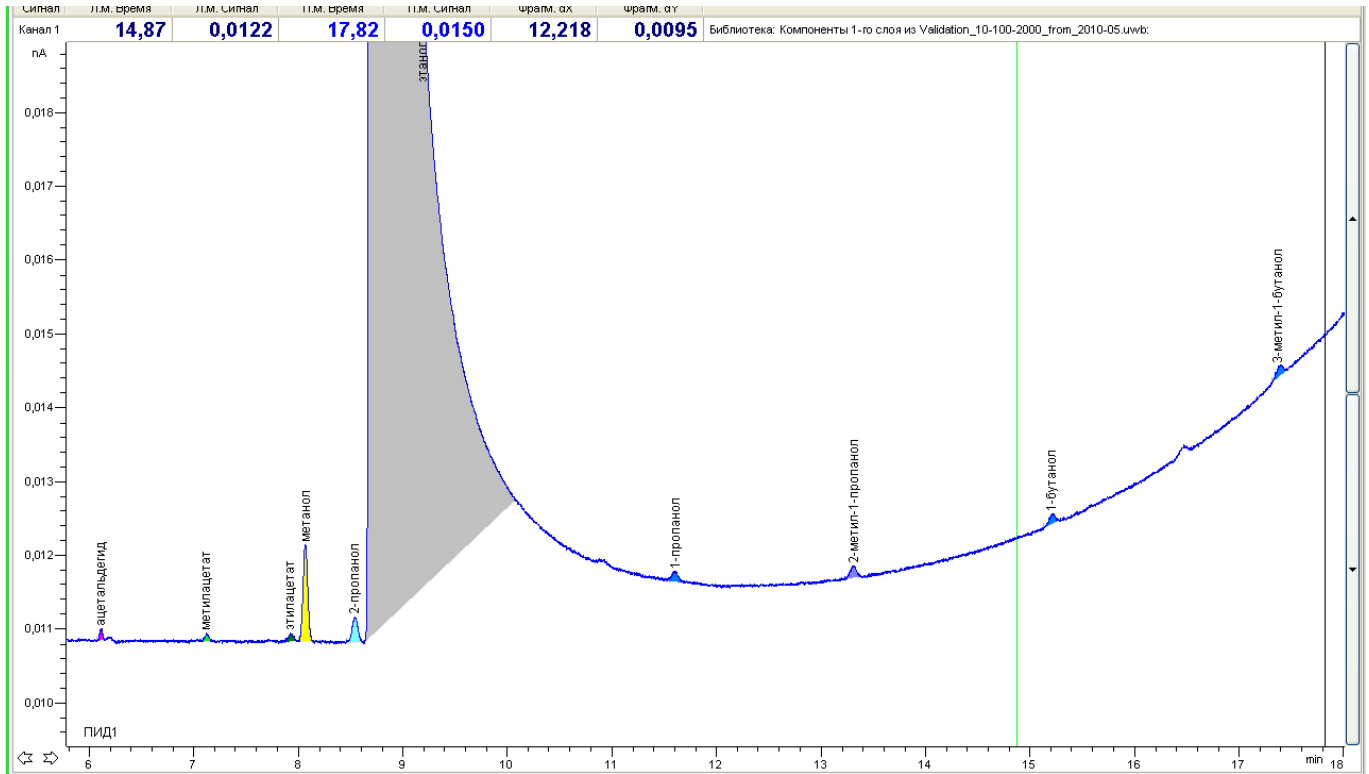


Рис. П4.15. Образец 1 изм. 15 - 0,5 мкл - Серия измерений 1 мг.

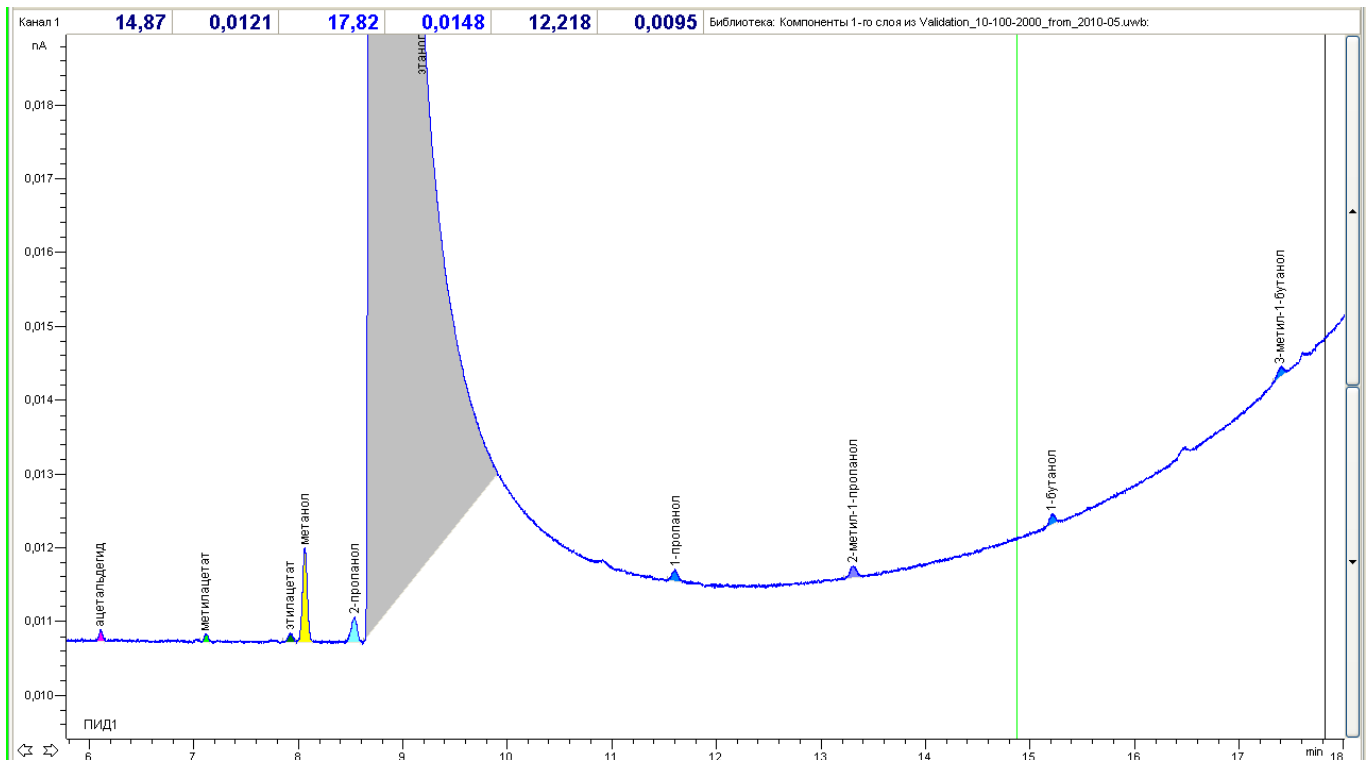


Рис. П4.16. Образец 1 изм. 16 - 0,5 мкл - Серия измерений 1 мг.

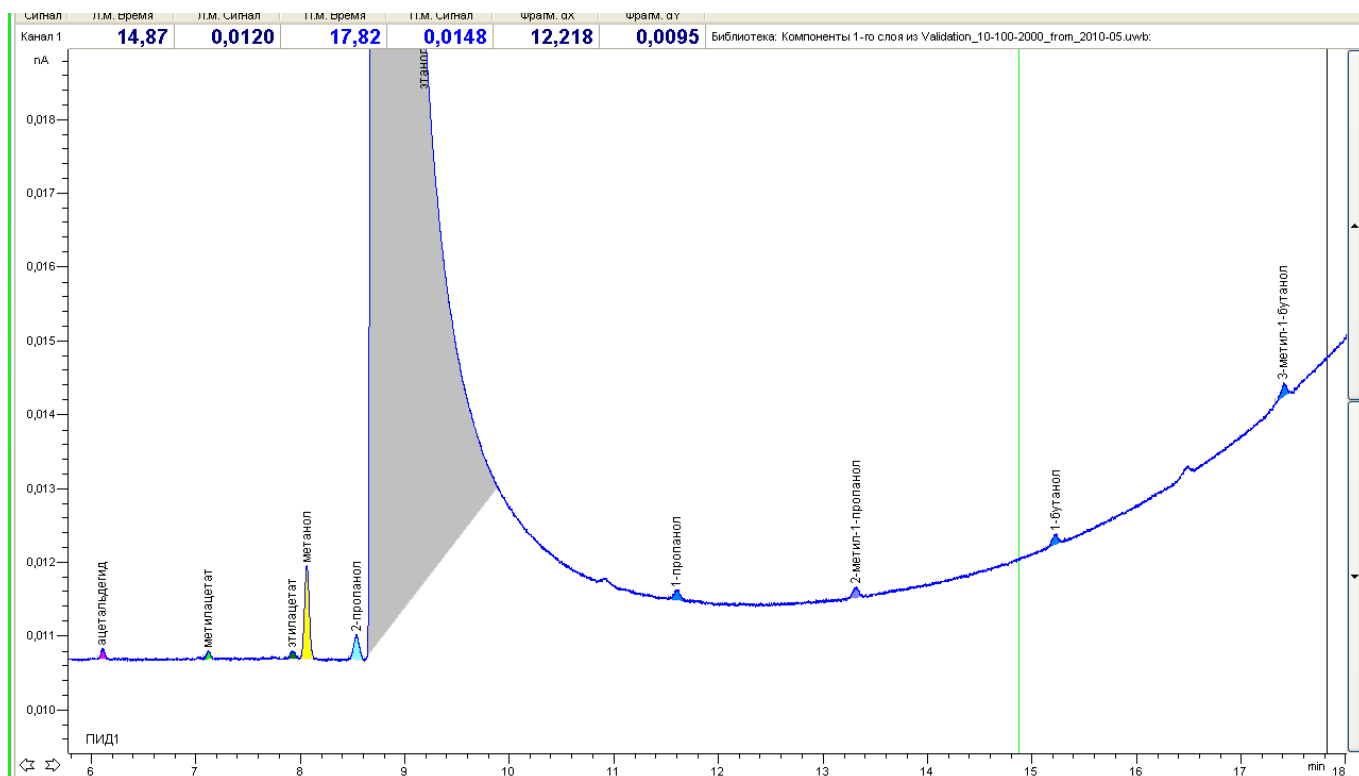


Рис. П4.17. Образец 1 изм. 17 - 0,5 мкл - Серия измерений 1 мг.

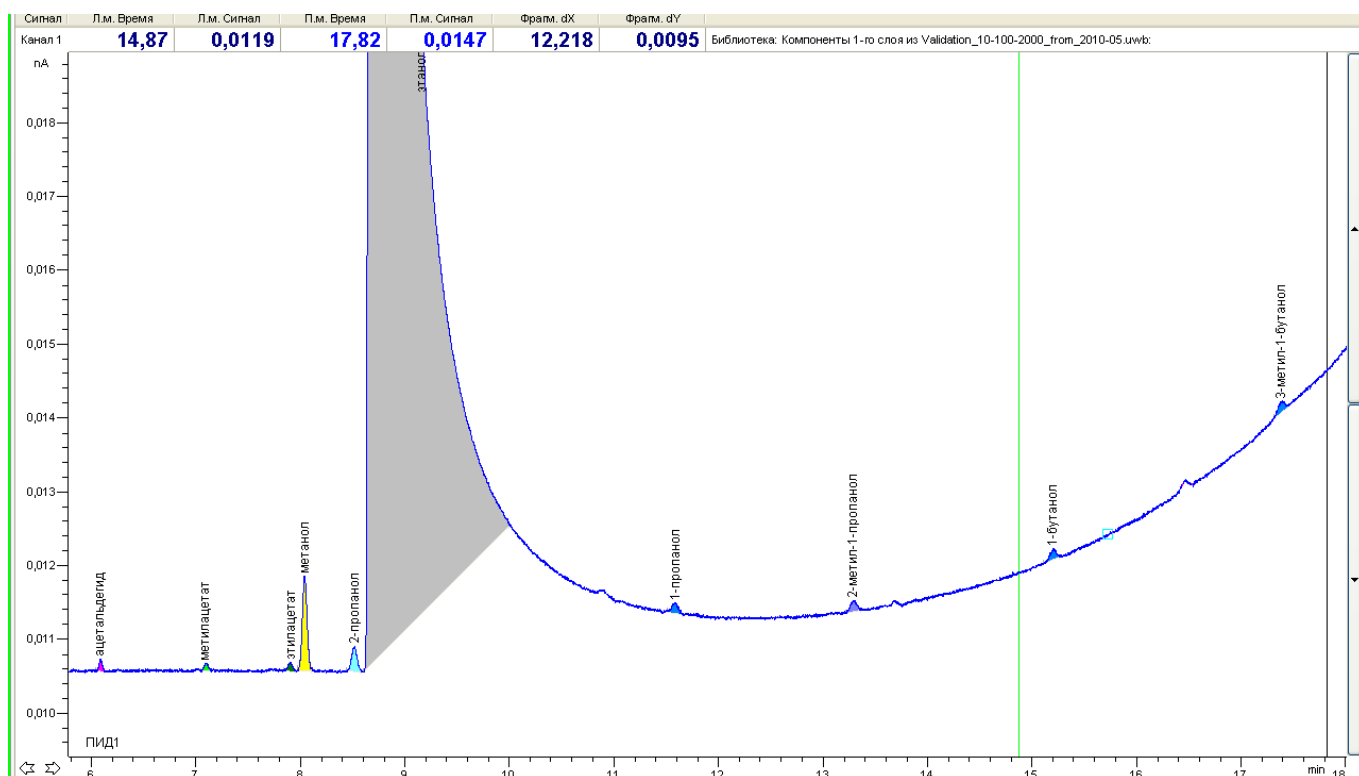


Рис. П4.18. Образец 1 изм. 18 - 0,5 мкл - Серия измерений 1 мг.

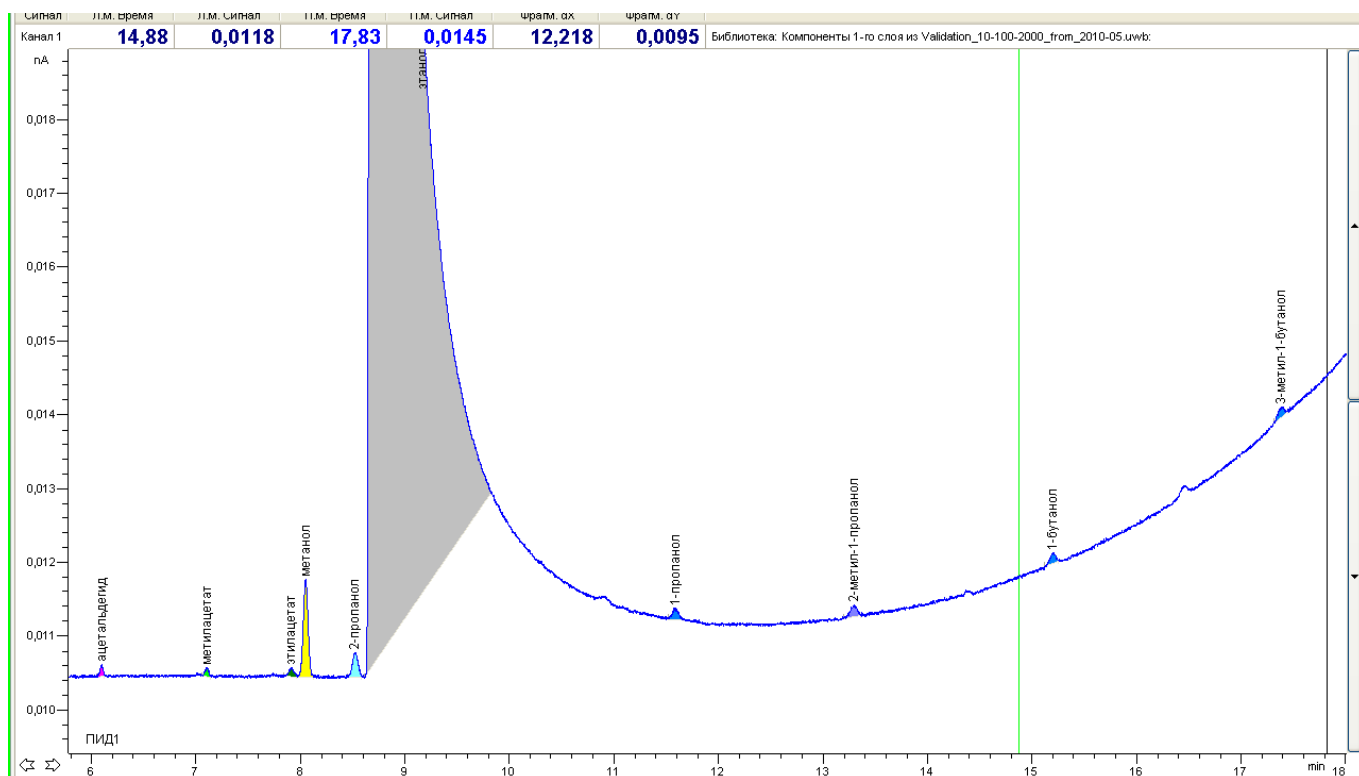


Рис. П4.19. Образец 1 изм. 19 - 0,5 мкл - Серия измерений 1 мг.

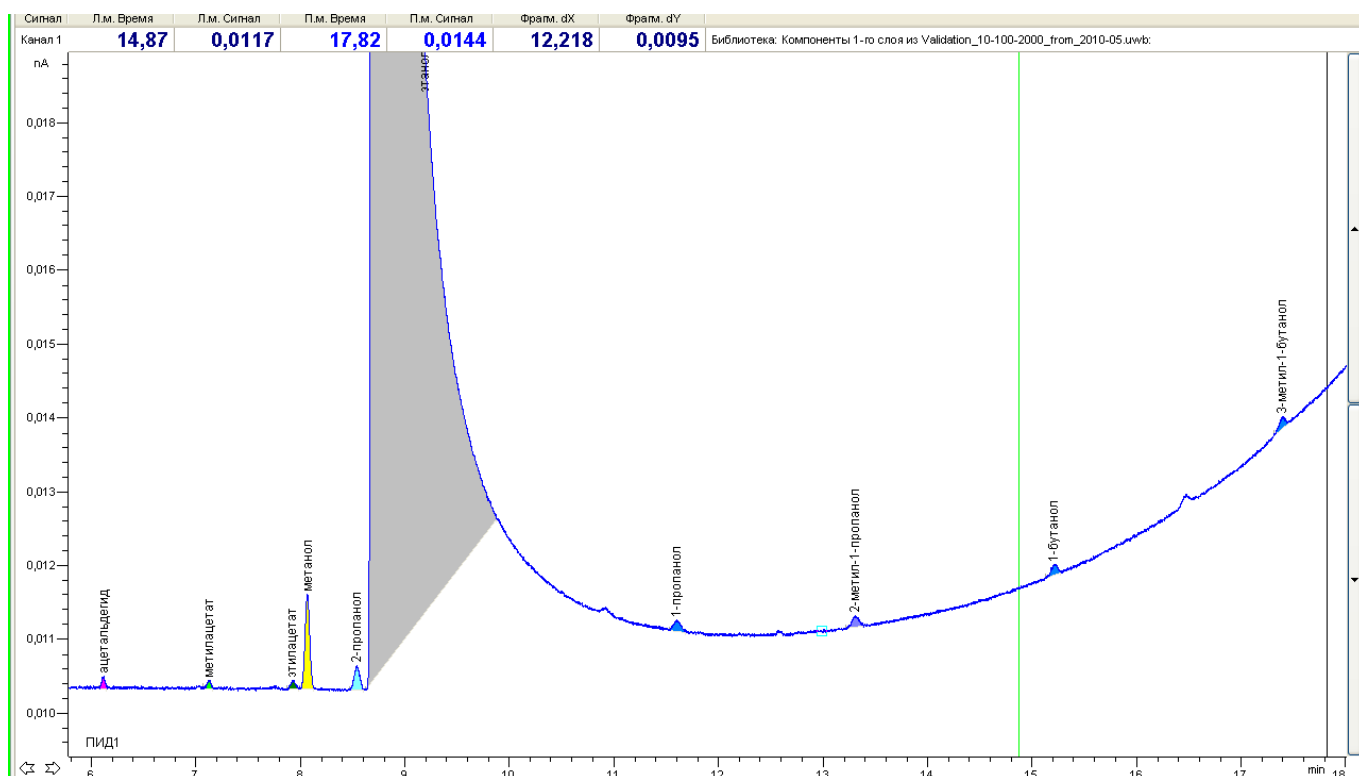


Рис. П4.20. Образец 1 изм. 20 - 0,5 мкл - Серия измерений 1 мг.

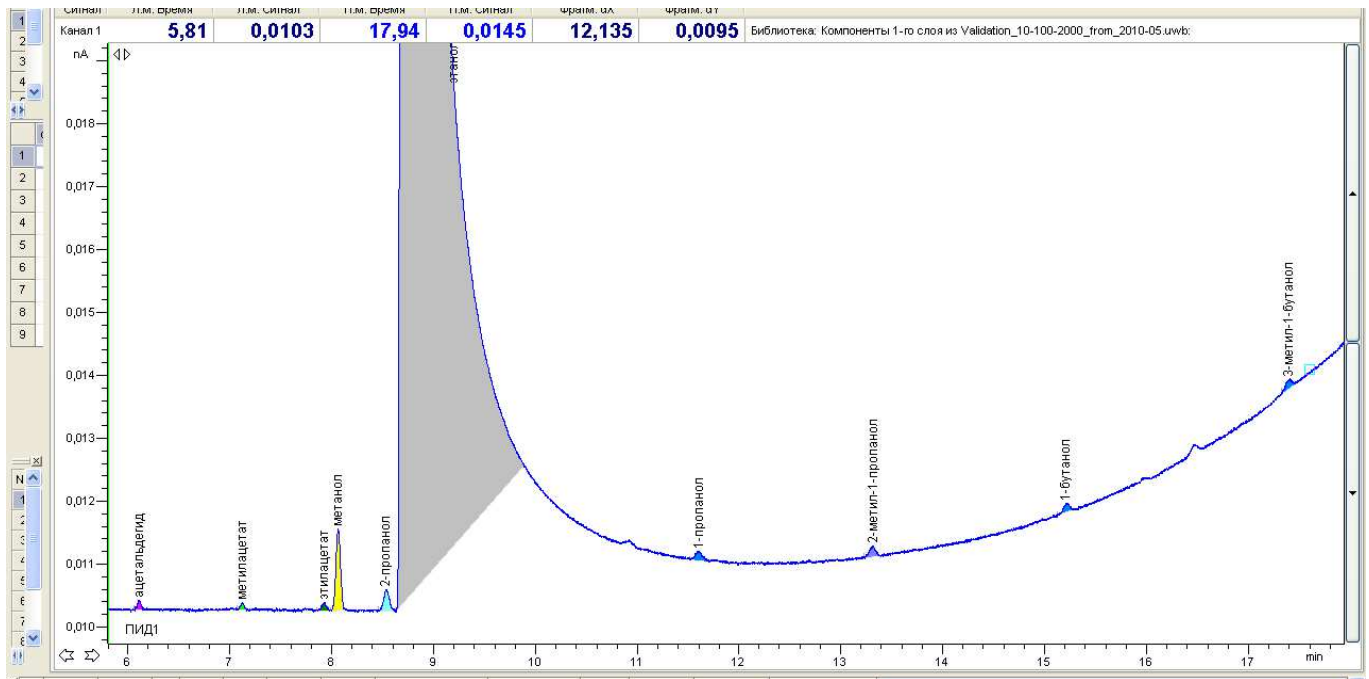


Рис. П4.21. Образец 1 изм. 21 - 0,5 мкл - Серия измерений 1 мг.

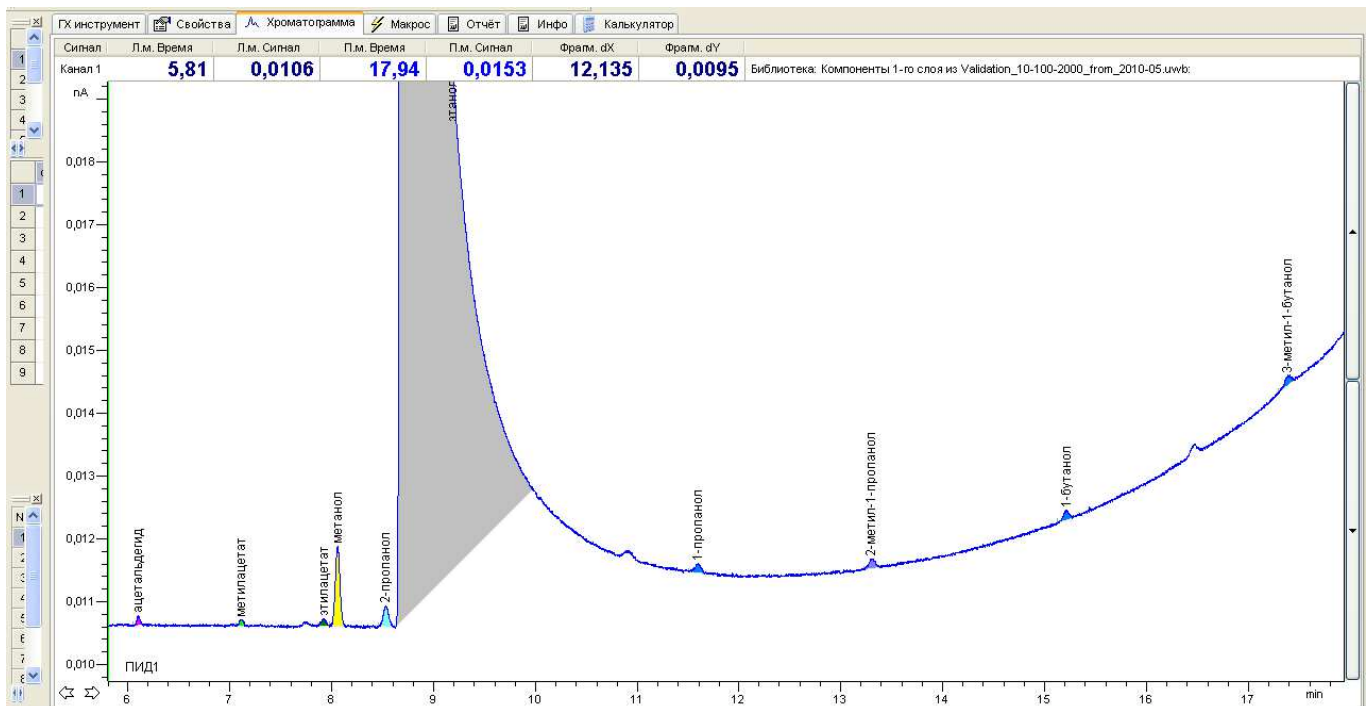


Рис. П4.22. Образец 1 изм. 22 - 0,5 мкл - Серия измерений 1 мг.

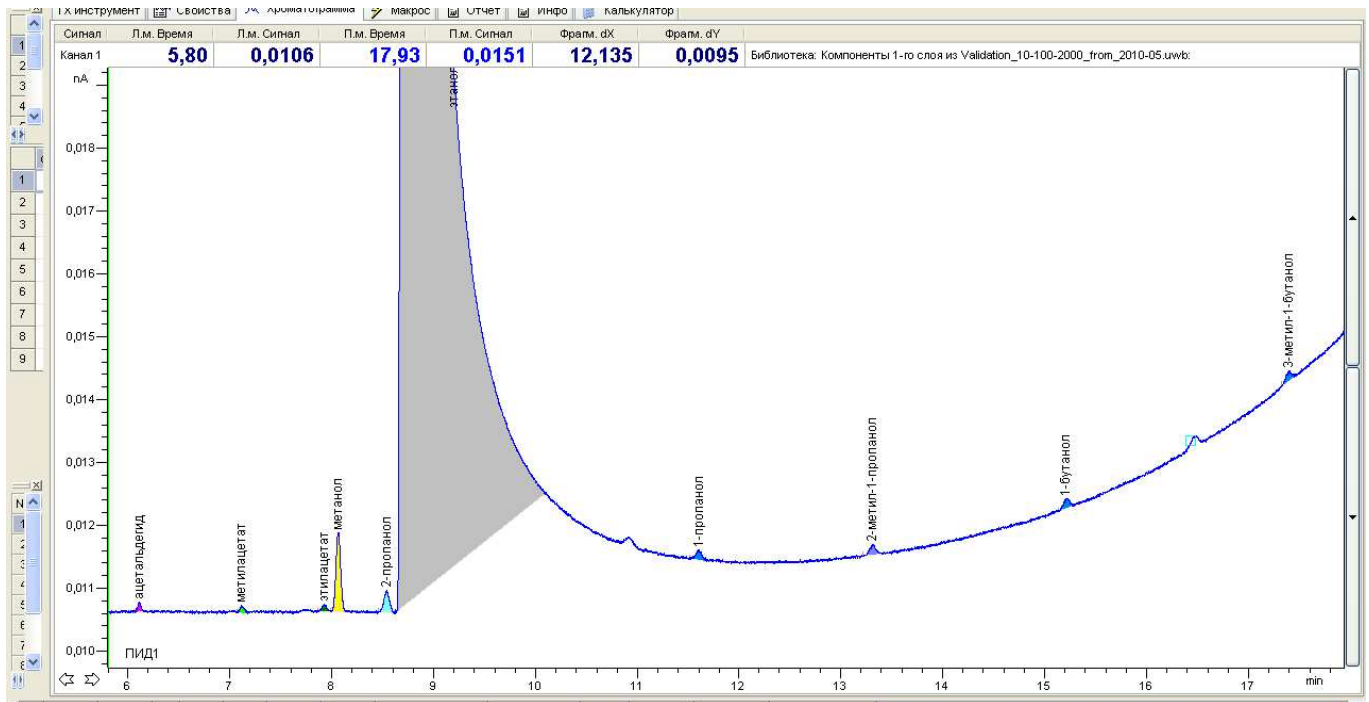


Рис. П4.23. Образец 1 изм. 23 - 0,5 мкл - Серия измерений 1 мг.

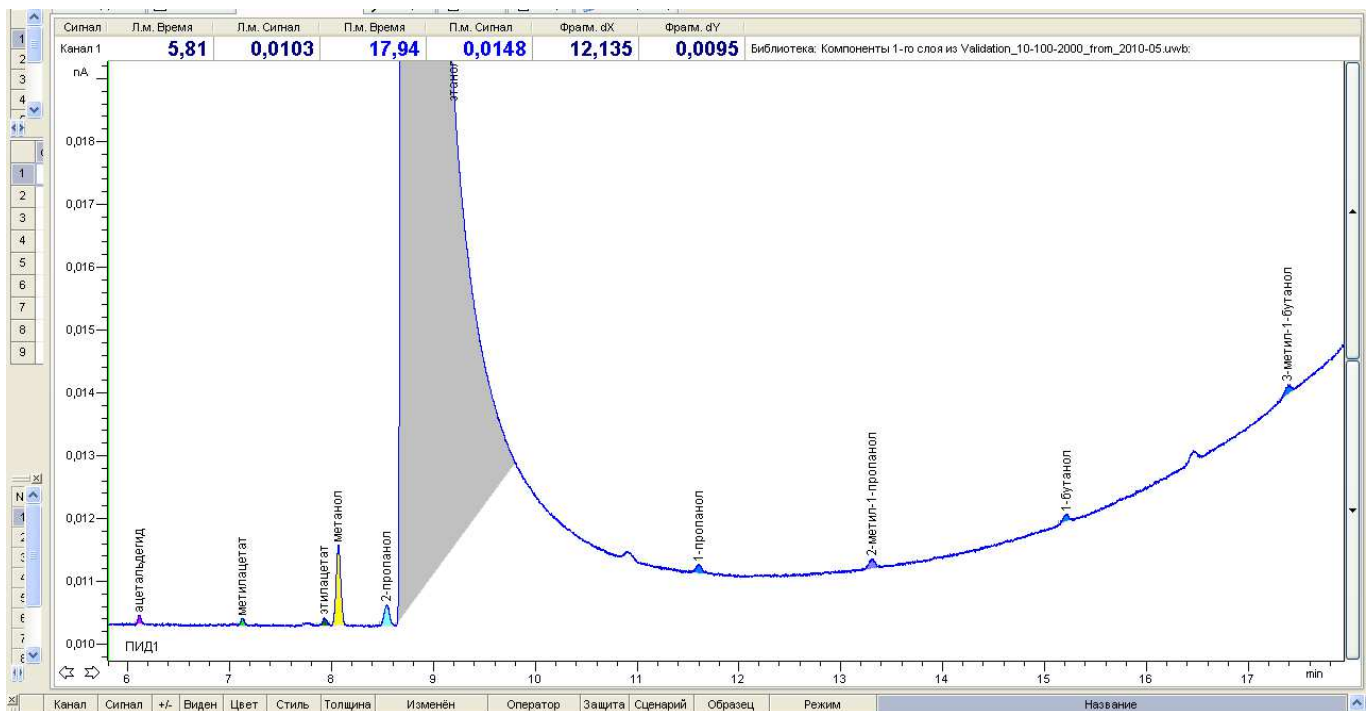


Рис. П4.24. Образец 1 изм. 24 - 0,5 мкл - Серия измерений 1 мг.

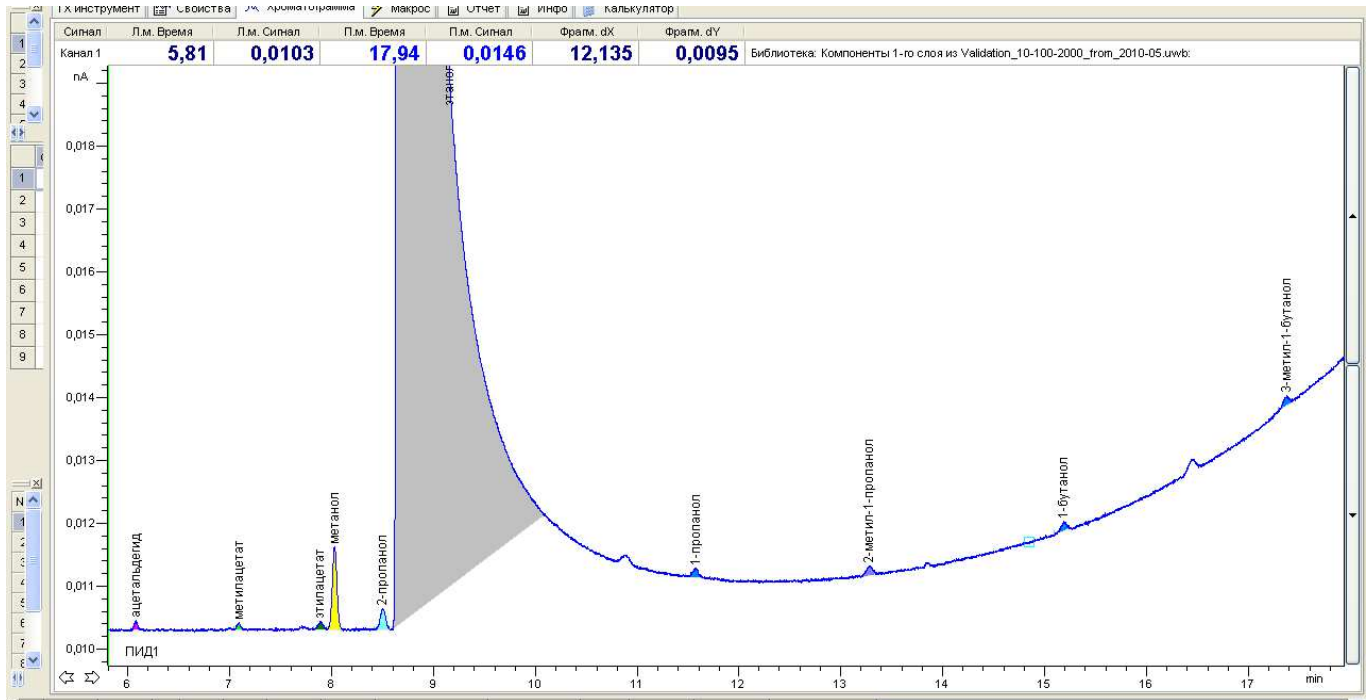


Рис. П4.25. Образец 1 изм. 25 - 0,5 мкл - Серия измерений 1 мг.

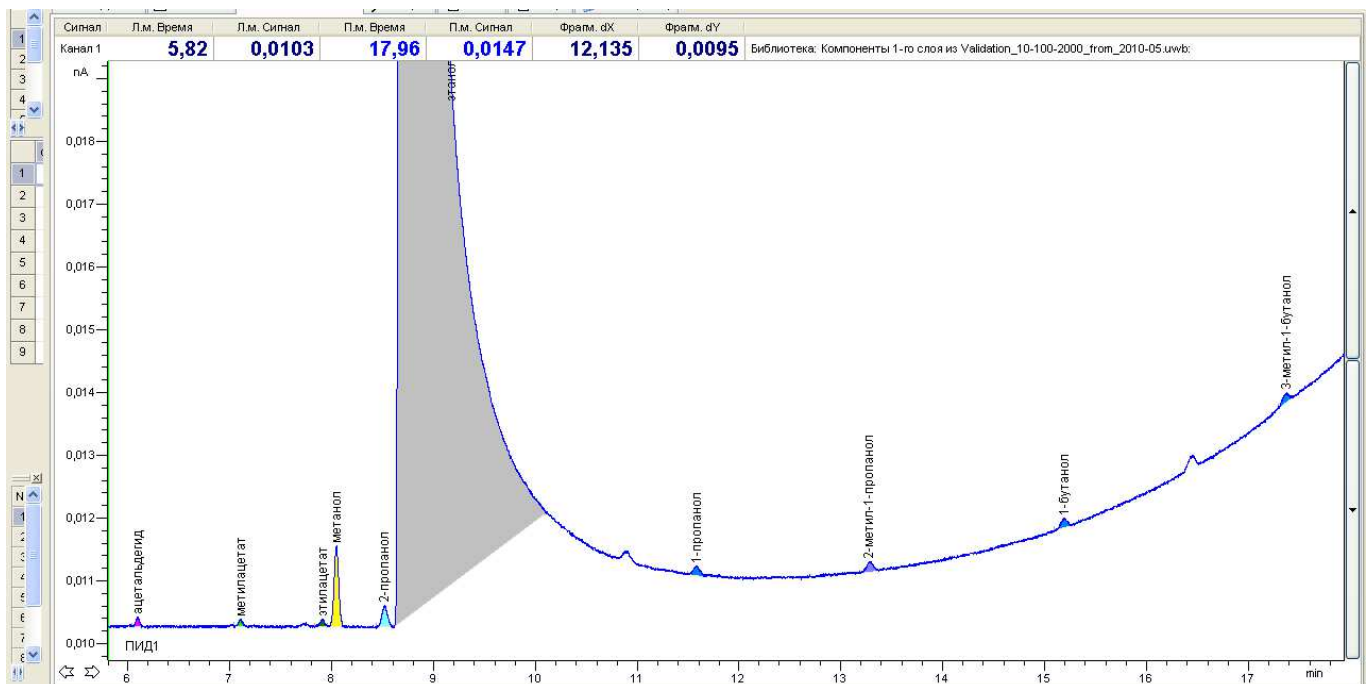


Рис. П4.26. Образец 1 изм. 26 - 0,5 мкл - Серия измерений 1 мг.

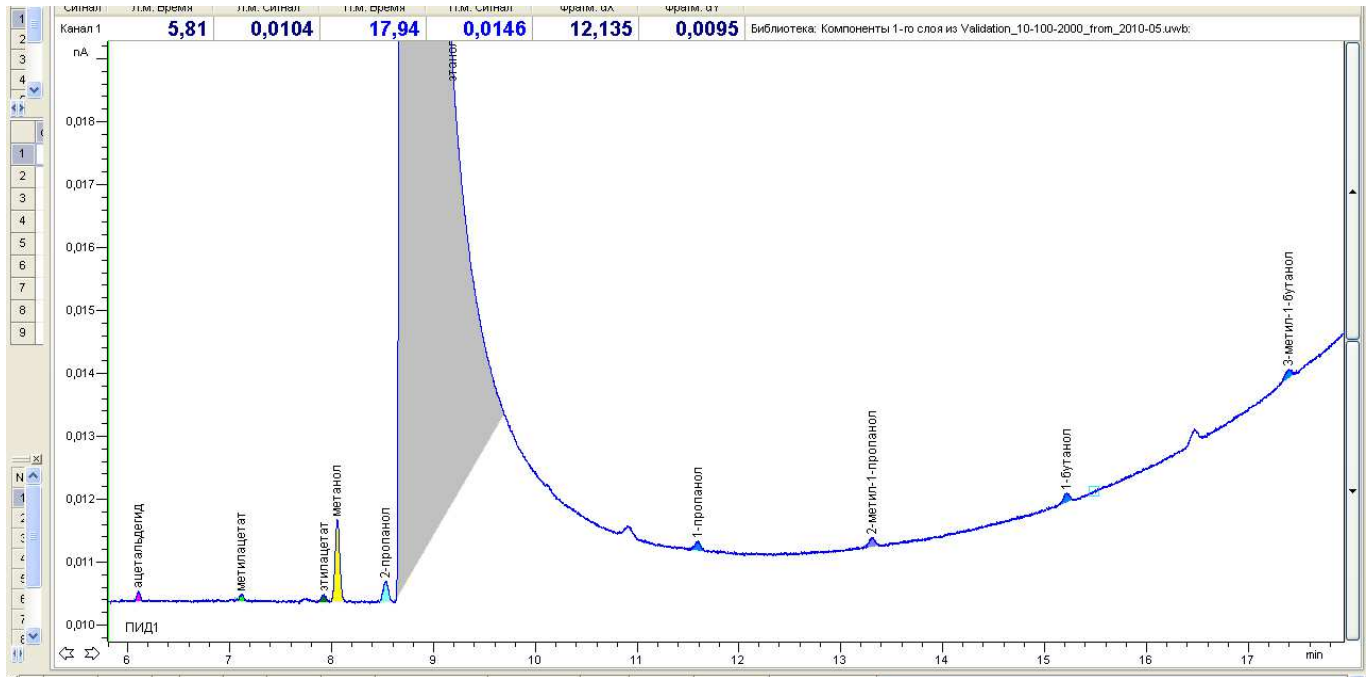


Рис. П4.27. Образец 1 изм. 27 - 0,5 мкл - Серия измерений 1 мг.

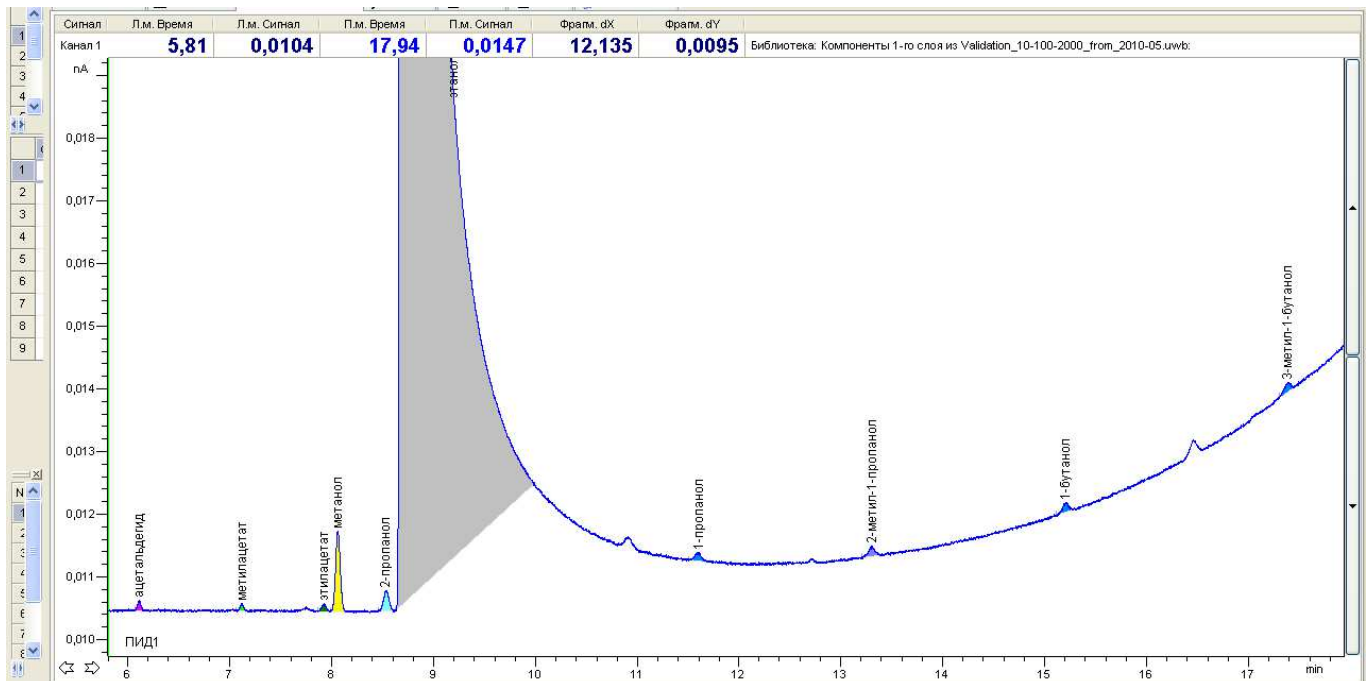


Рис. П4.28. Образец 1 изм. 28 - 0,5 мкл - Серия измерений 1 мг.

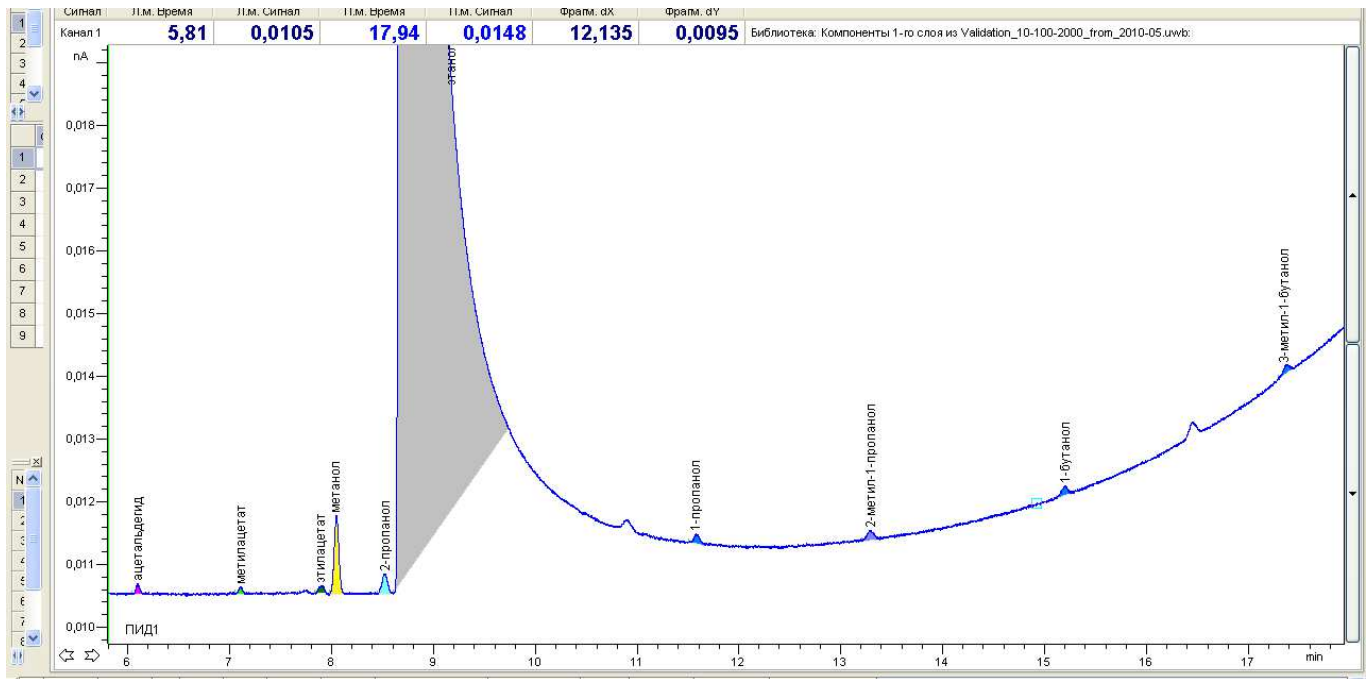


Рис. П4.29. Образец 1 изм. 29 - 0,5 мкл - Серия измерений 1 мг.

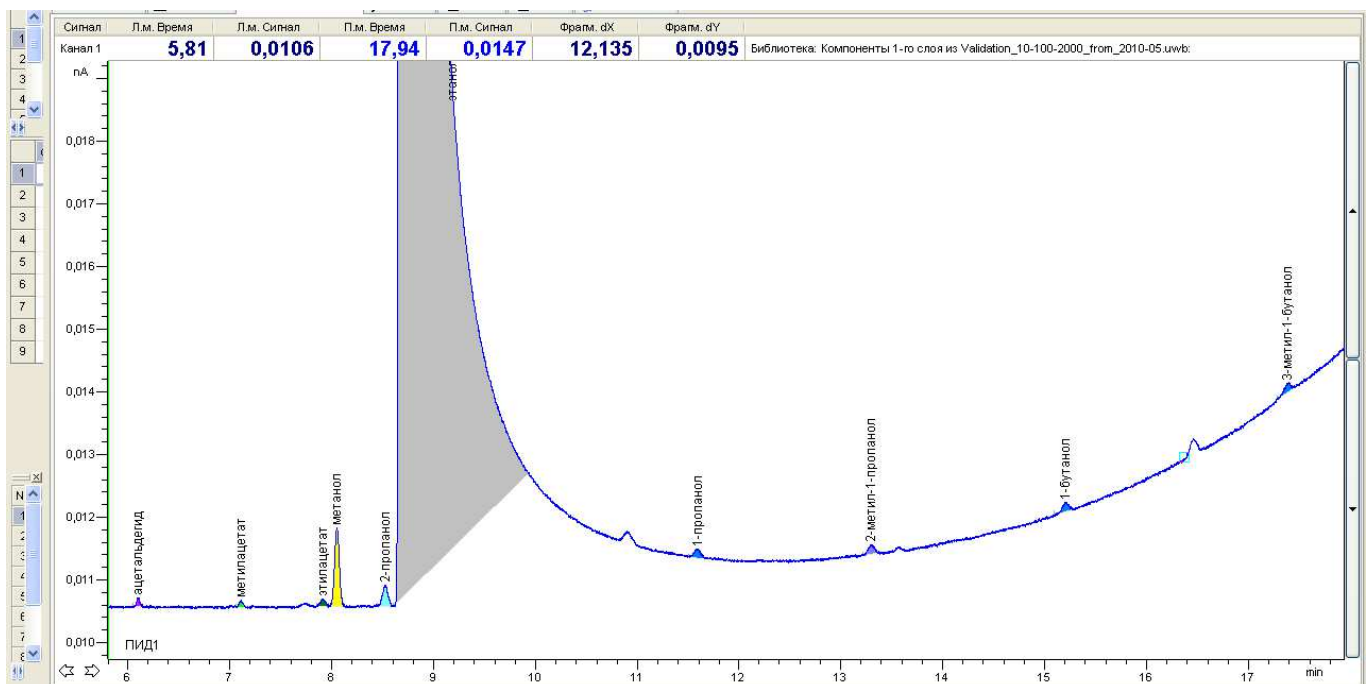


Рис. П4.30. Образец 1 изм. 30 - 0,5 мкл - Серия измерений 1 мг.

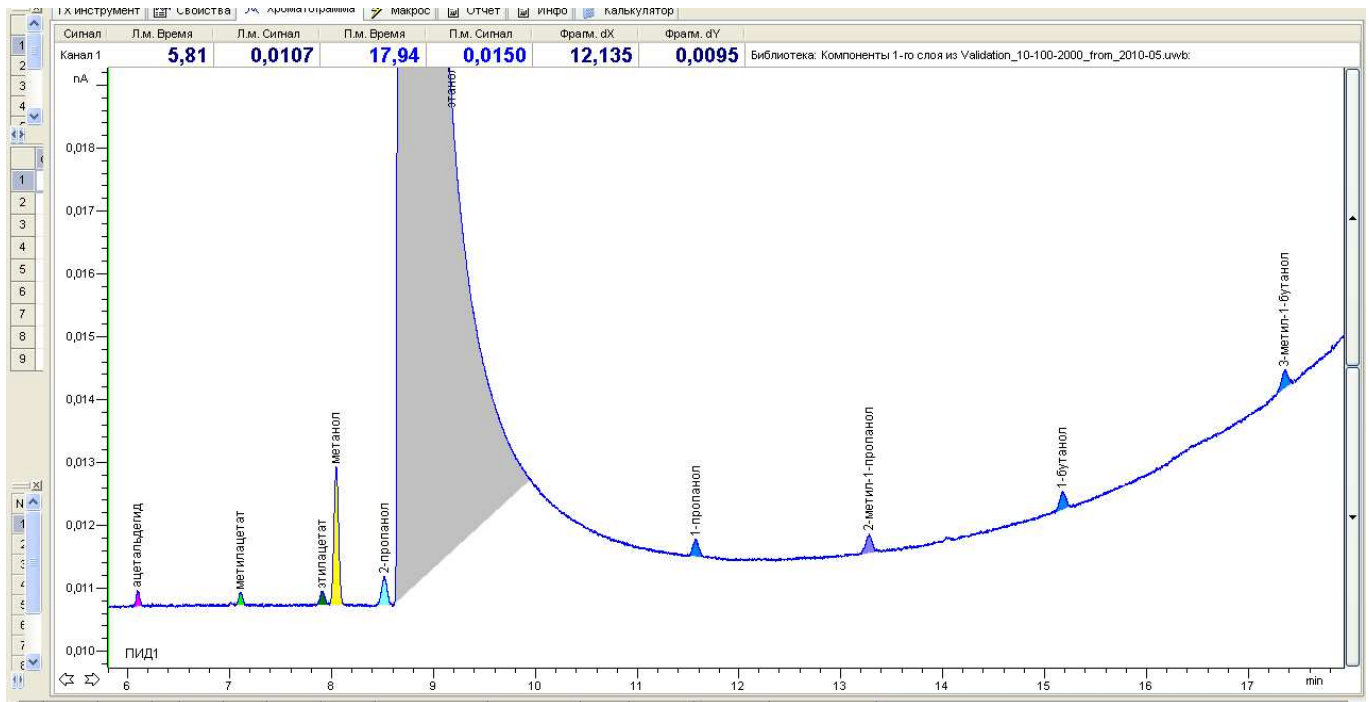


Рис. П4.31. Образец 2 изм. 1 - 0,5 мкл - Серия измерений 2 мг.

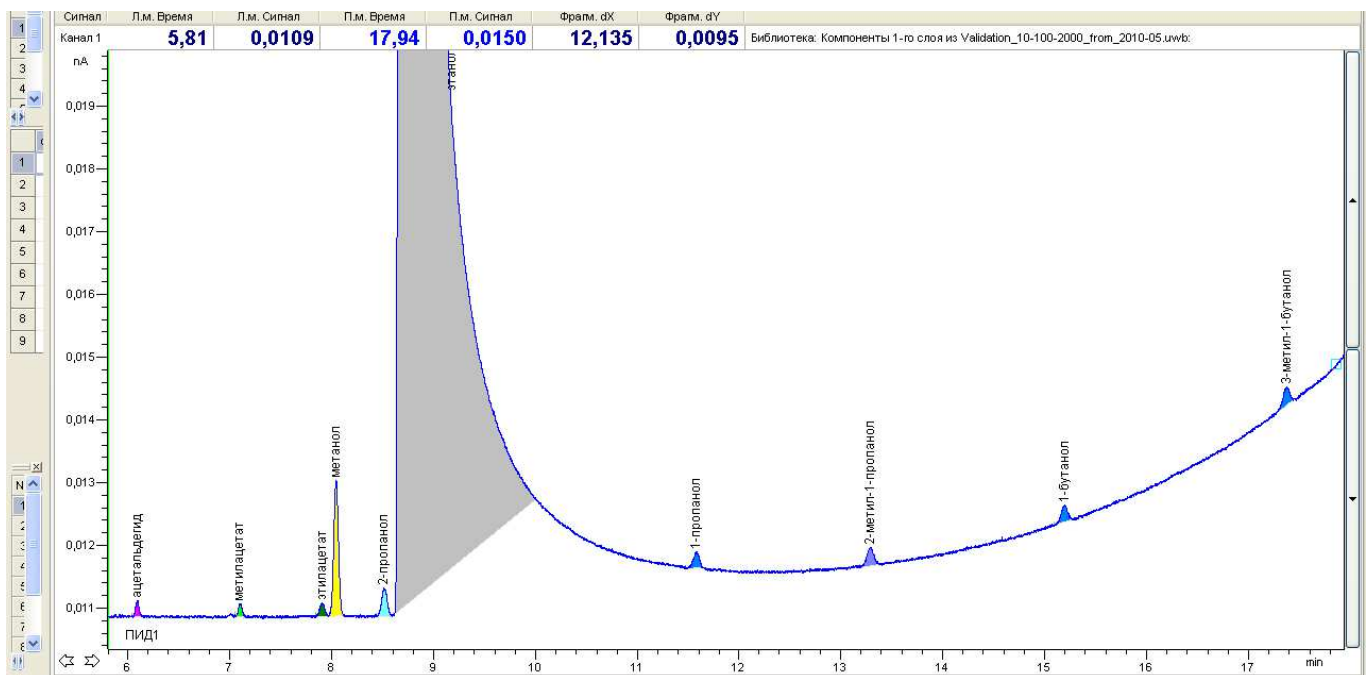


Рис. П4.32. Образец 2 изм. 2 - 0,5 мкл - Серия измерений 2 мг.

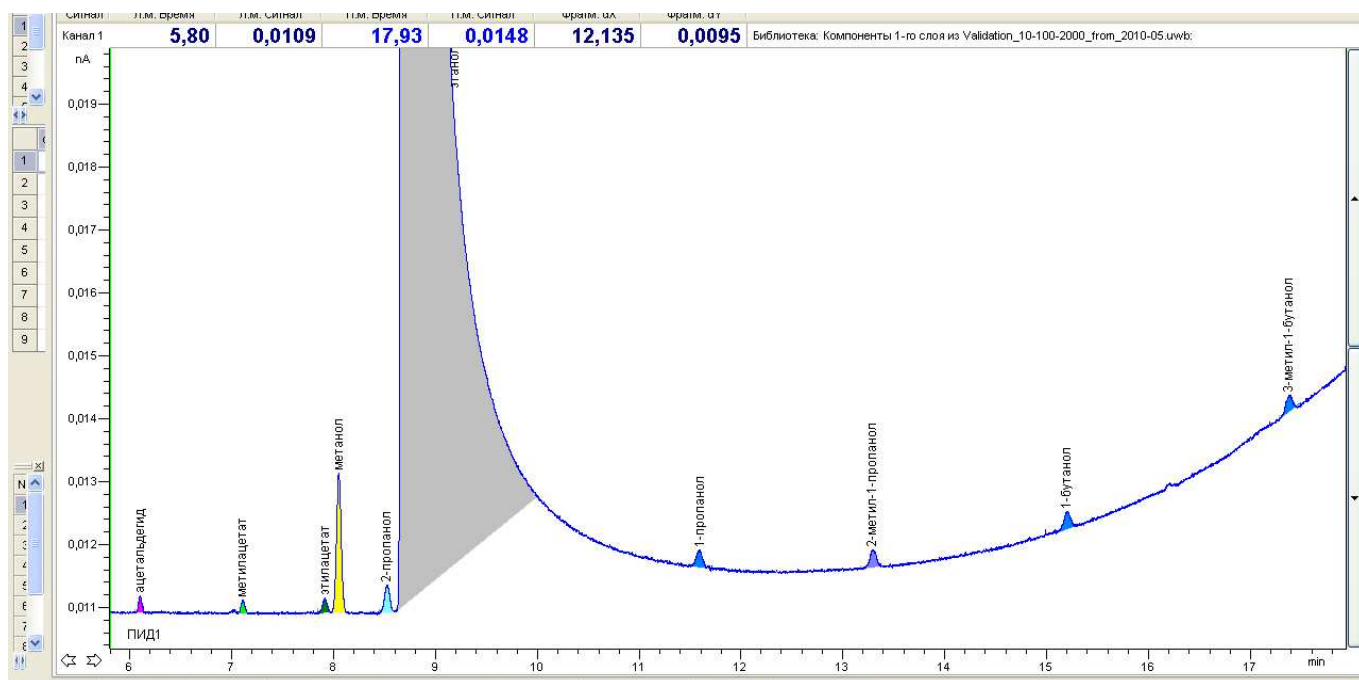


Рис. П4.33. Образец 2 изм. 3 - 0,5 мкл - Серия измерений 2 мг.

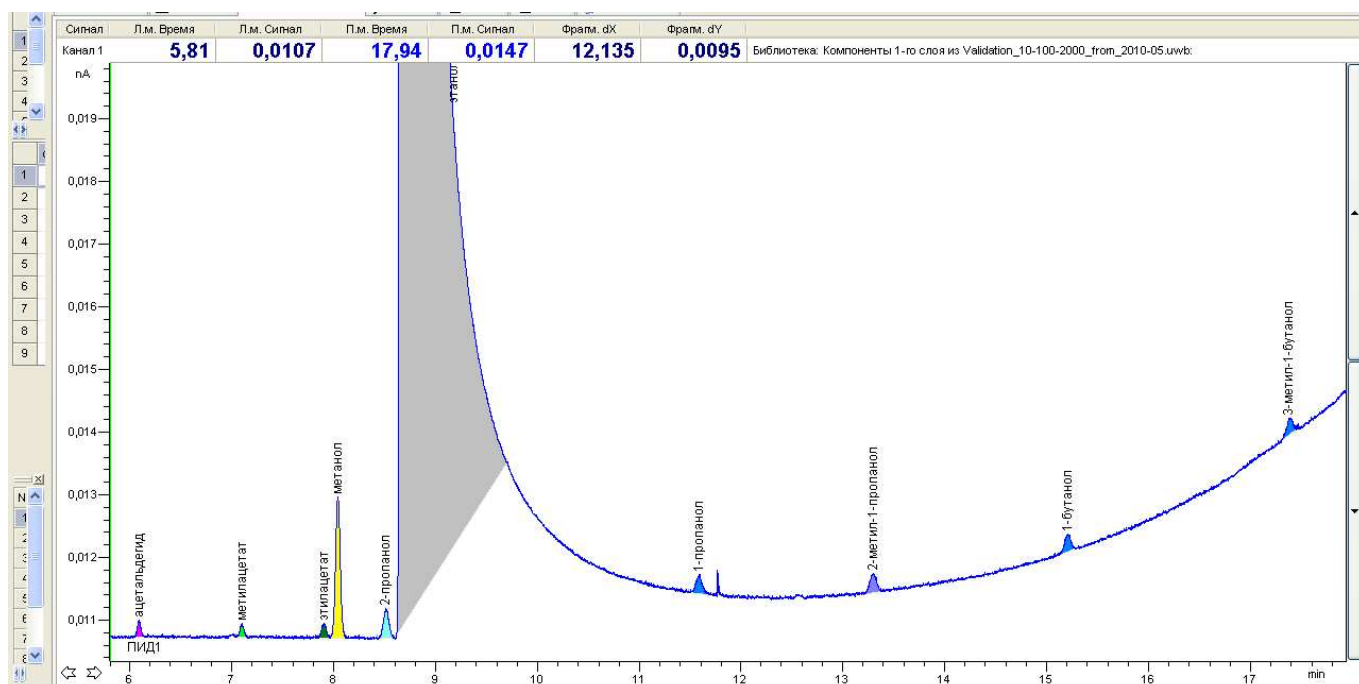


Рис. П4.34. Образец 2 изм. 4 - 0,5 мкл - Серия измерений 2 мг.

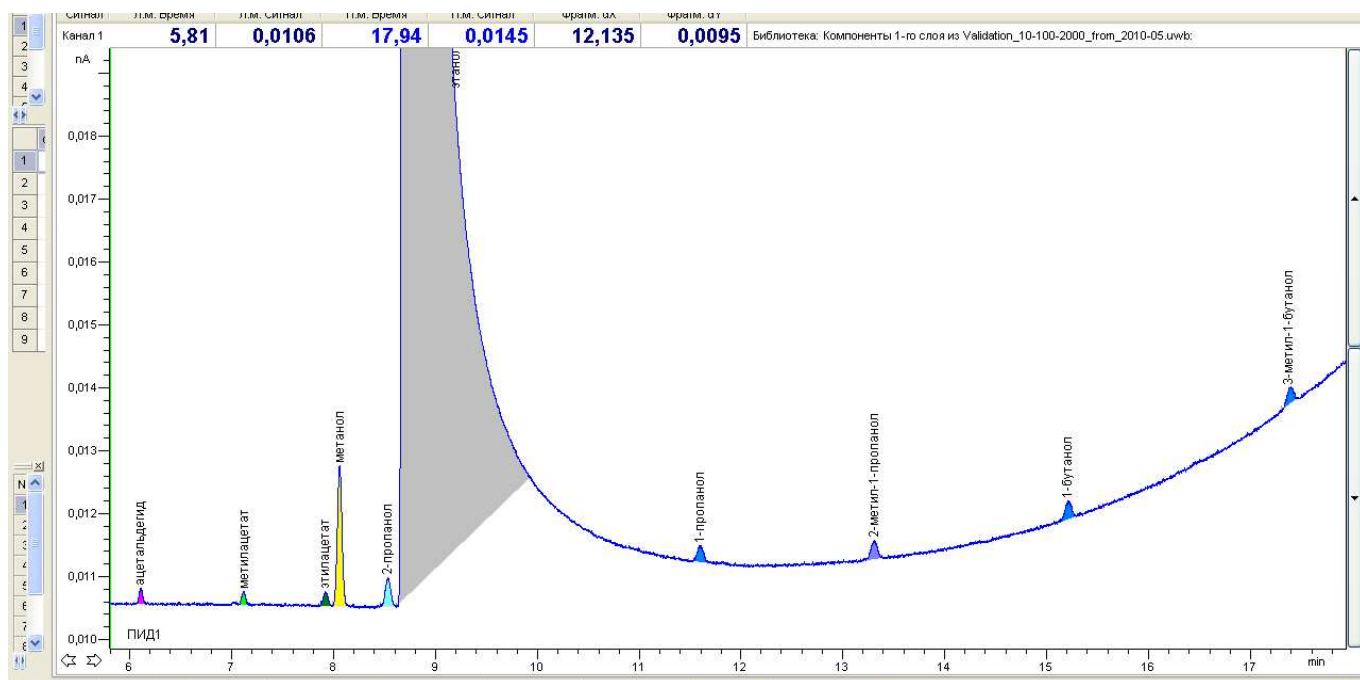


Рис. П4.35. Образец 2 изм. 5 - 0,5 мкл - Серия измерений 2 мг.

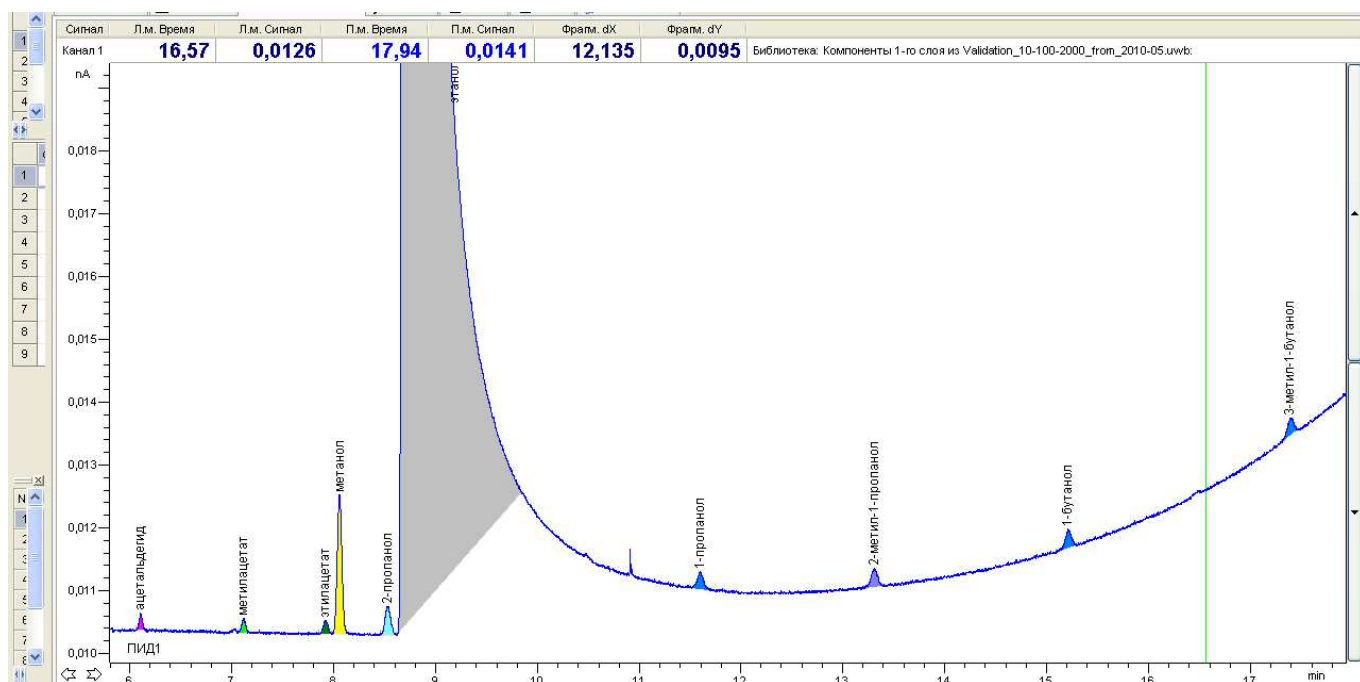


Рис. П4.36. Образец 2 изм. 6 - 0,5 мкл - Серия измерений 2 мг.

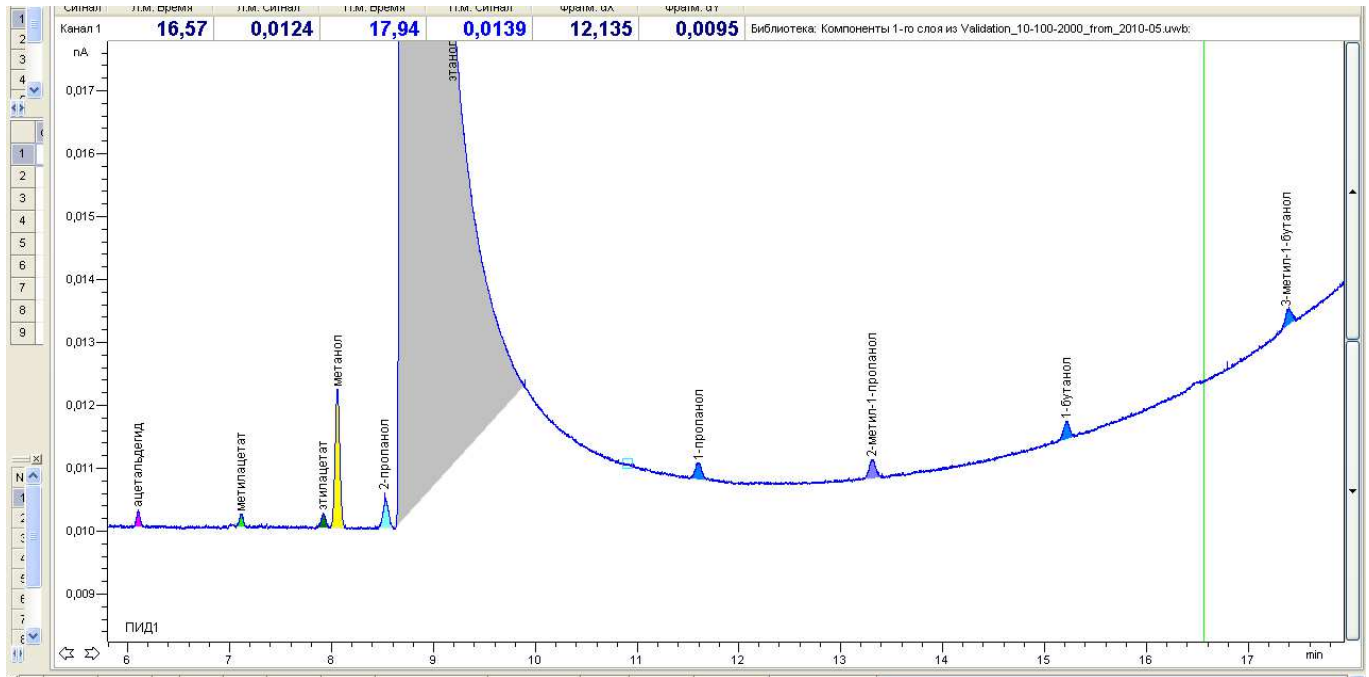


Рис. П4.37. Образец 2 изм. 7 - 0,5 мкл - Серия измерений 2 мг.

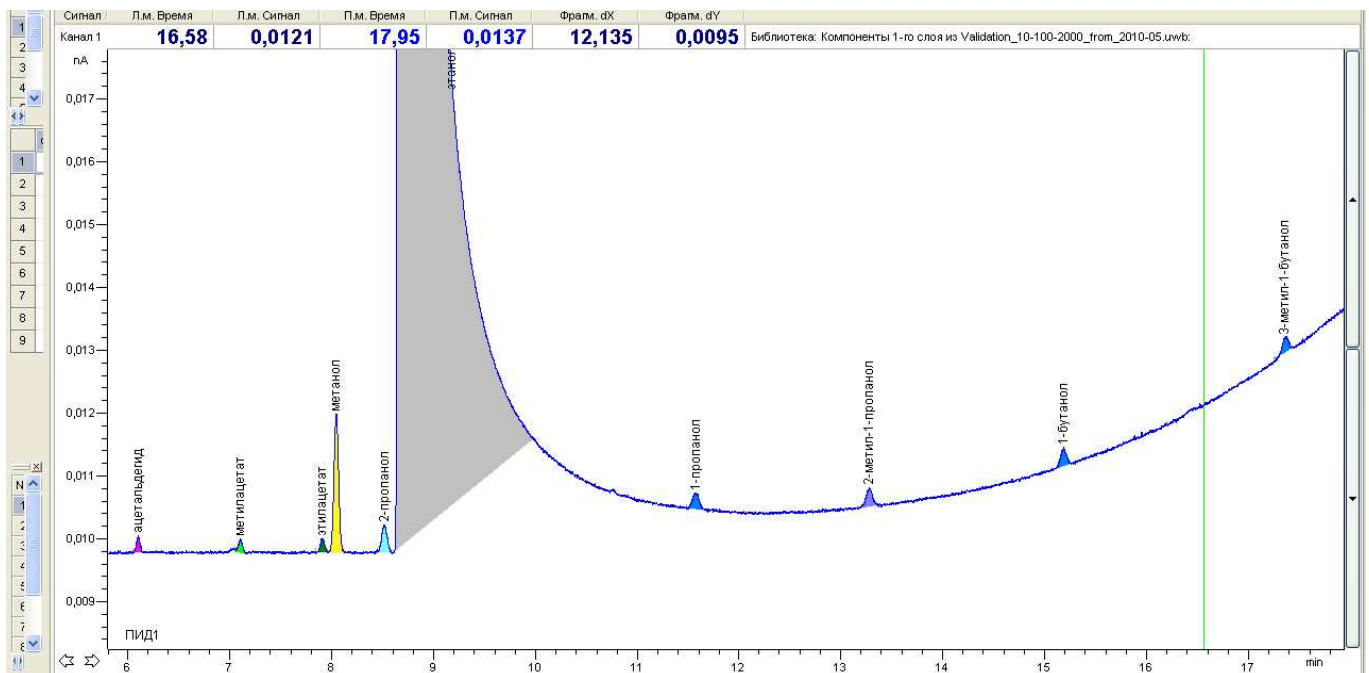


Рис. П4.35. Образец 2 изм. 8 - 0,5 мкл - Серия измерений 2 мг.

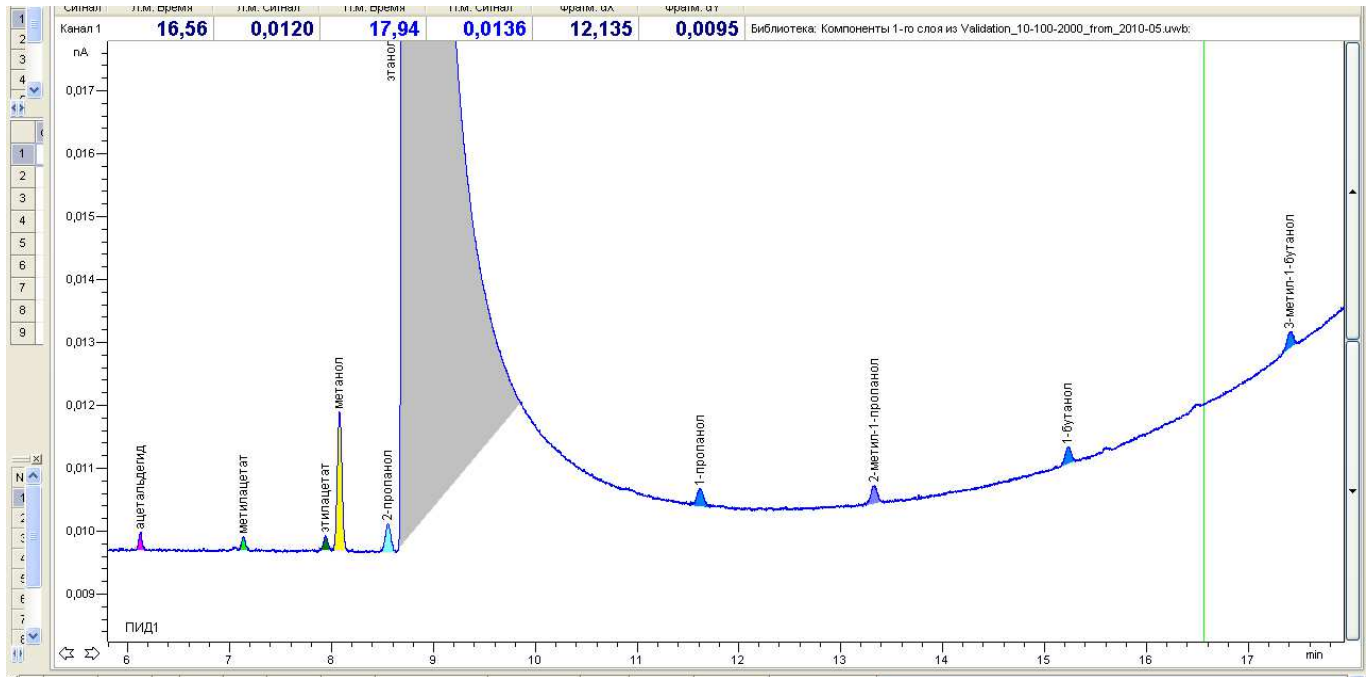


Рис. П4.39. Образец 2 изм. 9 - 0,5 мкл - Серия измерений 2 мг.

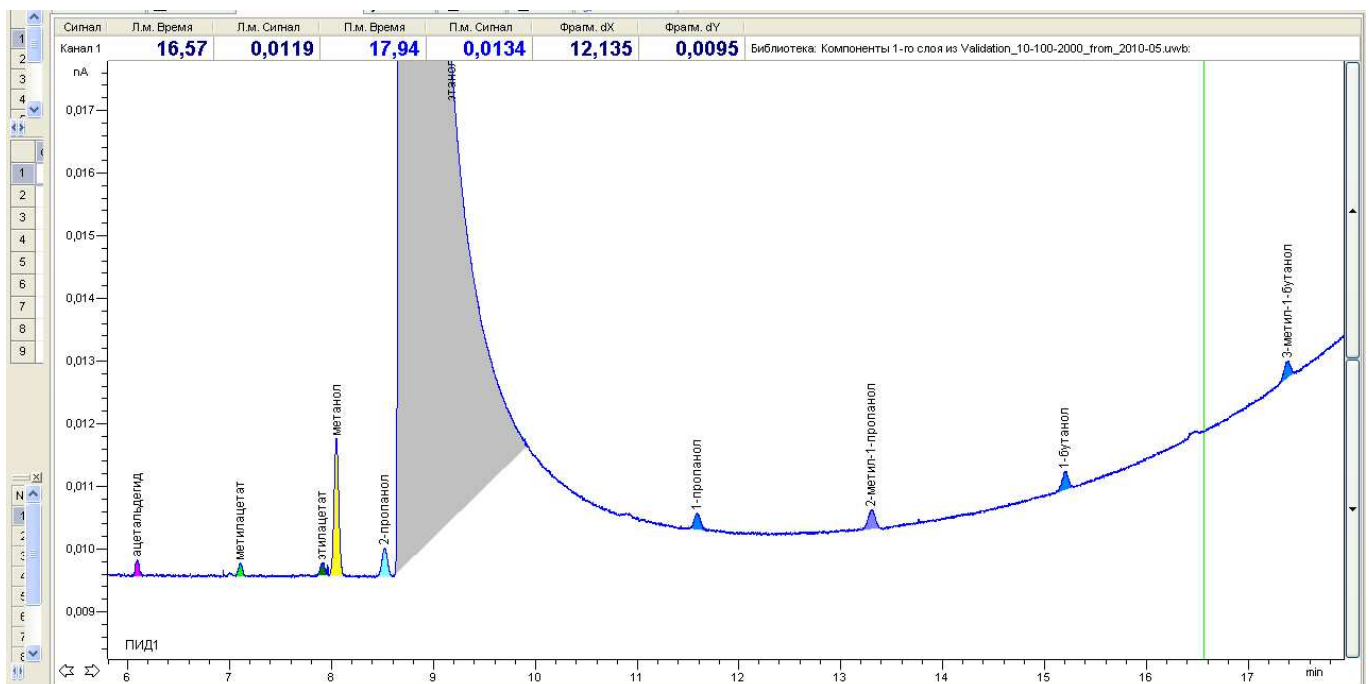


Рис. П4.40. Образец 2 изм. 10 - 0,5 мкл - Серия измерений 2 мг.

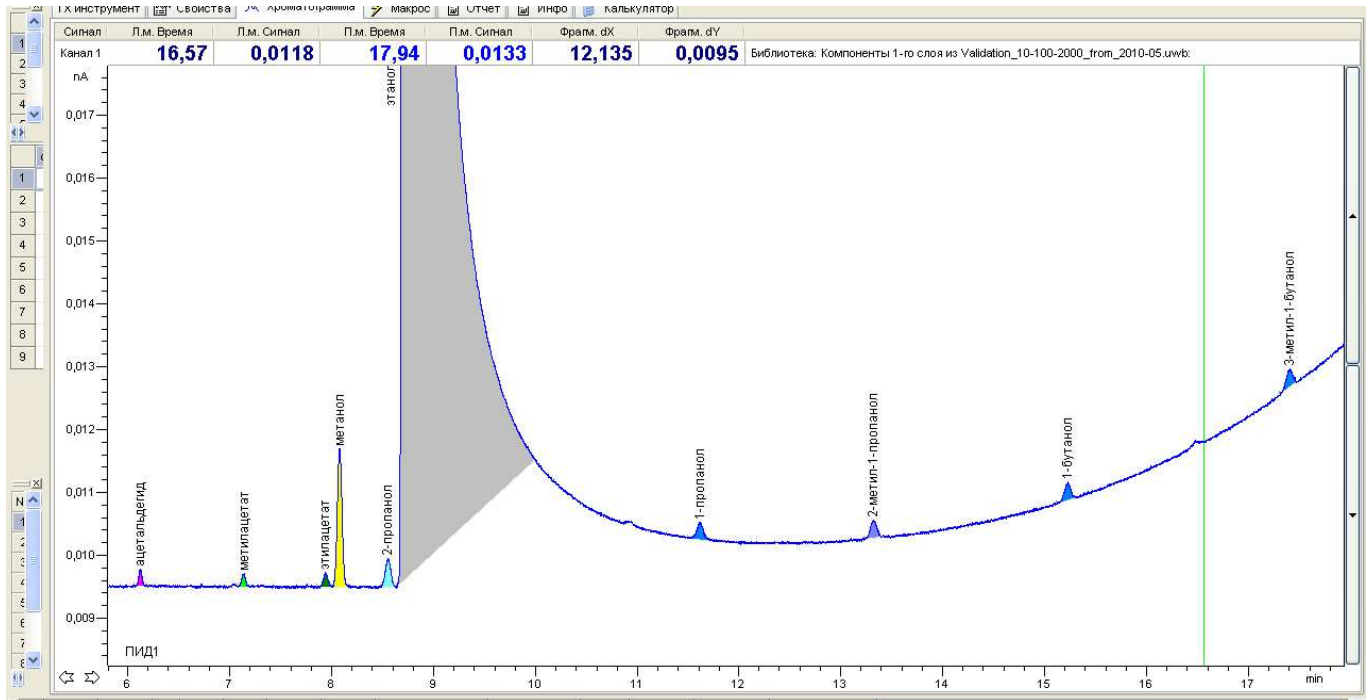


Рис. П4.41. Образец 2 изм. 11 - 0,5 мкл - Серия измерений 2 мг.

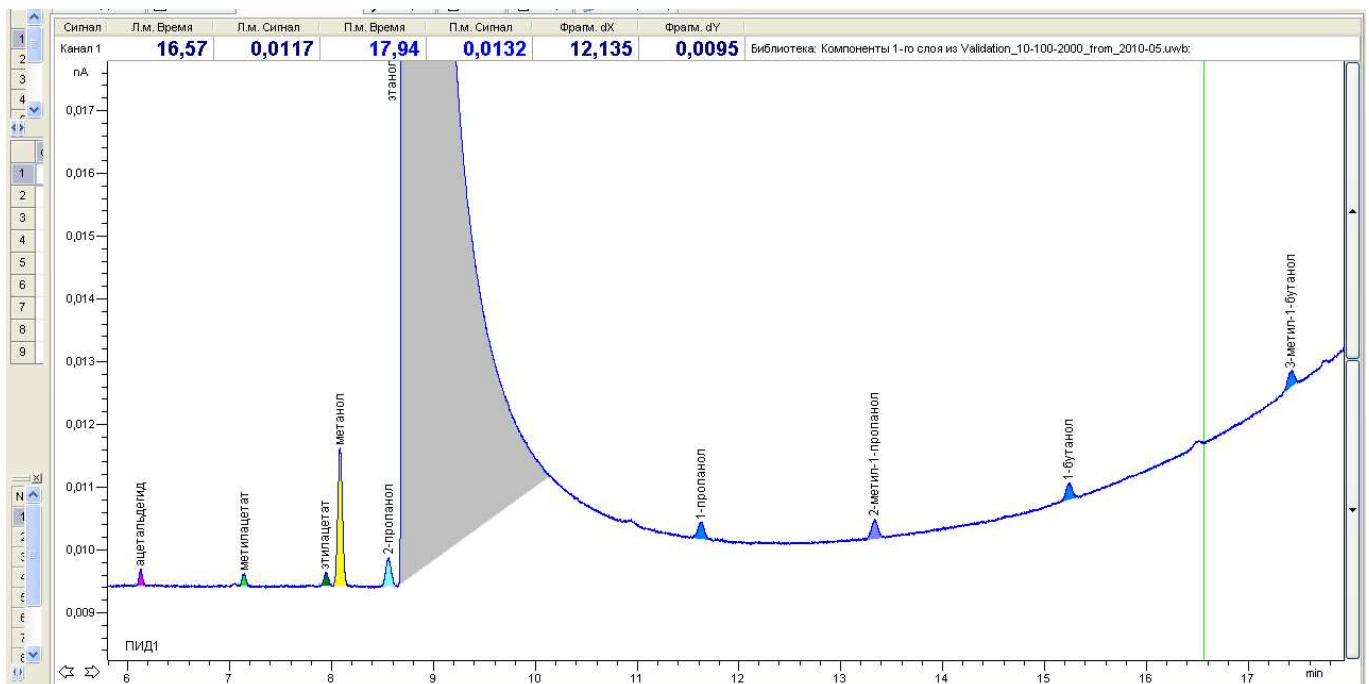


Рис. П4.42. Образец 2 изм. 12 - 0,5 мкл - Серия измерений 2 мг.

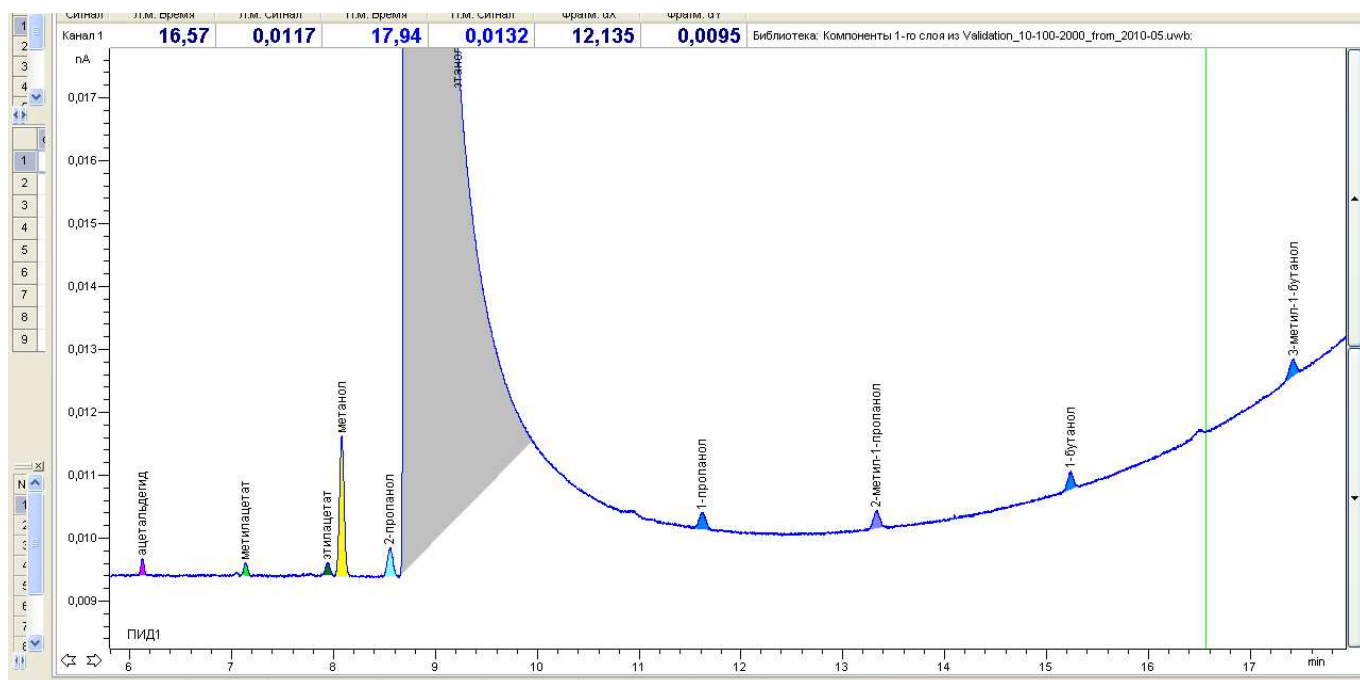


Рис. П4.43. Образец 2 изм. 13 - 0,5 мкл - Серия измерений 2 мг.

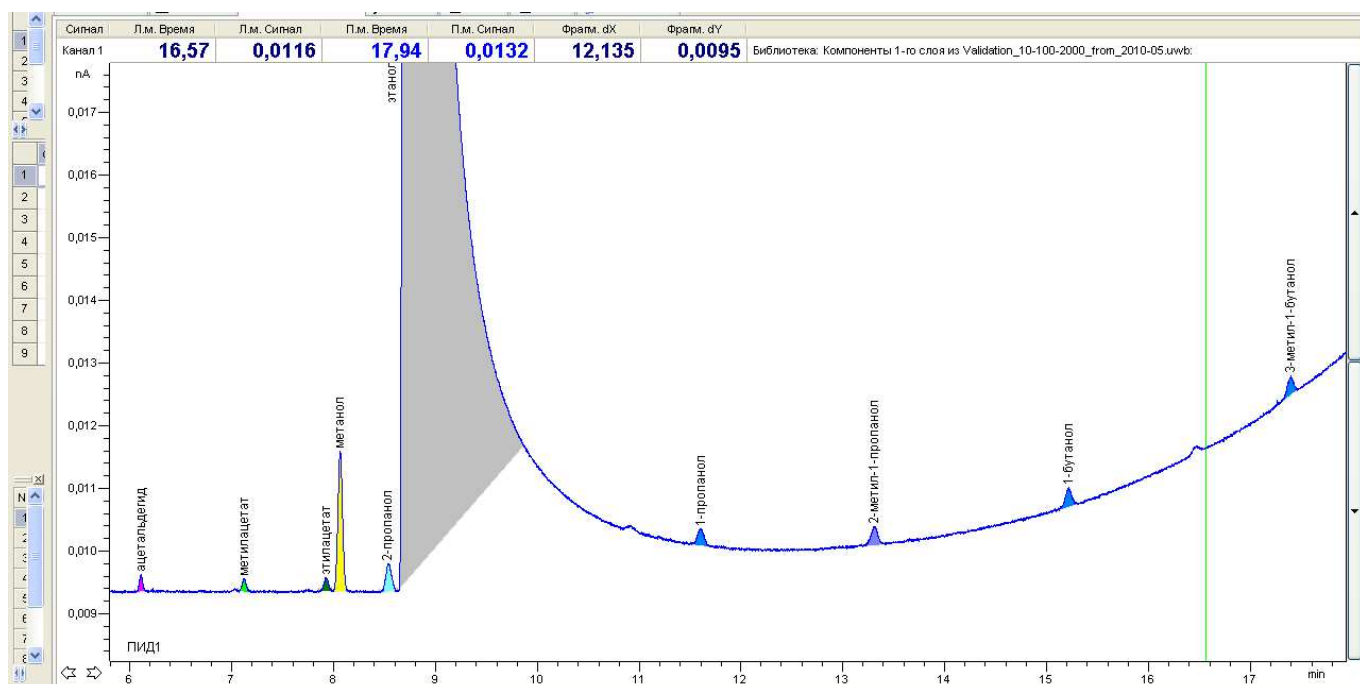


Рис. П4.44. Образец 2 изм. 14 - 0,5 мкл - Серия измерений 2 мг.

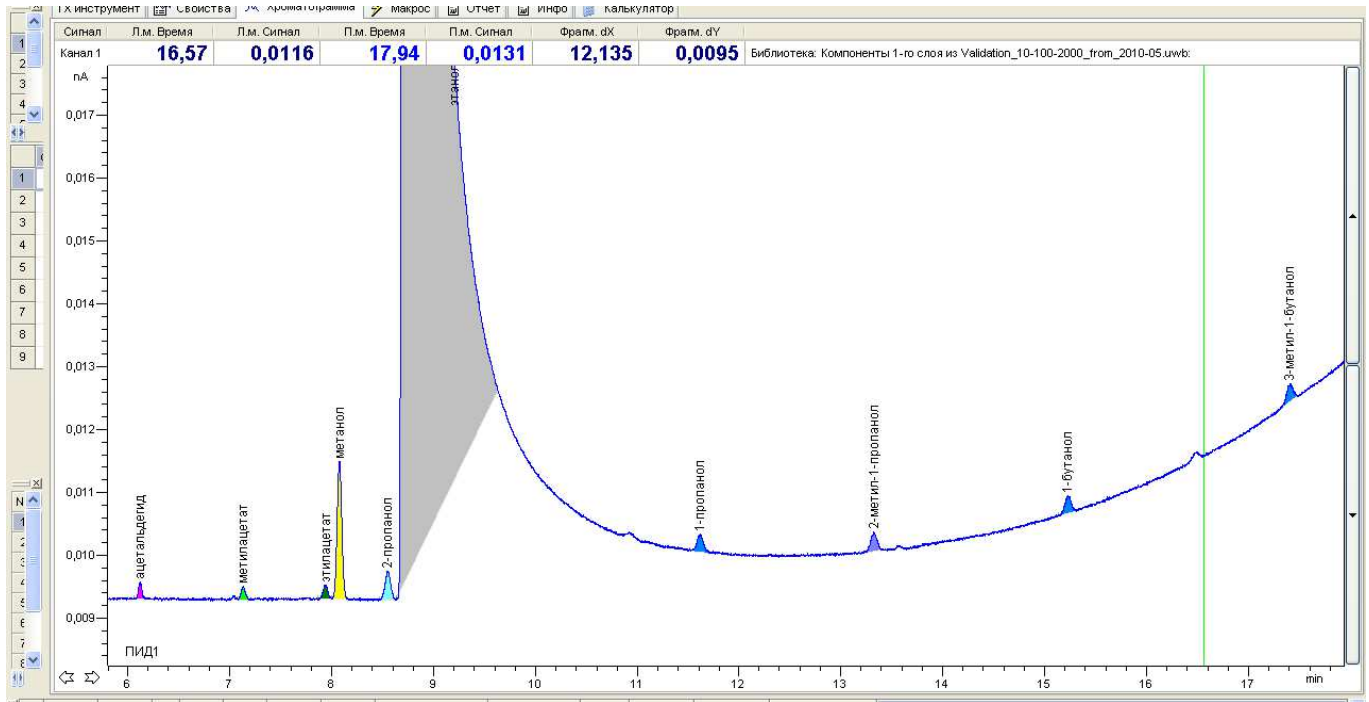


Рис. П4.45. Образец 2 изм. 15 - 0,5 мкл - Серия измерений 2 мг.

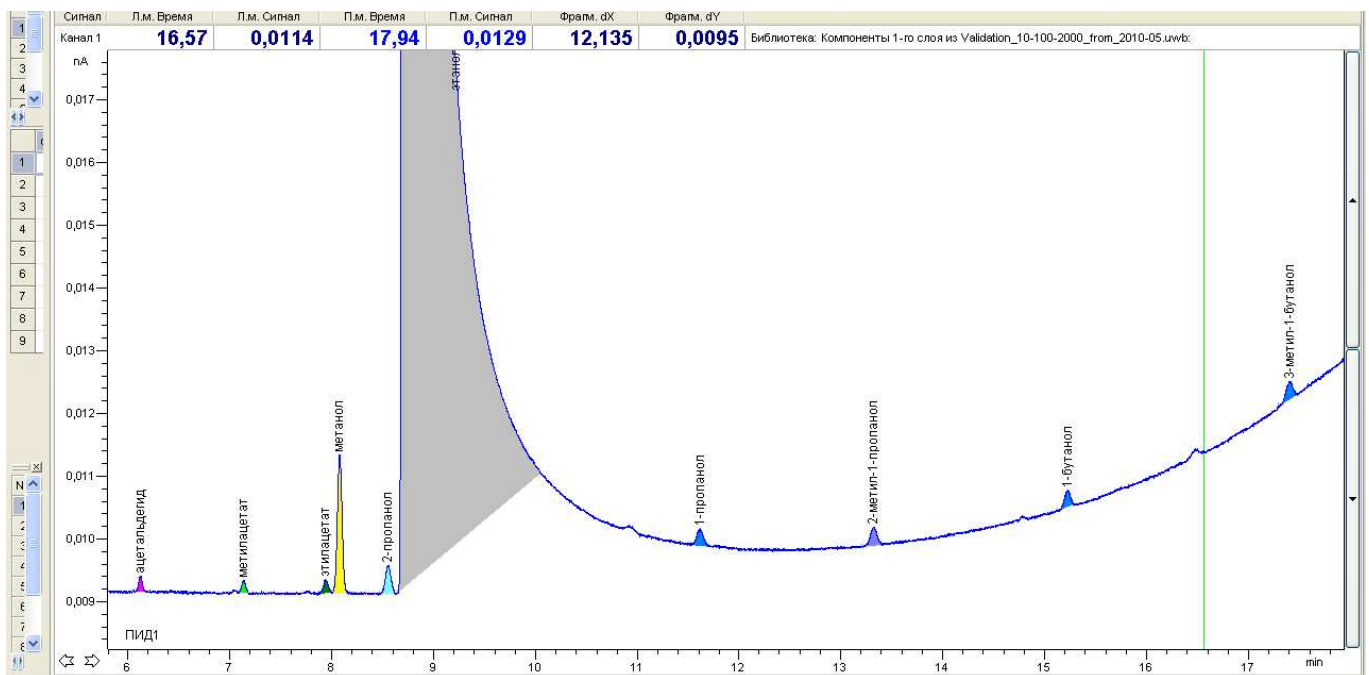


Рис. П4.46. Образец 2 изм. 16 - 0,5 мкл - Серия измерений 2 мг.

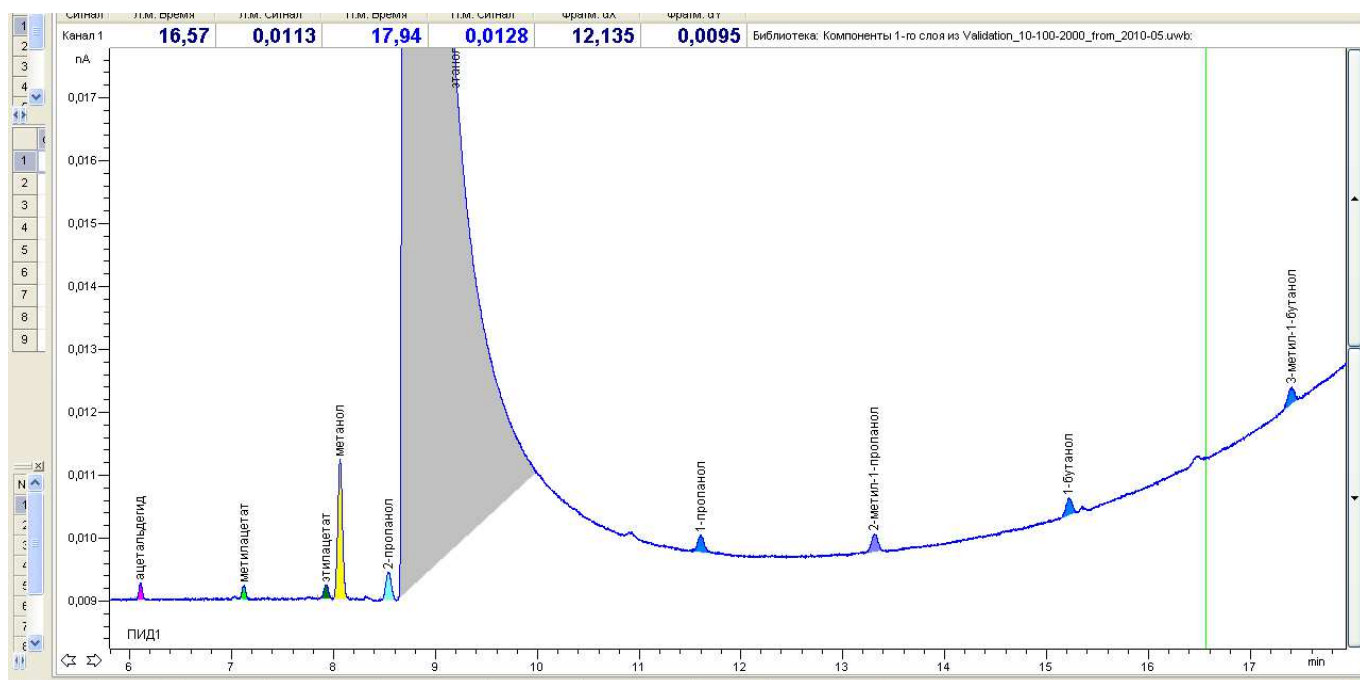


Рис. П4.47. Образец 2 изм. 17 - 0,5 мкл - Серия измерений 2 мг.

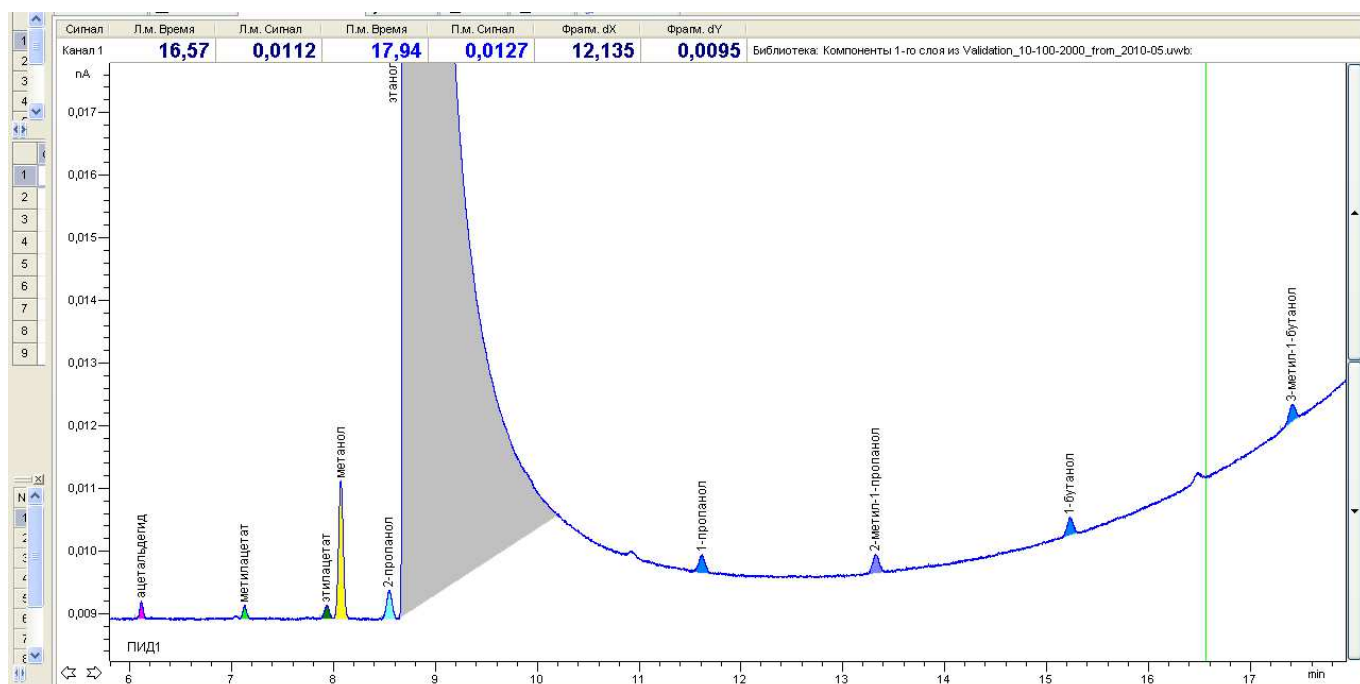


Рис. П4.48. Образец 2 изм. 18 - 0,5 мкл - Серия измерений 2 мг.

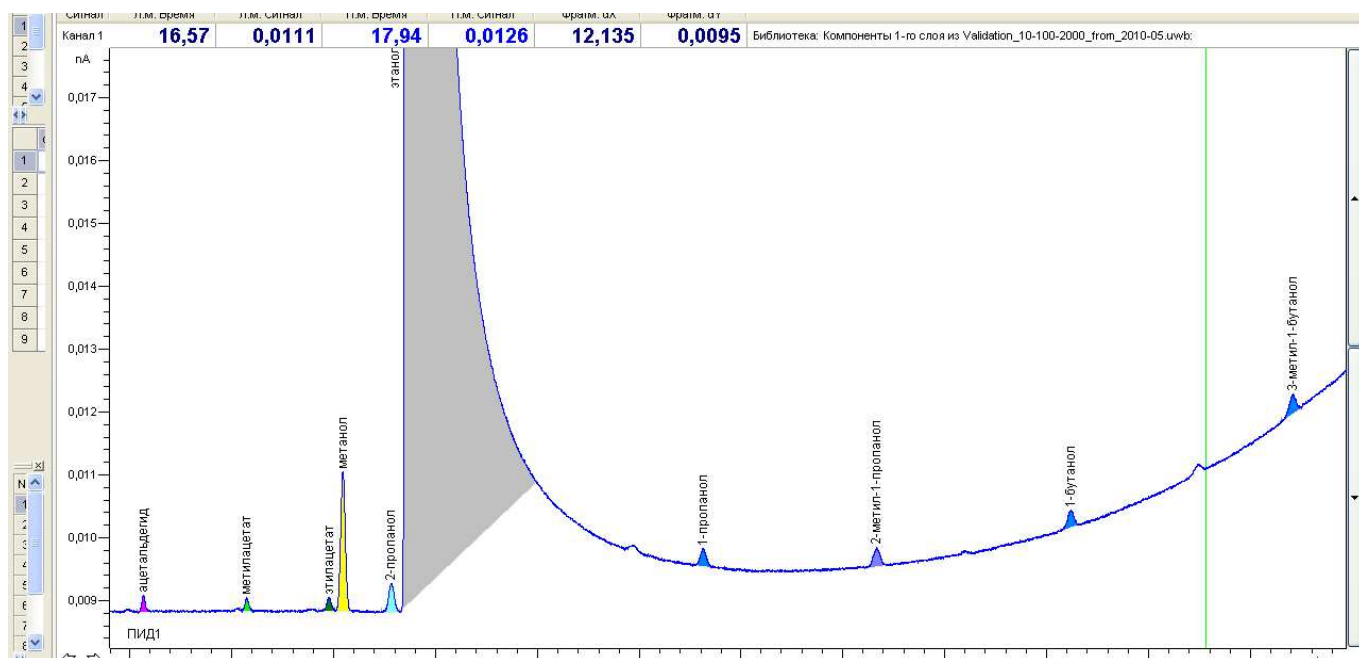


Рис. П4.49. Образец 2 изм. 19 - 0,5 мкл - Серия измерений 2 мг.

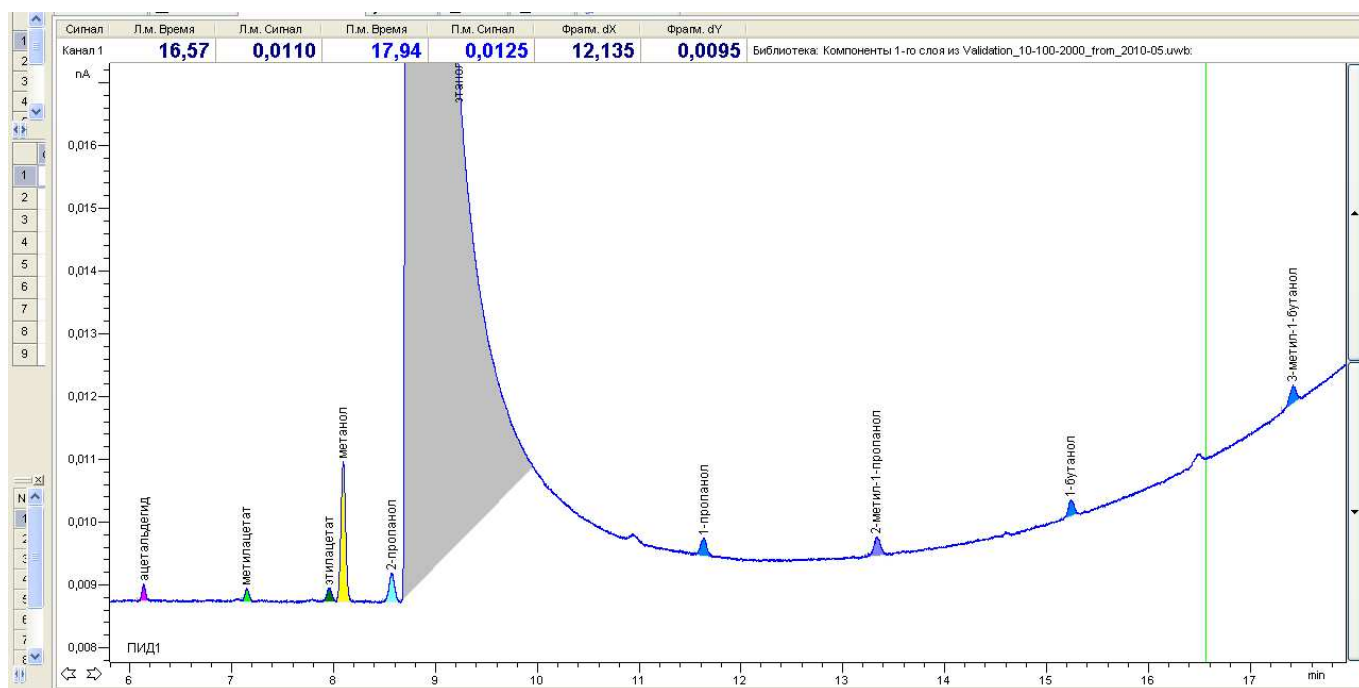


Рис. П4.50. Образец 2 изм. 20 - 0,5 мкл - Серия измерений 2 мг.

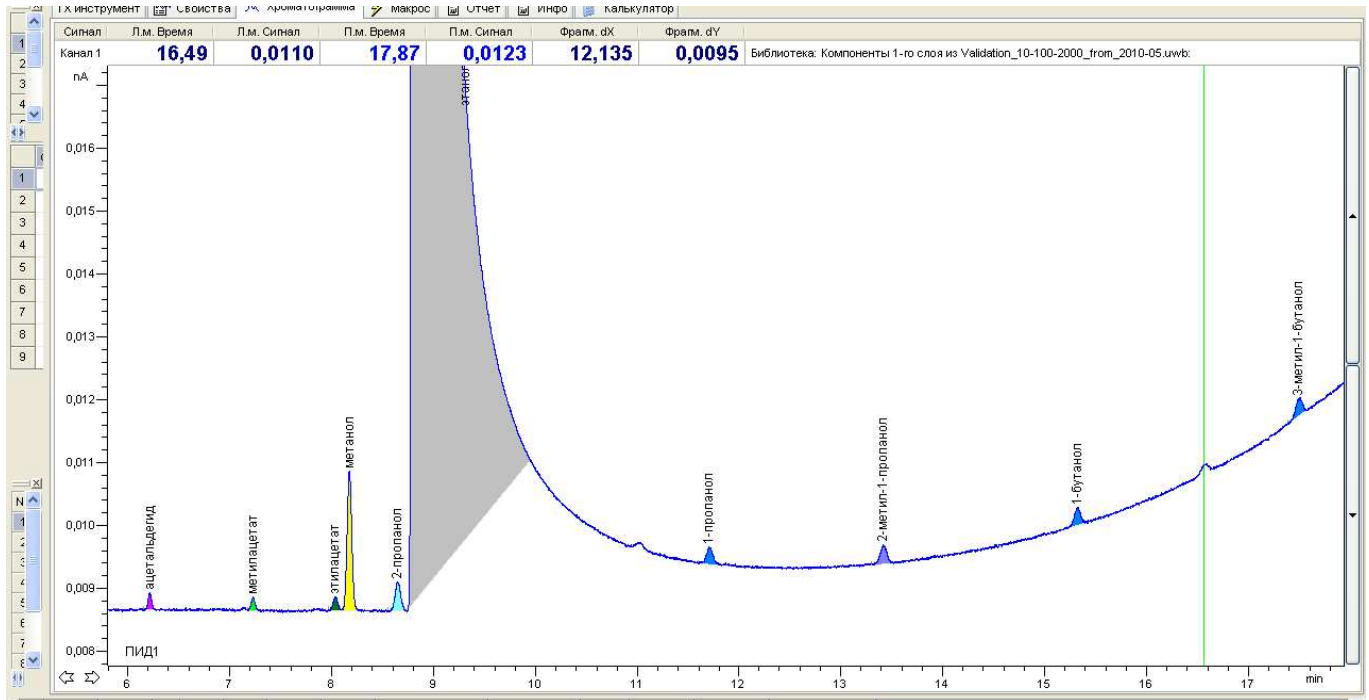


Рис. П4.51. Образец 2 изм. 21 - 0,5 мкл - Серия измерений 2 мг.

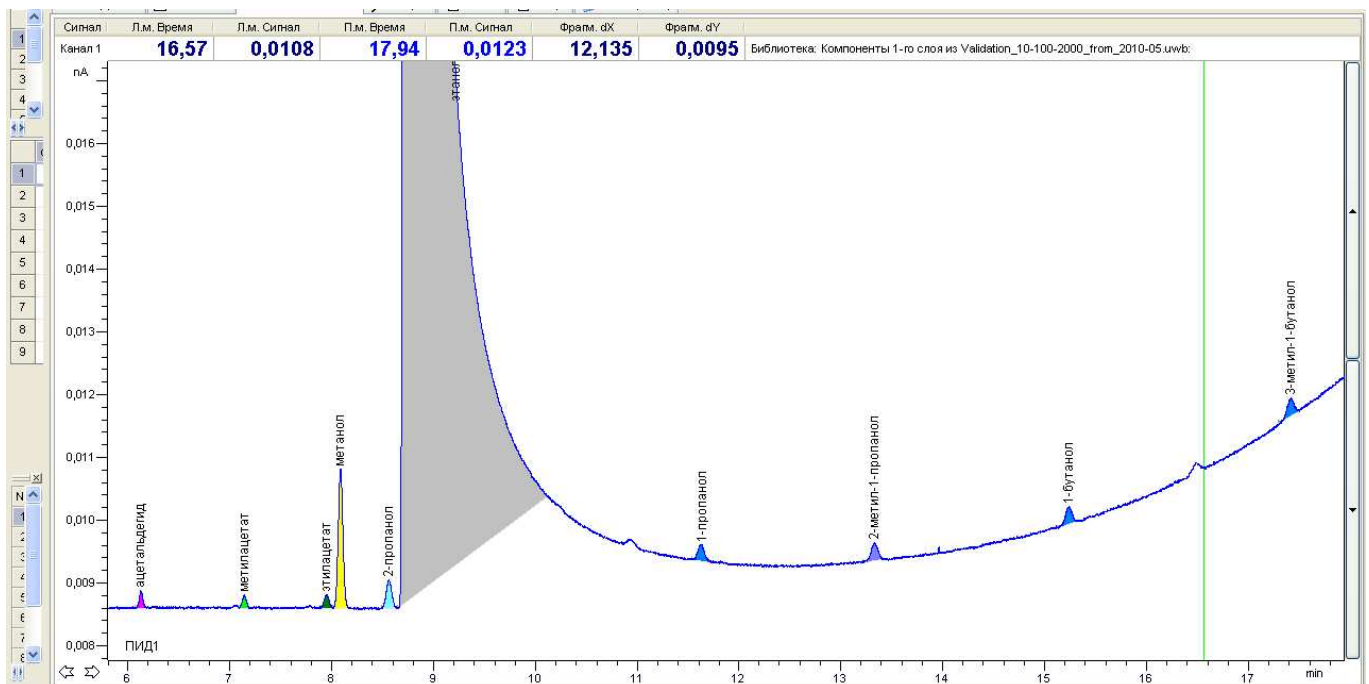


Рис. П4.52. Образец 2 изм. 22 - 0,5 мкл - Серия измерений 2 мг.

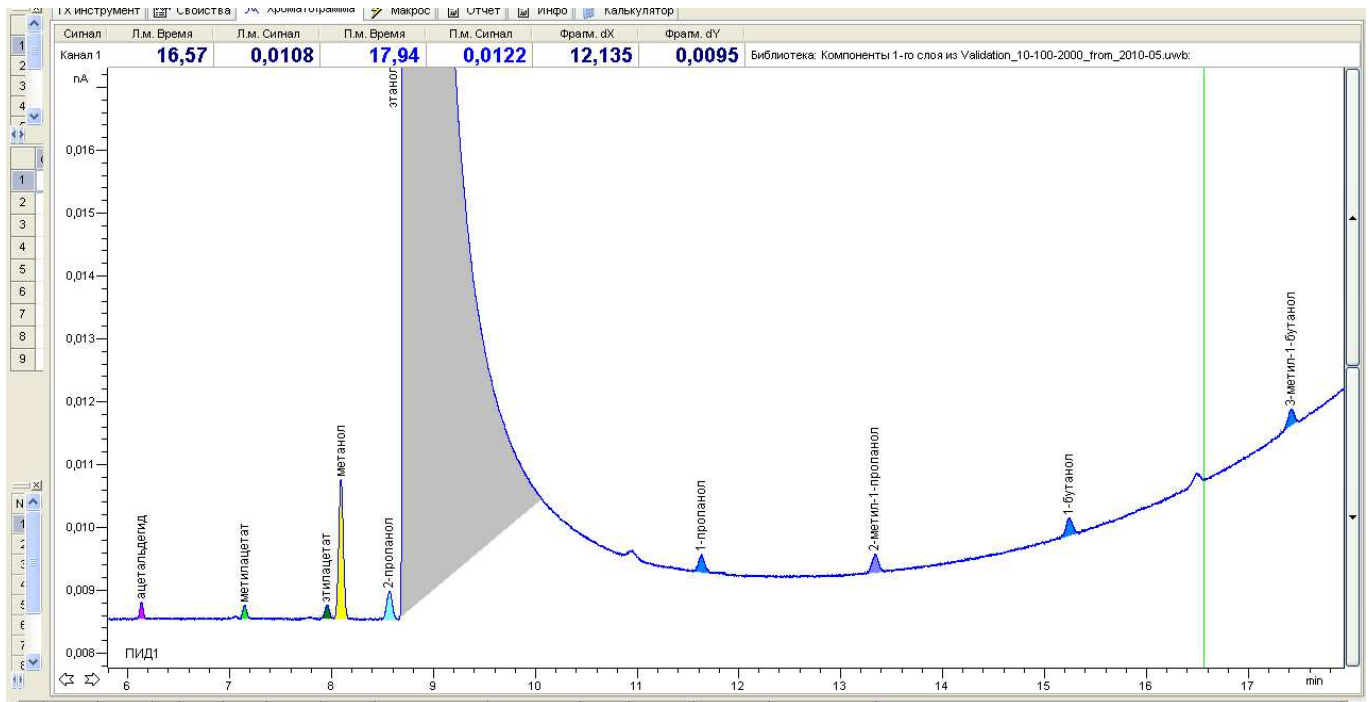


Рис. П4.53. Образец 2 изм. 23 - 0,5 мкл - Серия измерений 2 мг.

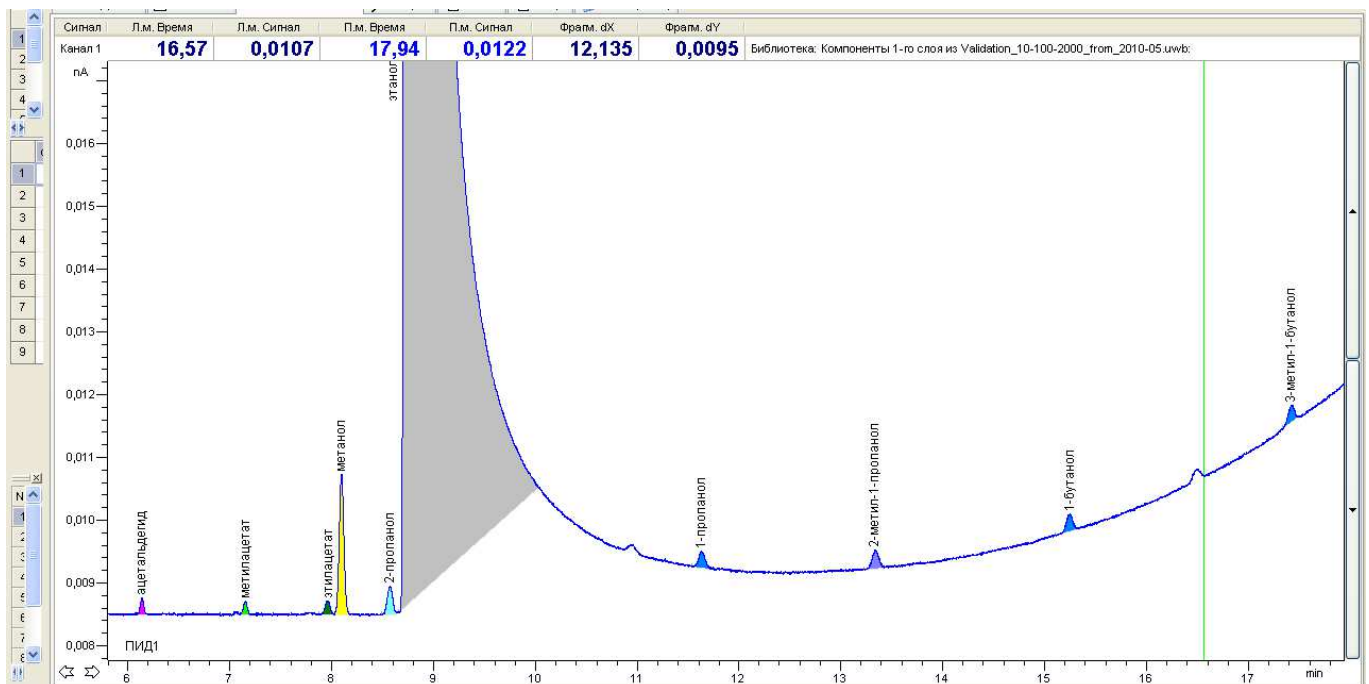


Рис. П4.54. Образец 2 изм. 24 - 0,5 мкл - Серия измерений 2 мг.

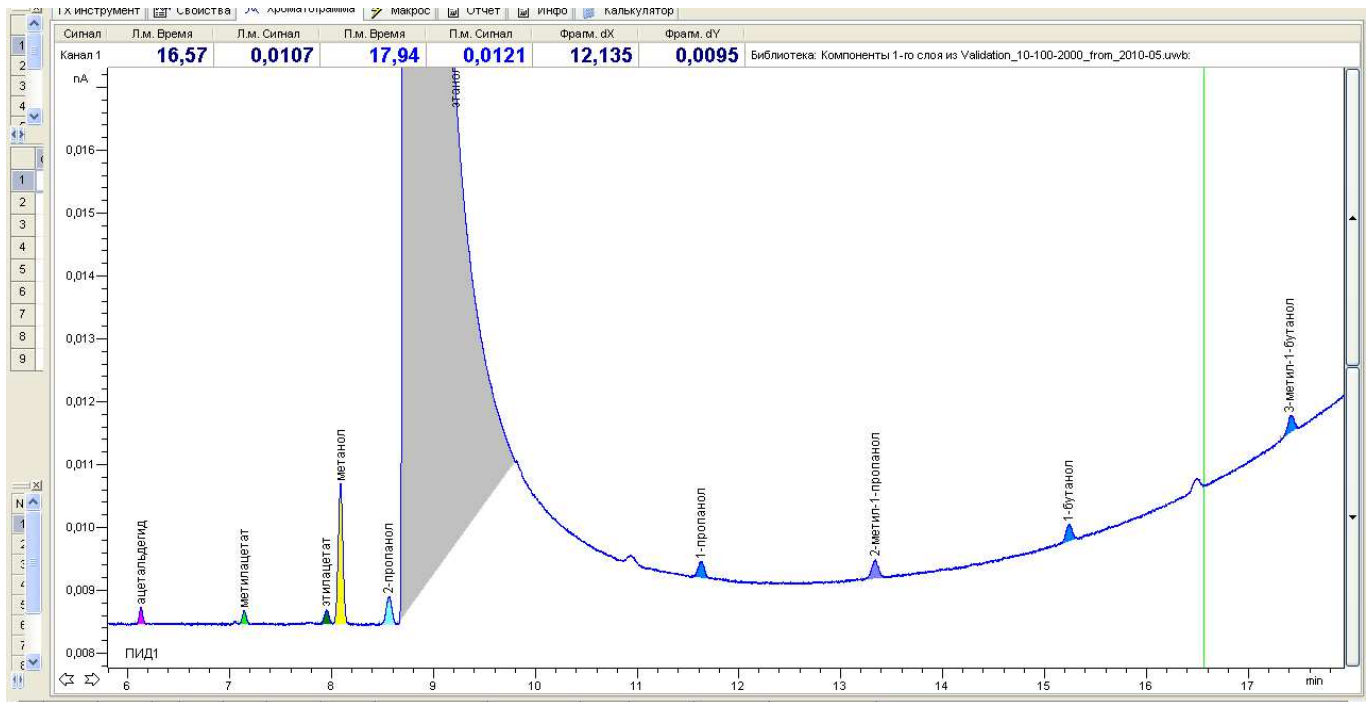


Рис. П4.55. Образец 2 изм. 25 - 0,5 мкл - Серия измерений 2 мг.

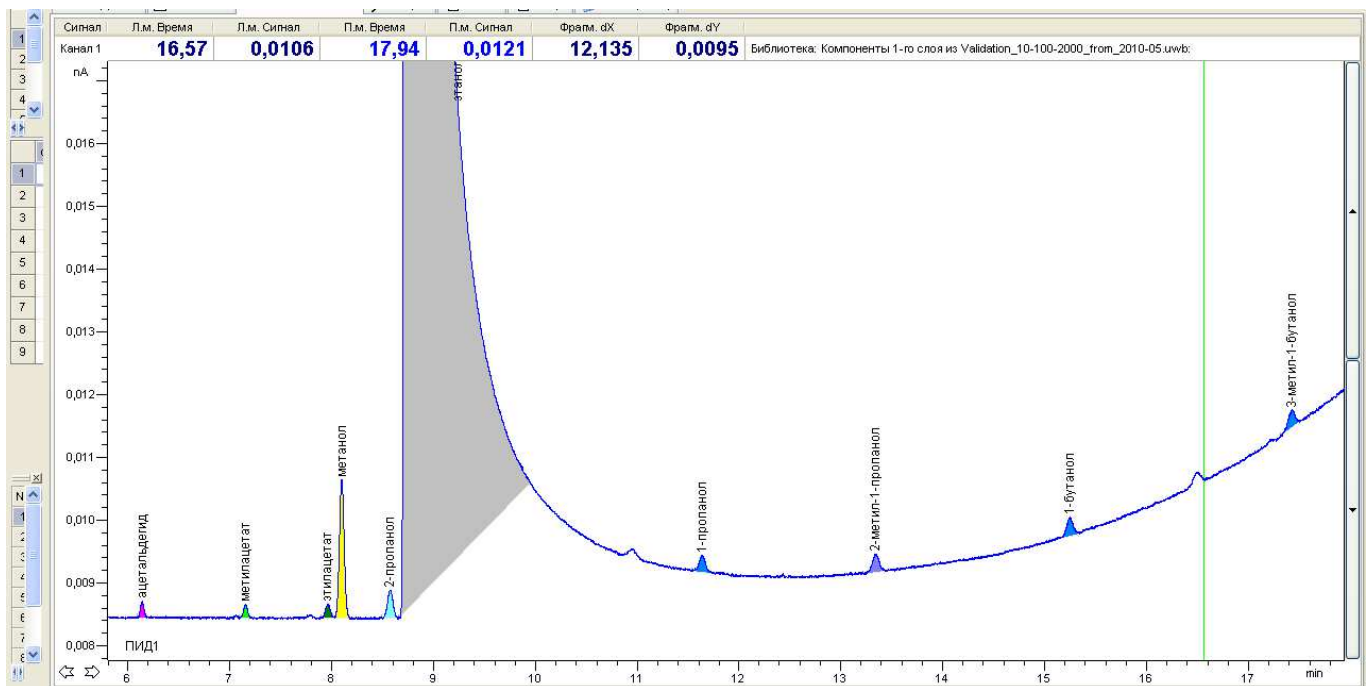


Рис. П4.56. Образец 2 изм. 26 - 0,5 мкл - Серия измерений 2 мг.

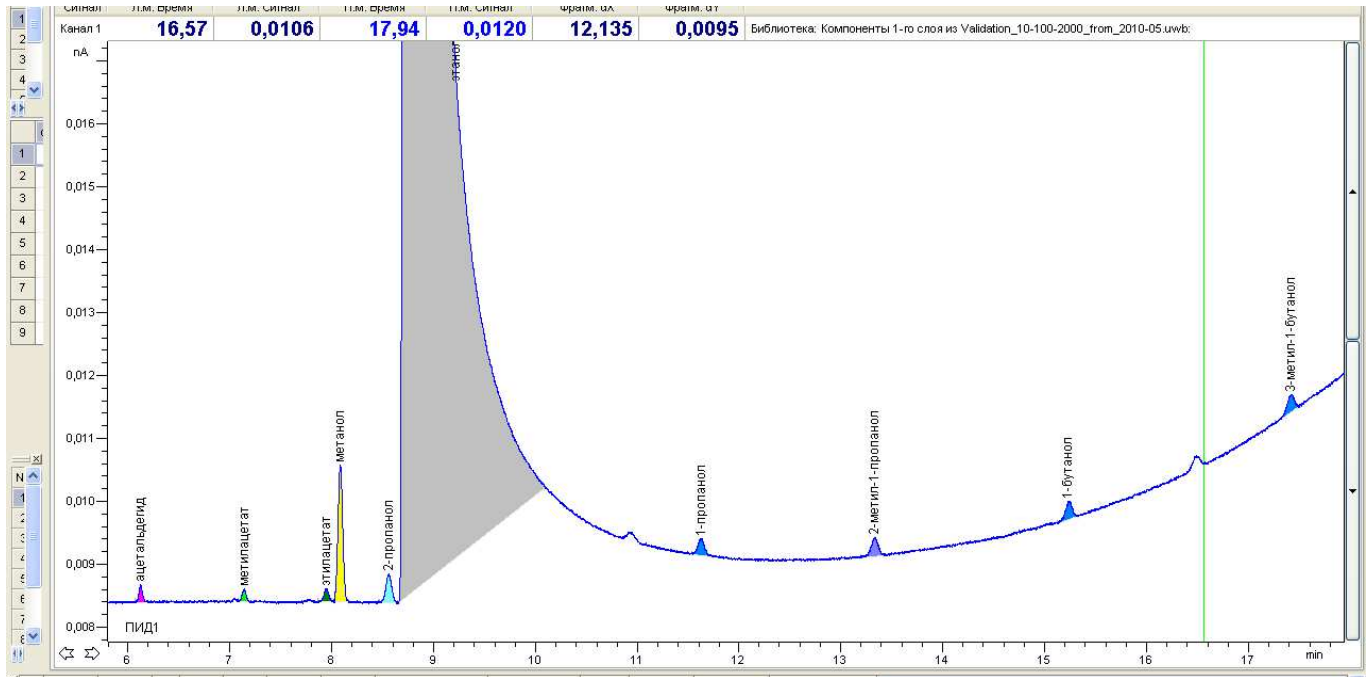


Рис. П4.57. Образец 2 изм. 27 - 0,5 мкл - Серия измерений 2 мг.

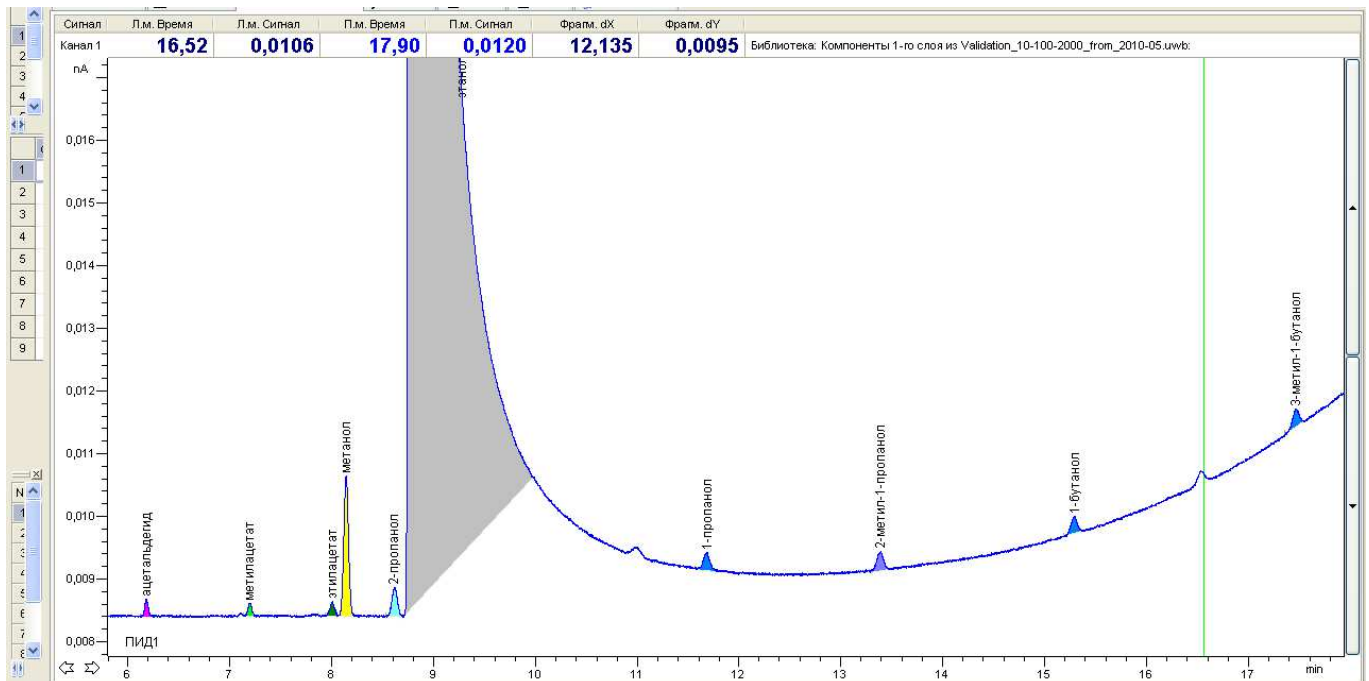


Рис. П4.58. Образец 2 изм. 28 - 0,5 мкл - Серия измерений 2 мг.

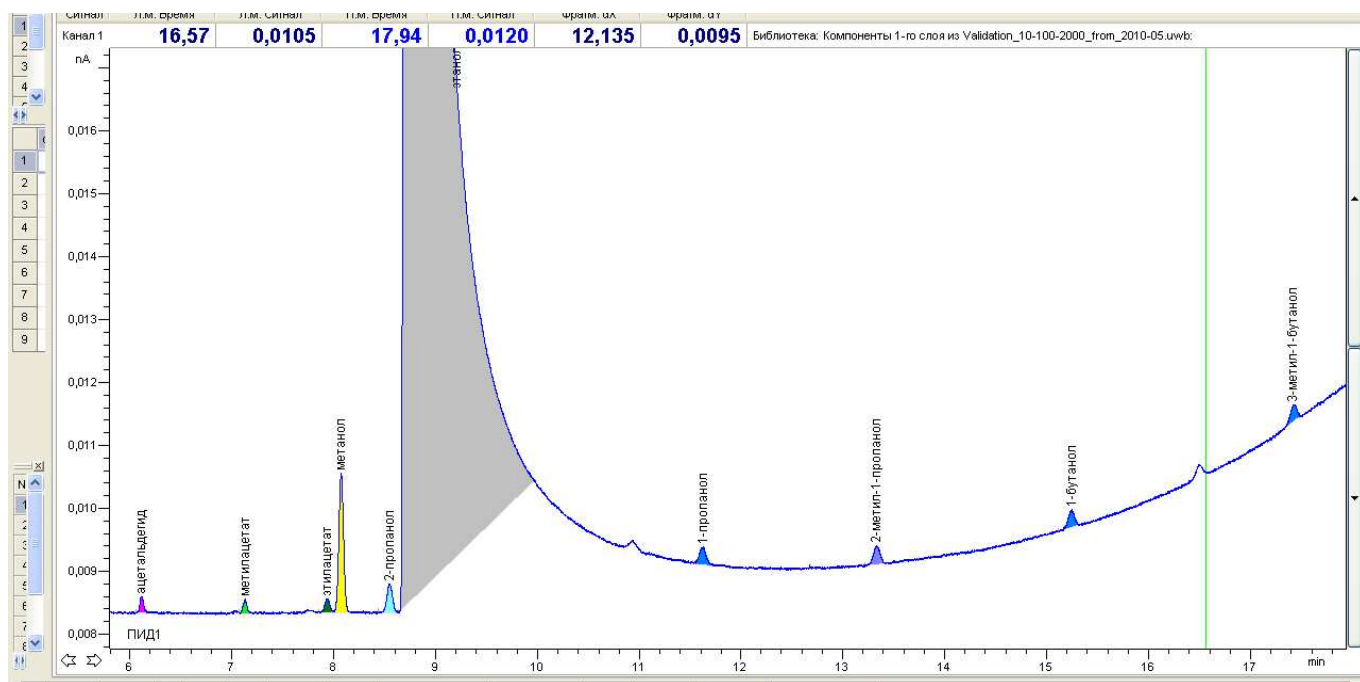


Рис. П4.59. Образец 2 изм. 29 - 0,5 мкл - Серия измерений 2 мг.

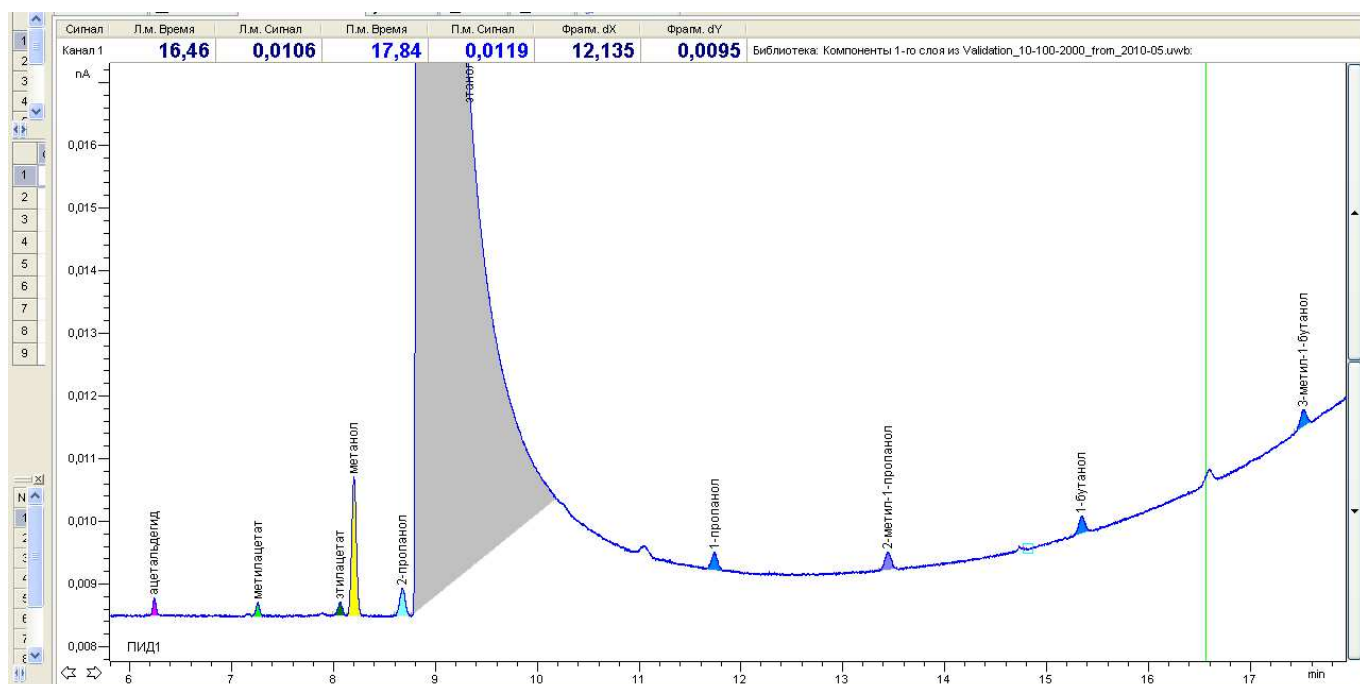


Рис. П4.60. Образец 2 изм. 30 - 0,5 мкл - Серия измерений 2 мг.

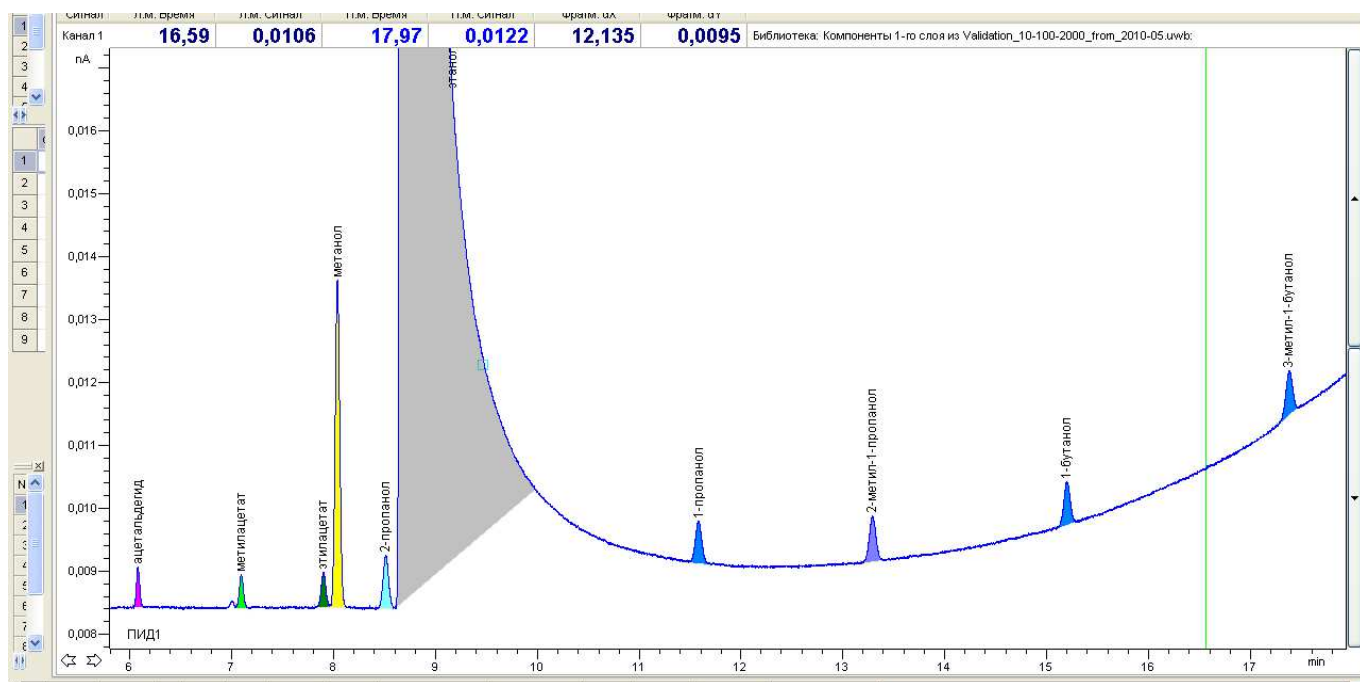


Рис. П4.61. Образец 3 изм. 1 - 0,5 мкл - Серия измерений 5 мг.

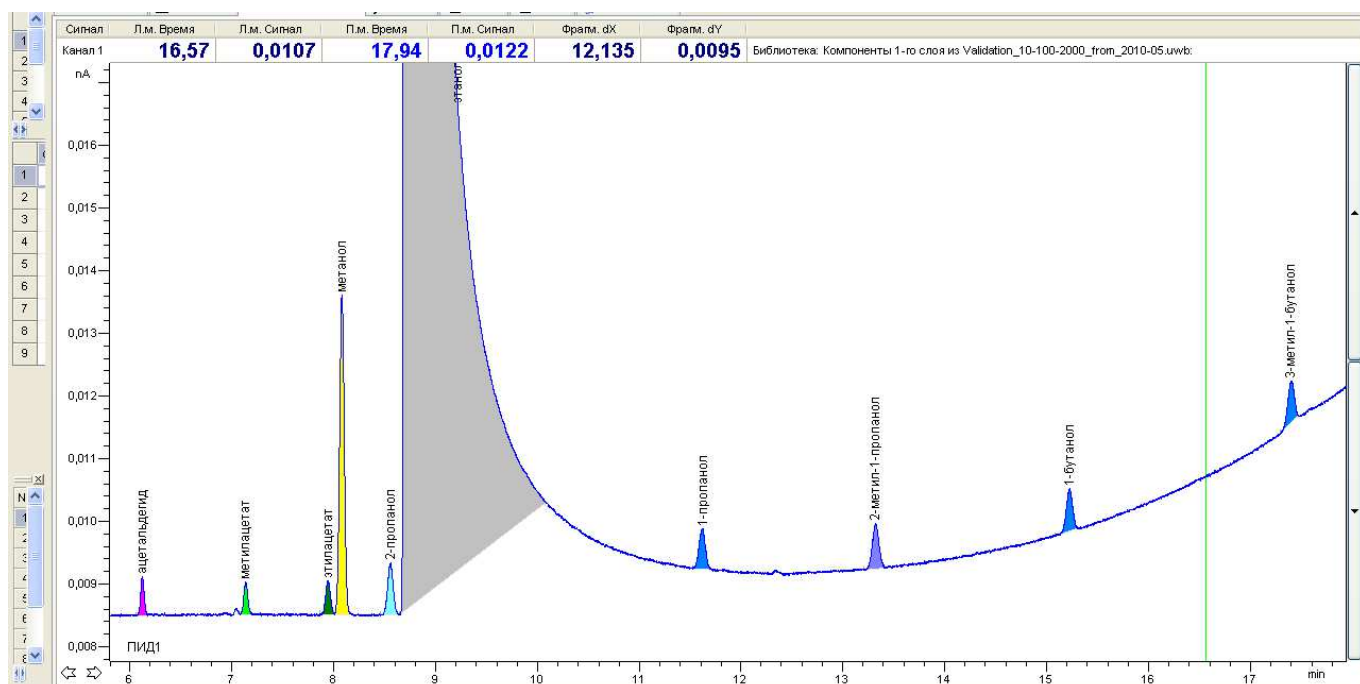


Рис. П4.62. Образец 3 изм. 2 - 0,5 мкл - Серия измерений 5 мг.

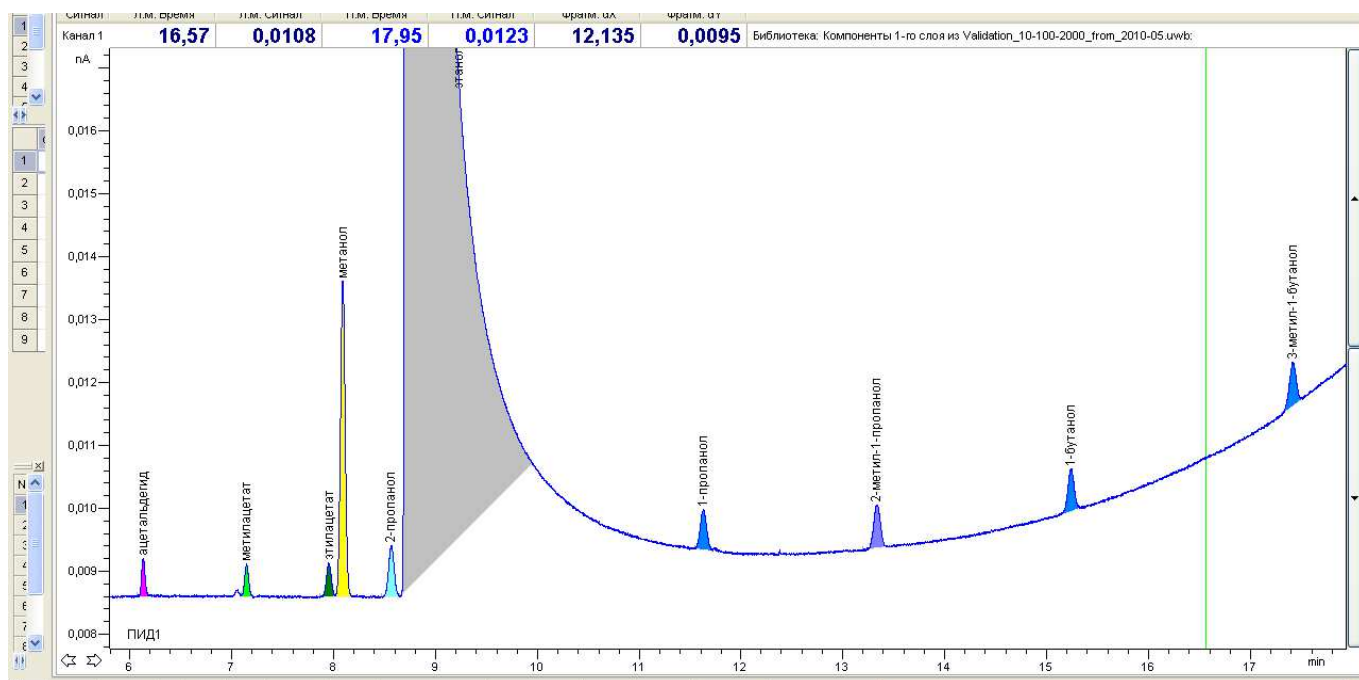


Рис. П4.63. Образец 3 изм. 3 - 0,5 мкл - Серия измерений 5 мг.

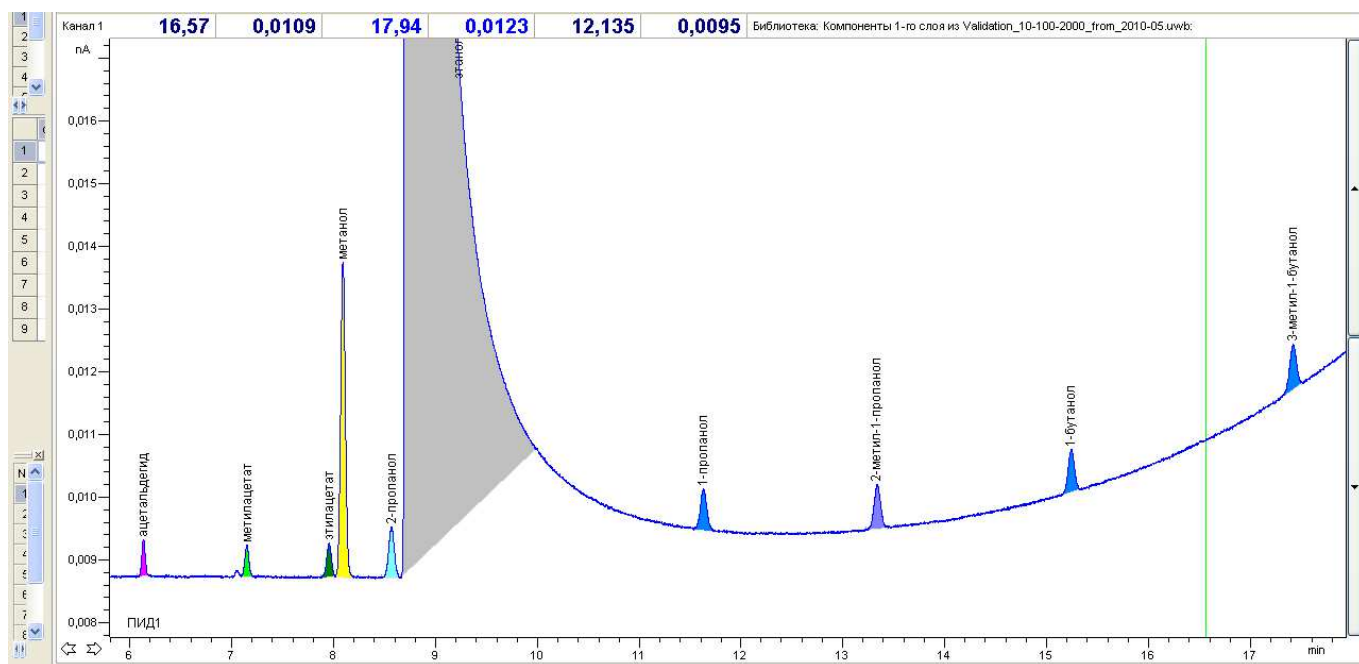


Рис. П4.64. Образец 3 изм. 4 - 0,5 мкл - Серия измерений 5 мг.

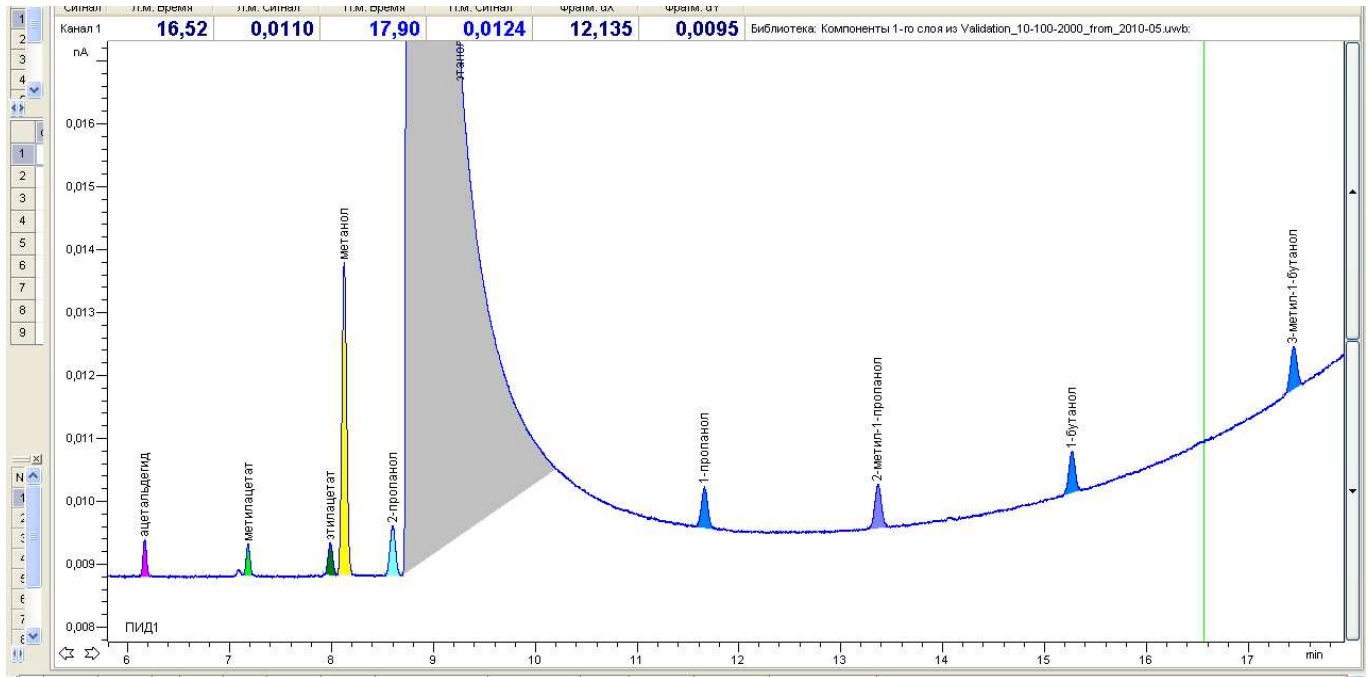


Рис. П4.65. Образец 3 изм. 5 - 0,5 мкл - Серия измерений 5 мг.

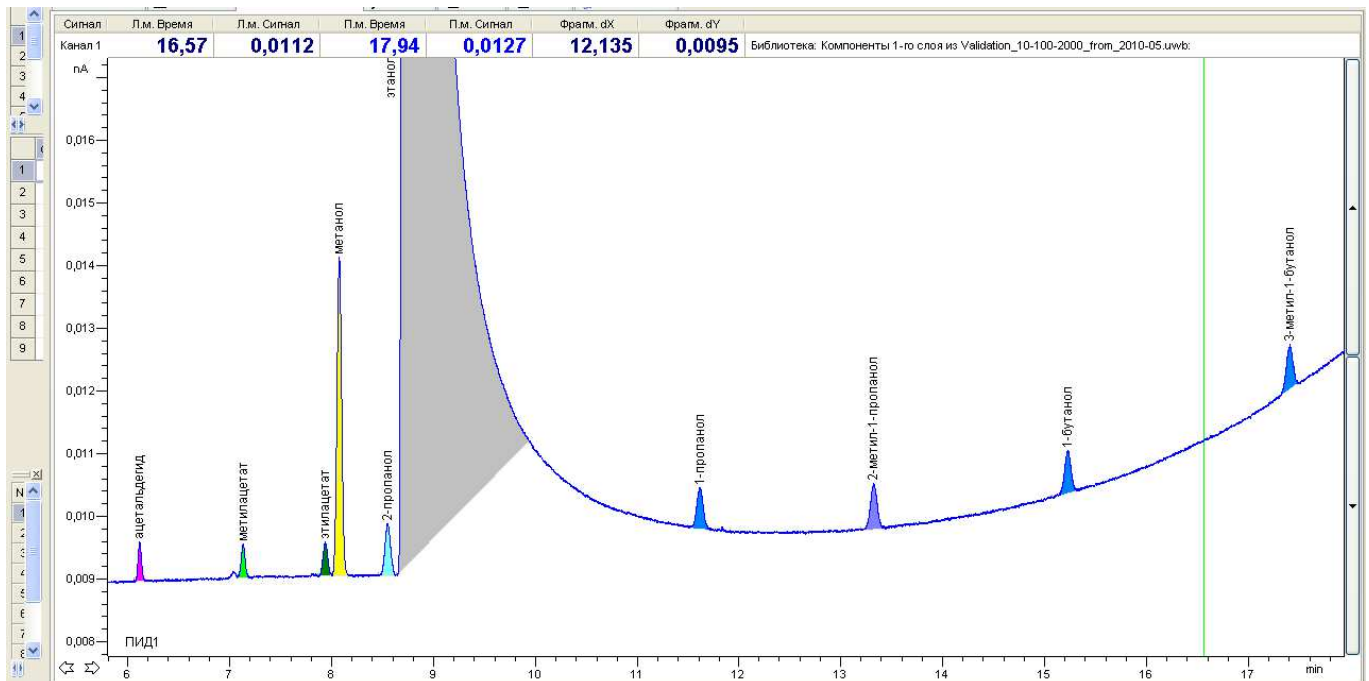


Рис. П4.66. Образец 3 изм. 6 - 0,5 мкл - Серия измерений 5 мг.

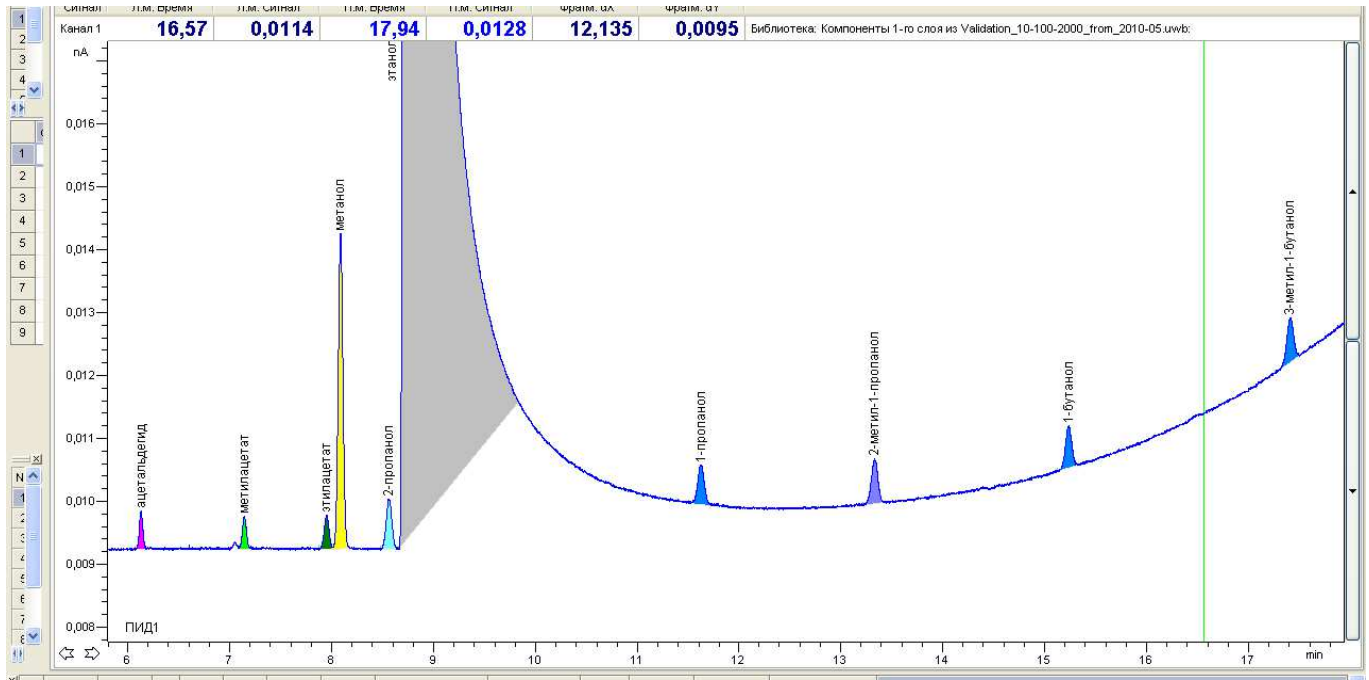


Рис. П4.67. Образец 3 изм. 7 - 0,5 мкл - Серия измерений 5 мг.

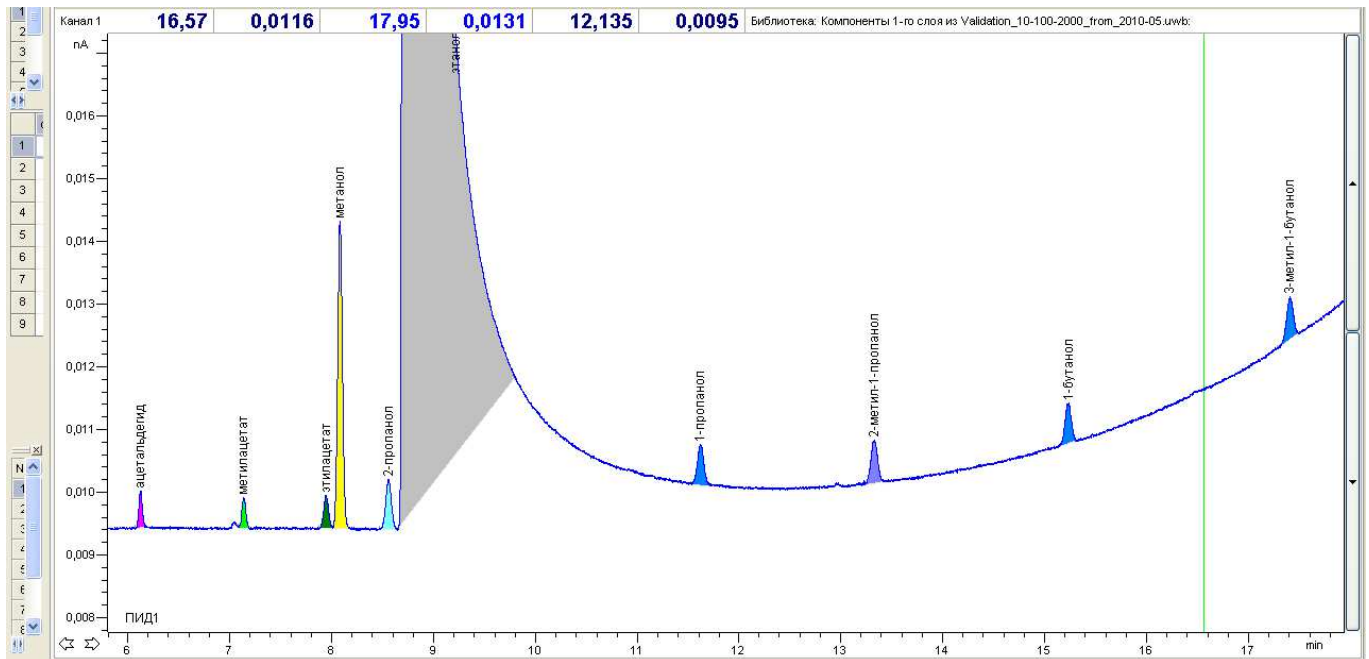


Рис. П4.68. Образец 3 изм. 8 - 0,5 мкл - Серия измерений 5 мг.

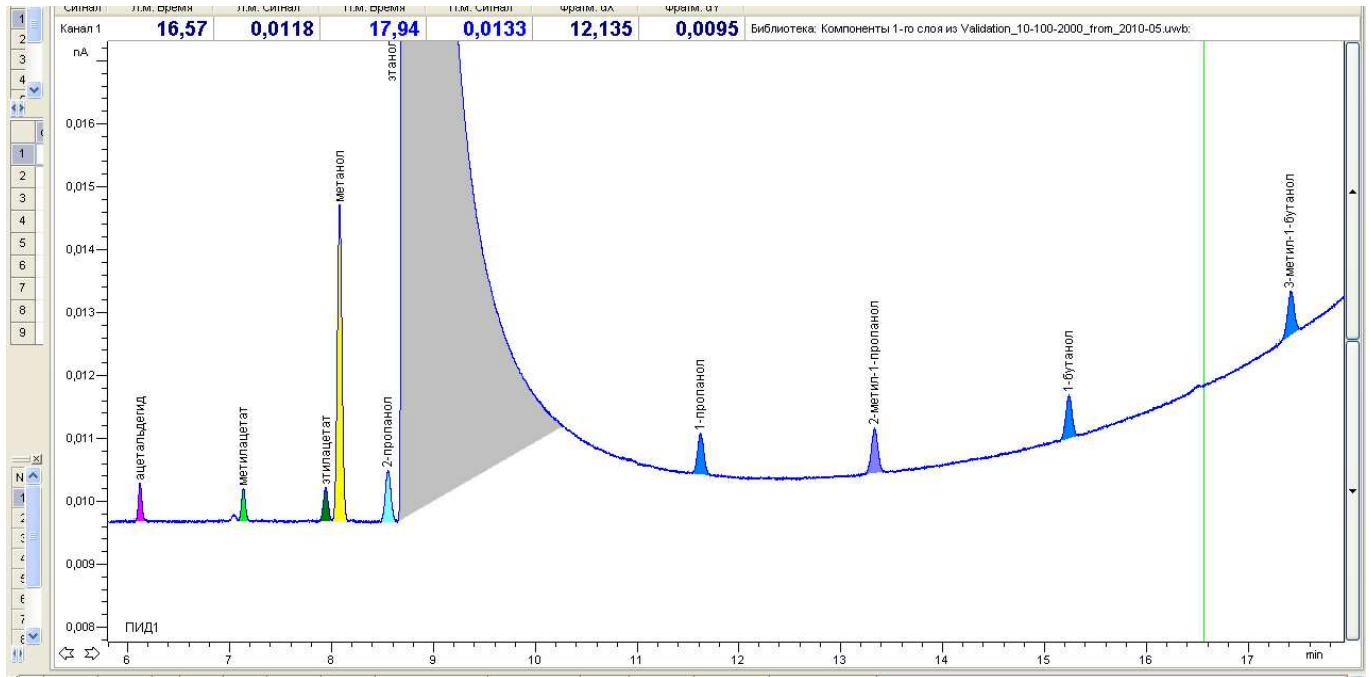


Рис. П4.69. Образец 3 изм. 9 - 0,5 мкл - Серия измерений 5 мг.

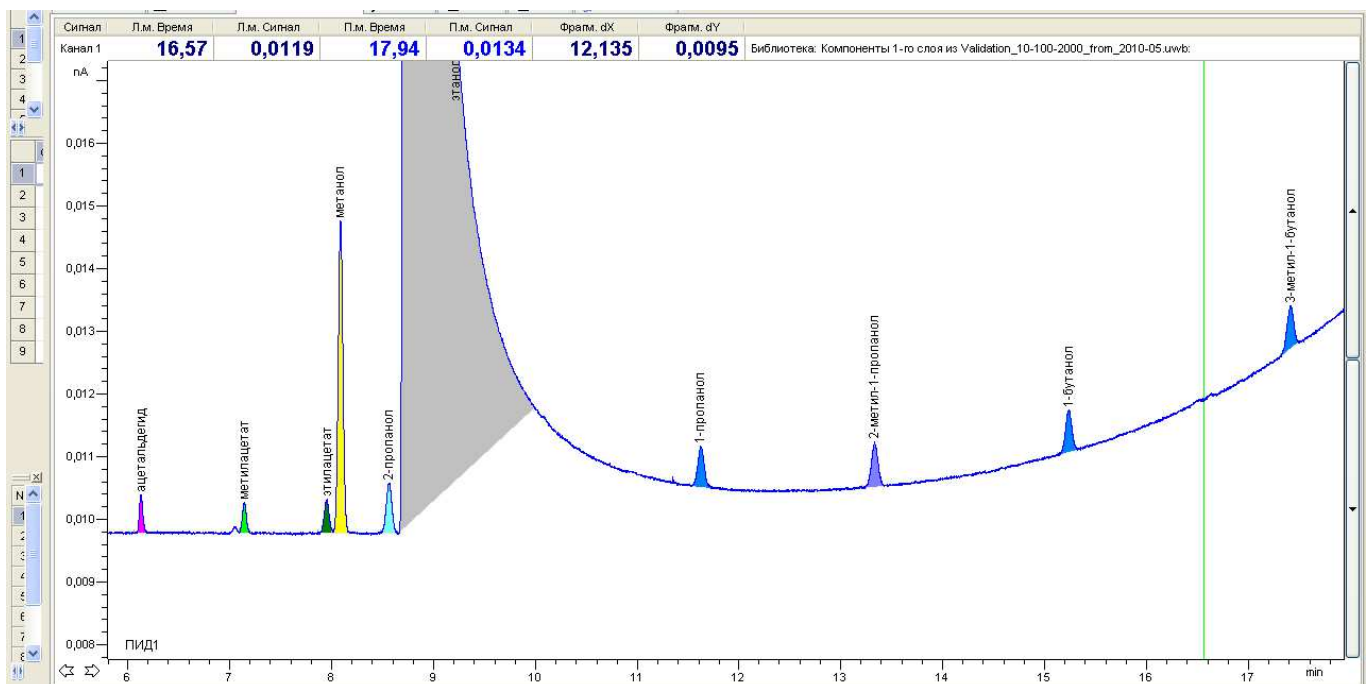


Рис. П4.70. Образец 3 изм. 10 - 0,5 мкл - Серия измерений 5 мг.

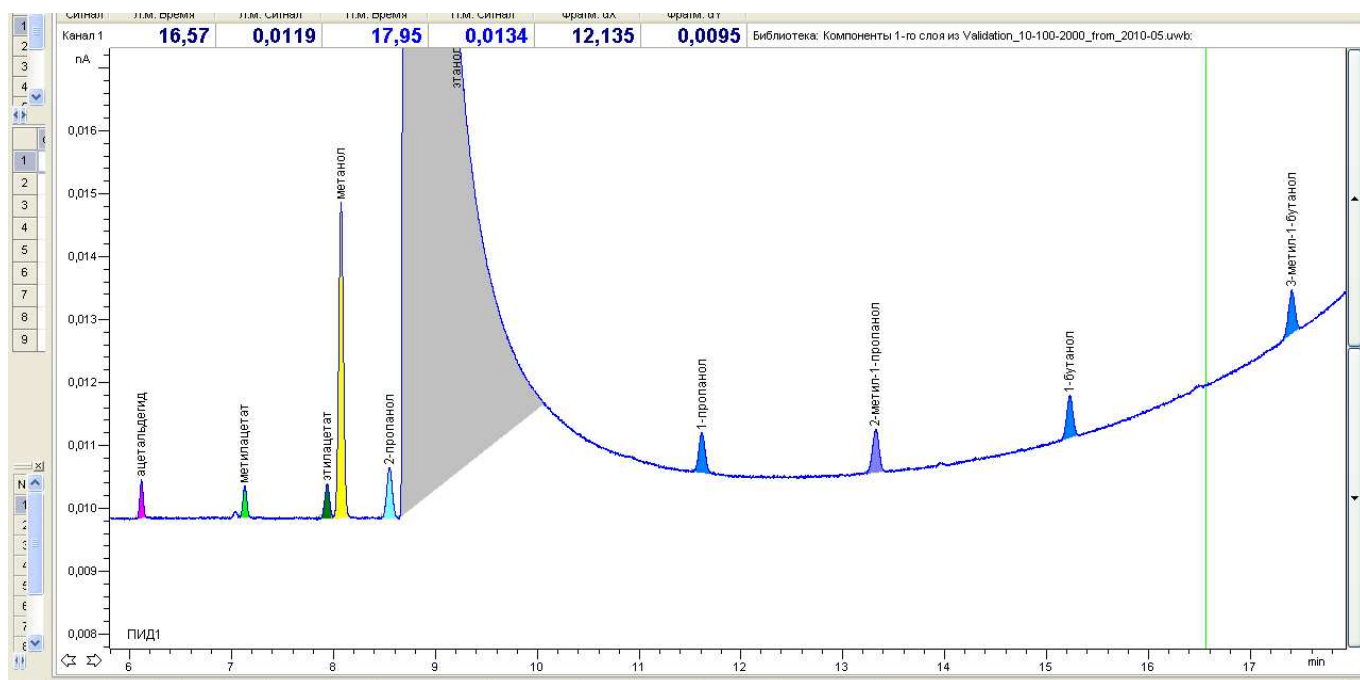


Рис. П4.71. Образец 3 изм. 11 - 0,5 мкл - Серия измерений 5 мг.

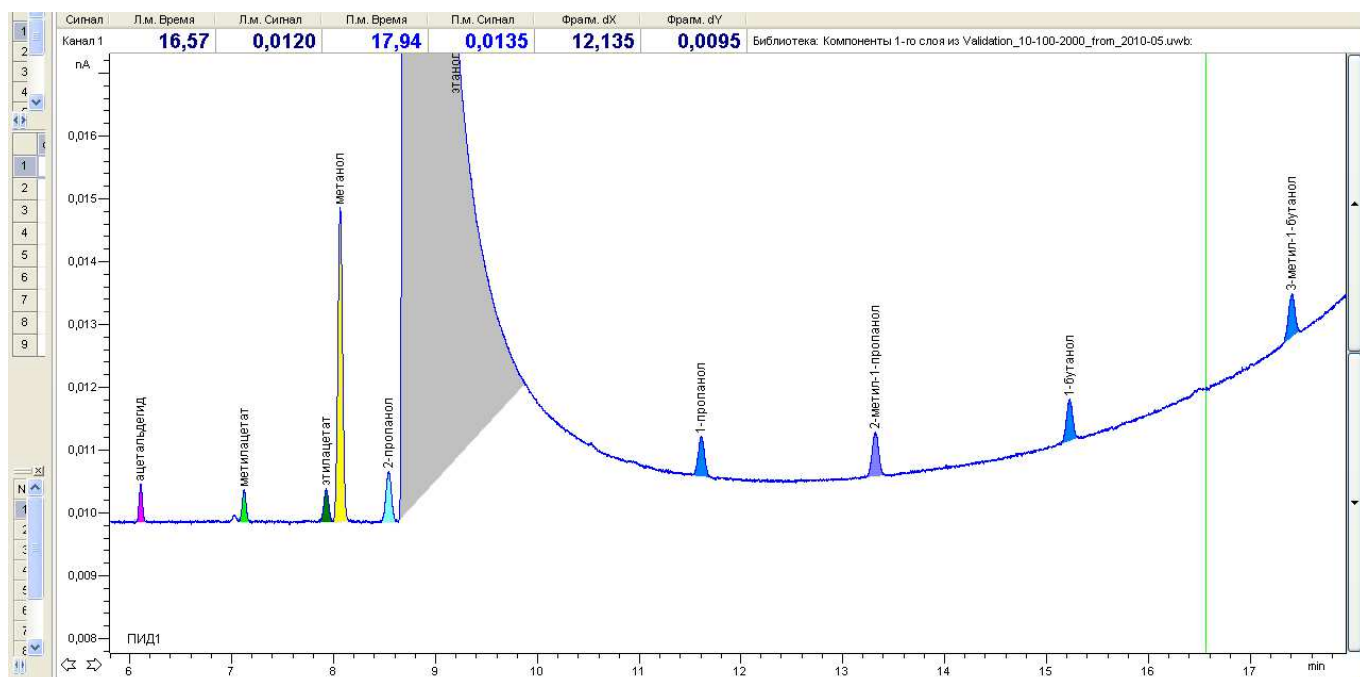


Рис. П4.72. Образец 3 изм. 12 - 0,5 мкл - Серия измерений 5 мг.

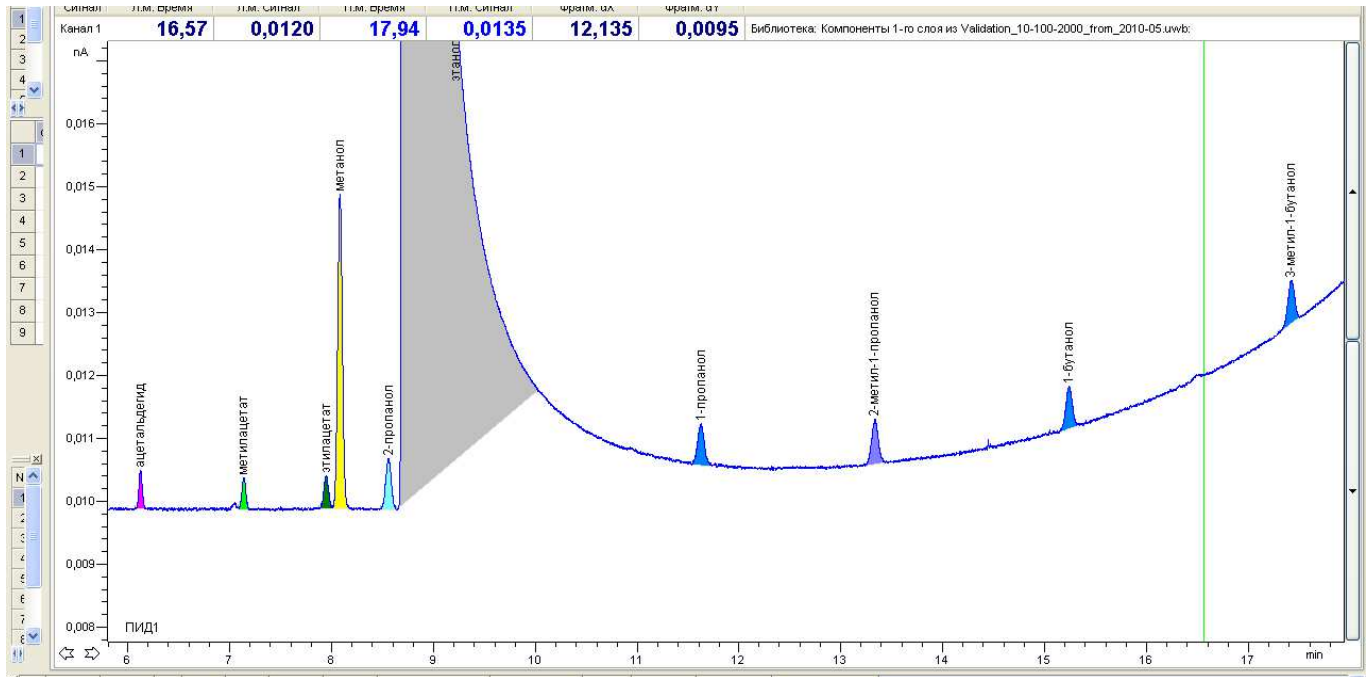


Рис. П4.73. Образец 3 изм. 13 - 0,5 мкл - Серия измерений 5 мг.

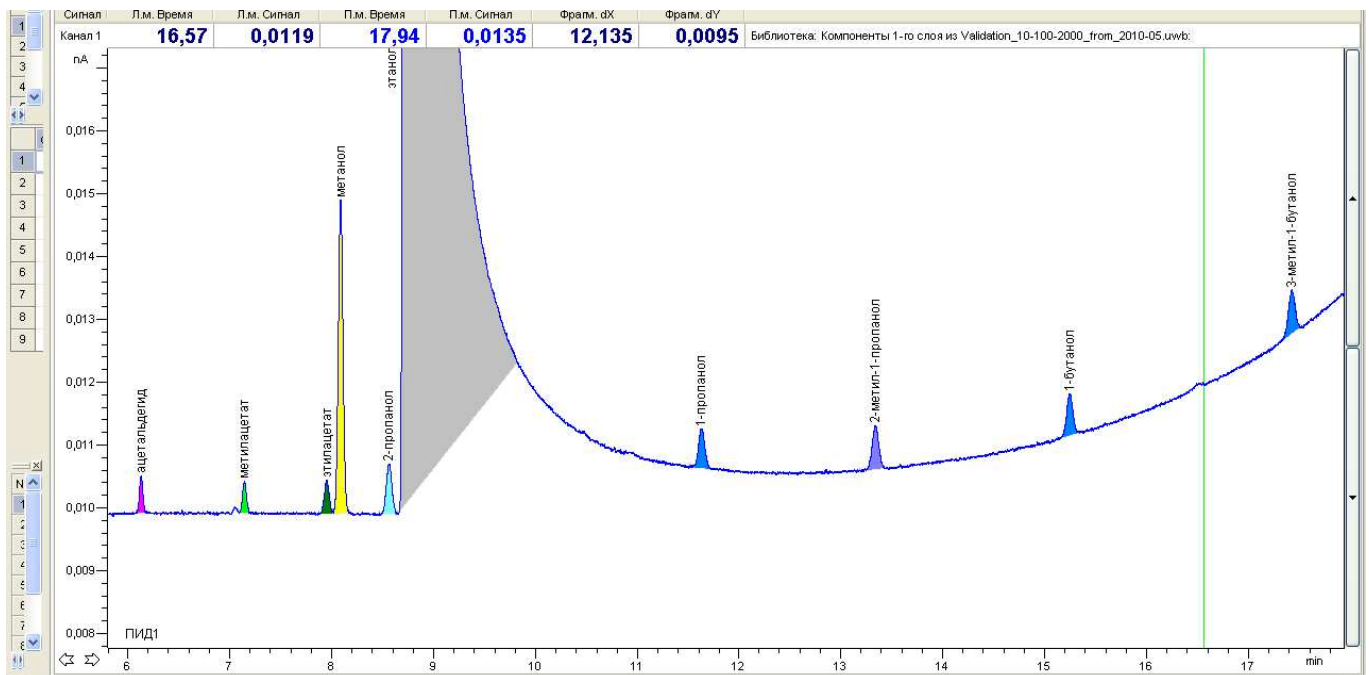


Рис. П4.74. Образец 3 изм. 14 - 0,5 мкл - Серия измерений 5 мг.

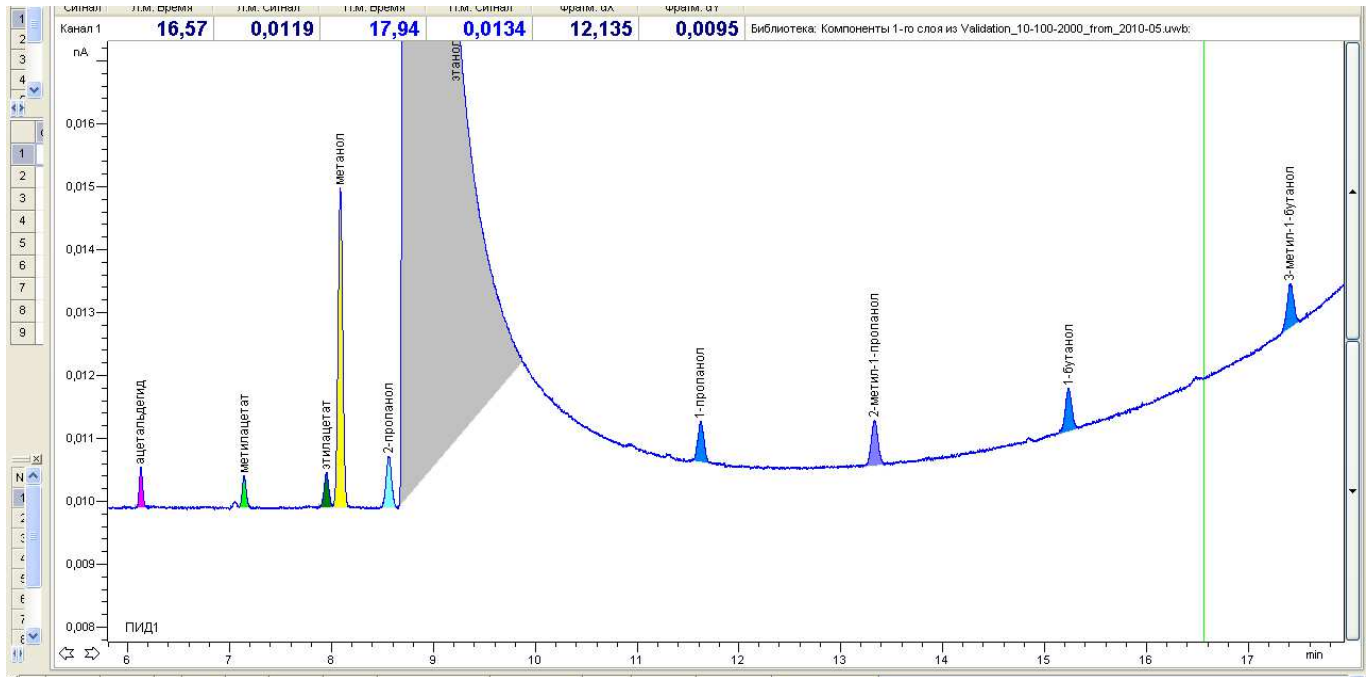


Рис. П4.75. Образец 3 изм. 15 - 0,5 мкл - Серия измерений 5 мг.

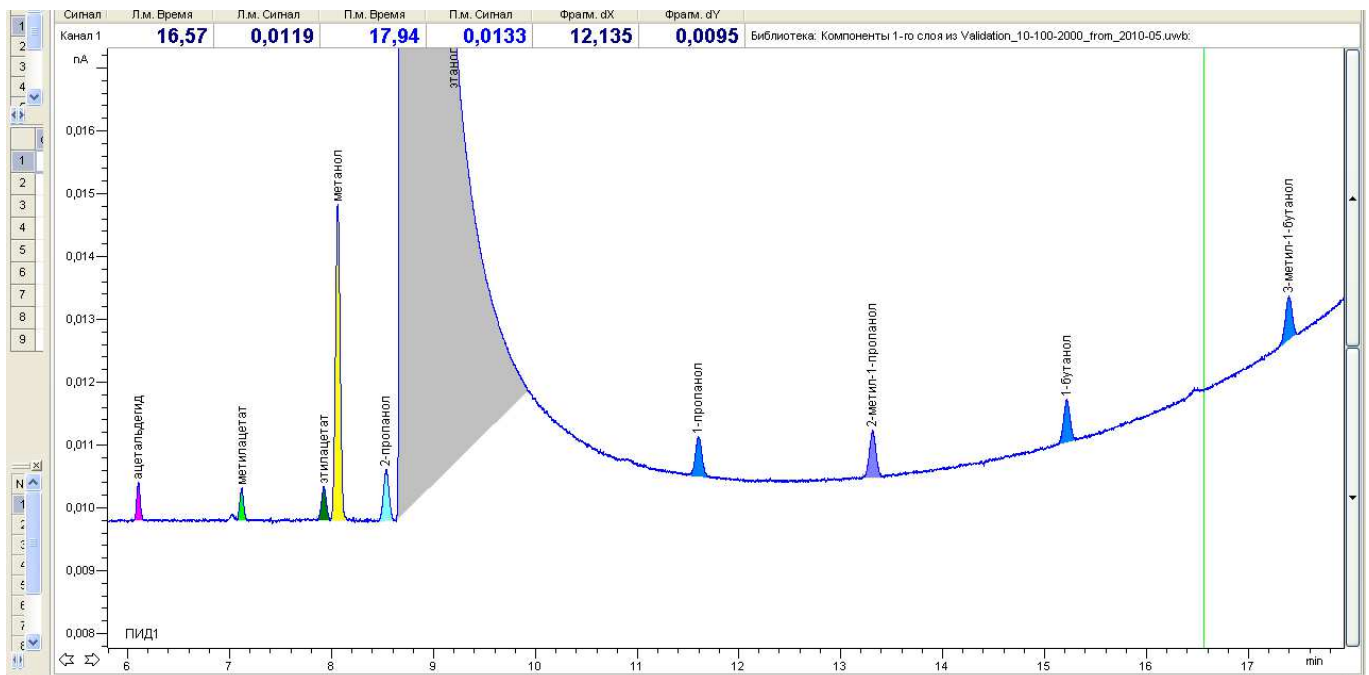


Рис. П4.76. Образец 3 изм. 16 - 0,5 мкл - Серия измерений 5 мг.

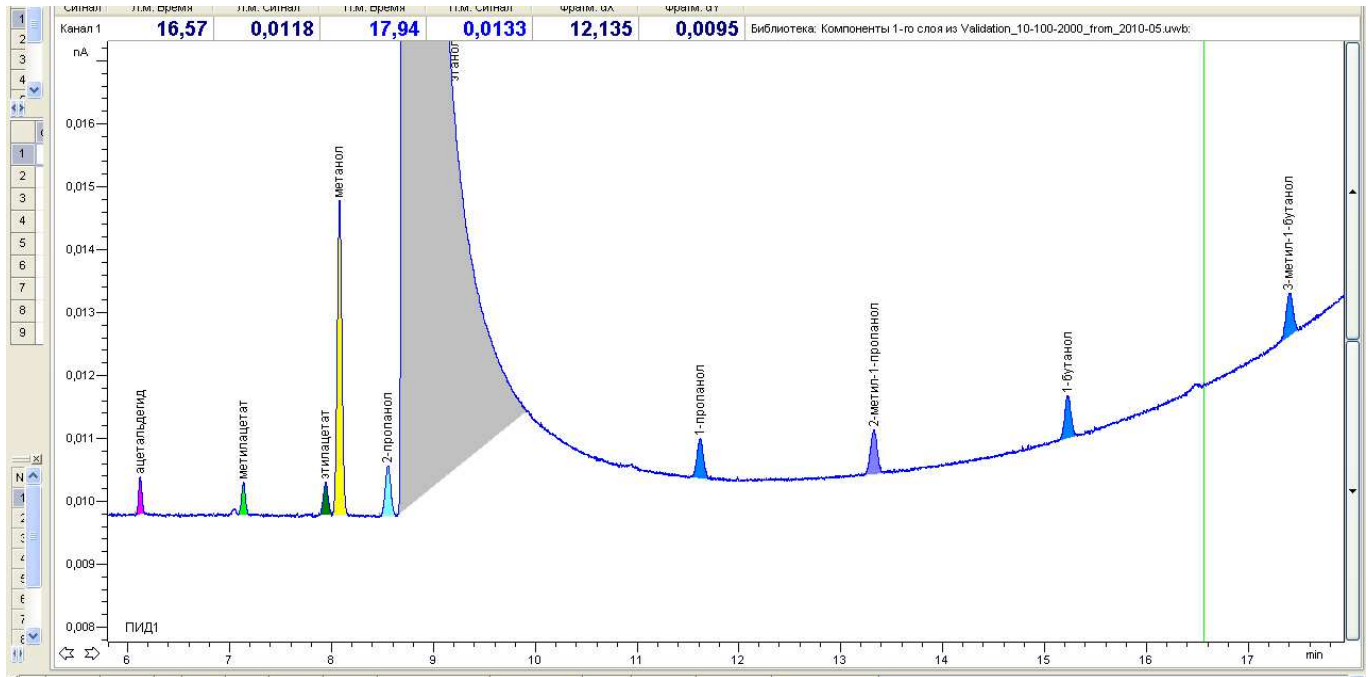


Рис. П4.77. Образец 3 изм. 17 - 0,5 мкл - Серия измерений 5 мг.

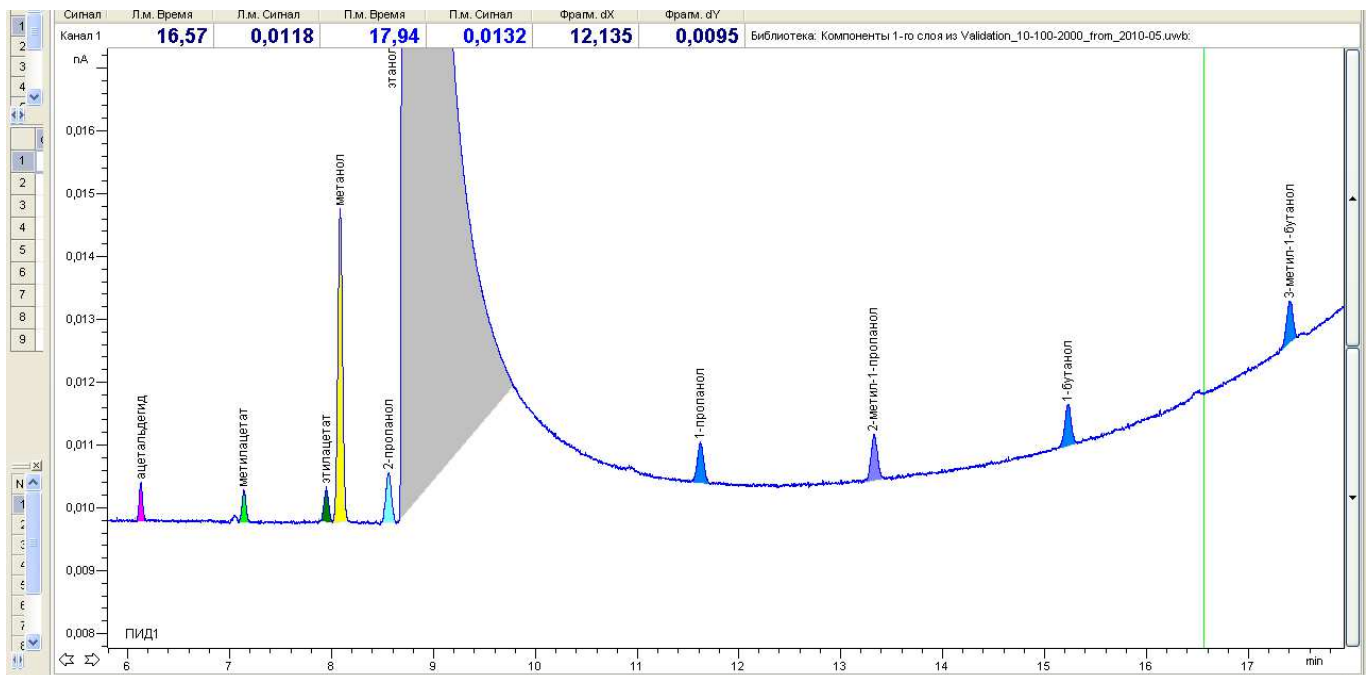


Рис. П4.78. Образец 3 изм. 18 - 0,5 мкл - Серия измерений 5 мг.



Рис. П4.79. Образец 3 изм. 19 - 0,5 мкл - Серия измерений 5 мг.

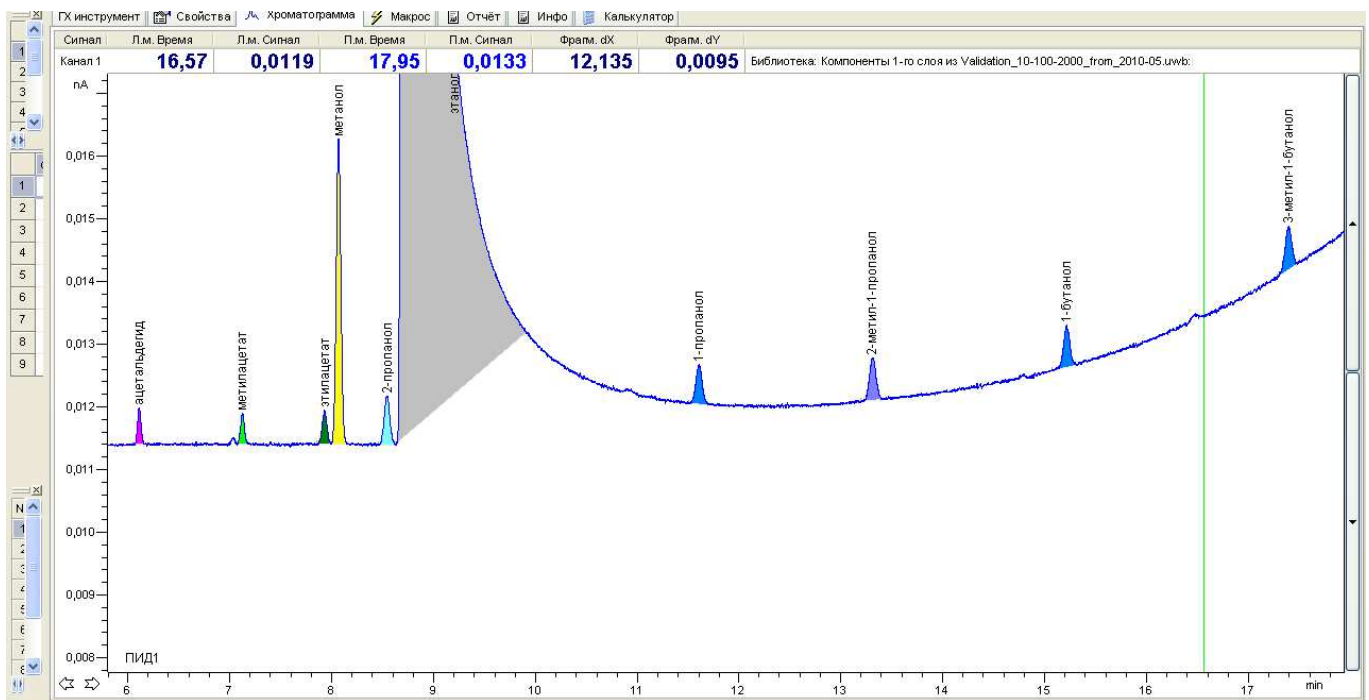


Рис. П4.80. Образец 3 изм. 20 - 0,5 мкл - Серия измерений 5 мг.

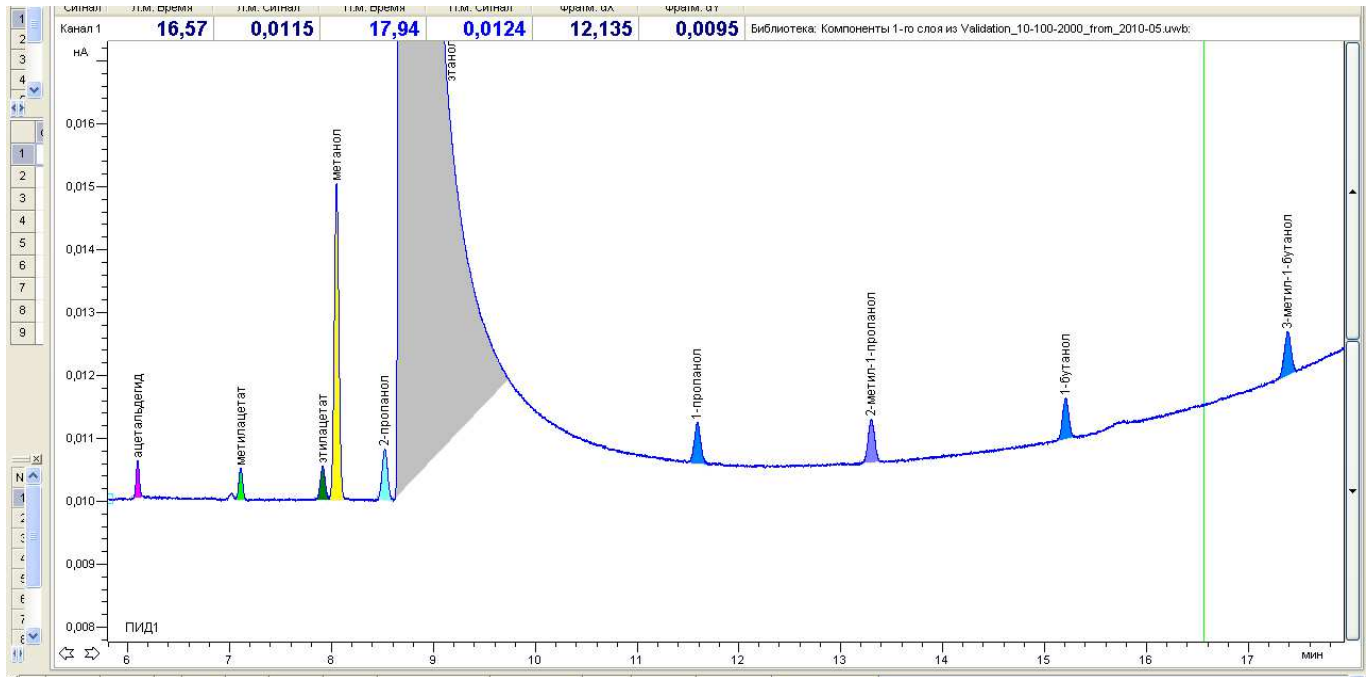


Рис. П4.81. Образец 3 изм. 21 - 0,5 мкл - Серия измерений 5 мг.

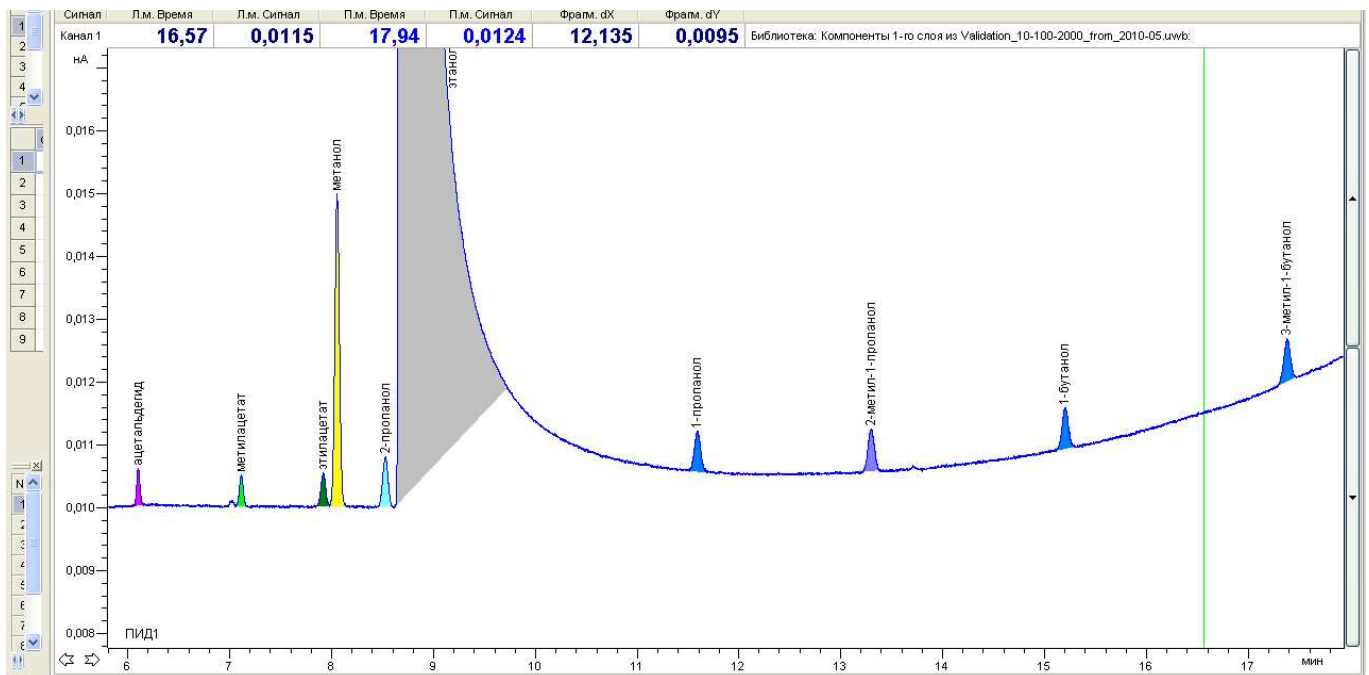


Рис. П4.82. Образец 3 изм. 22 - 0,5 мкл - Серия измерений 5 мг.

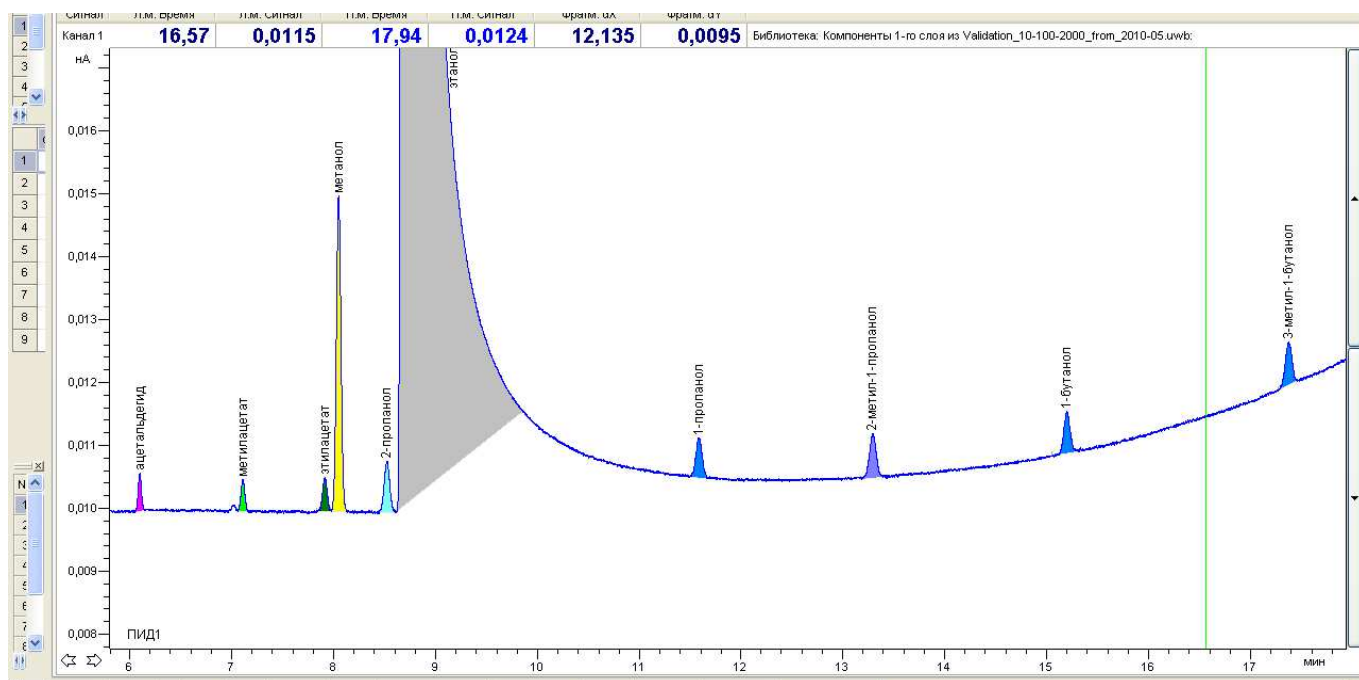


Рис. П4.83. Образец 3 изм. 23 - 0,5 мкл - Серия измерений 5 мг.

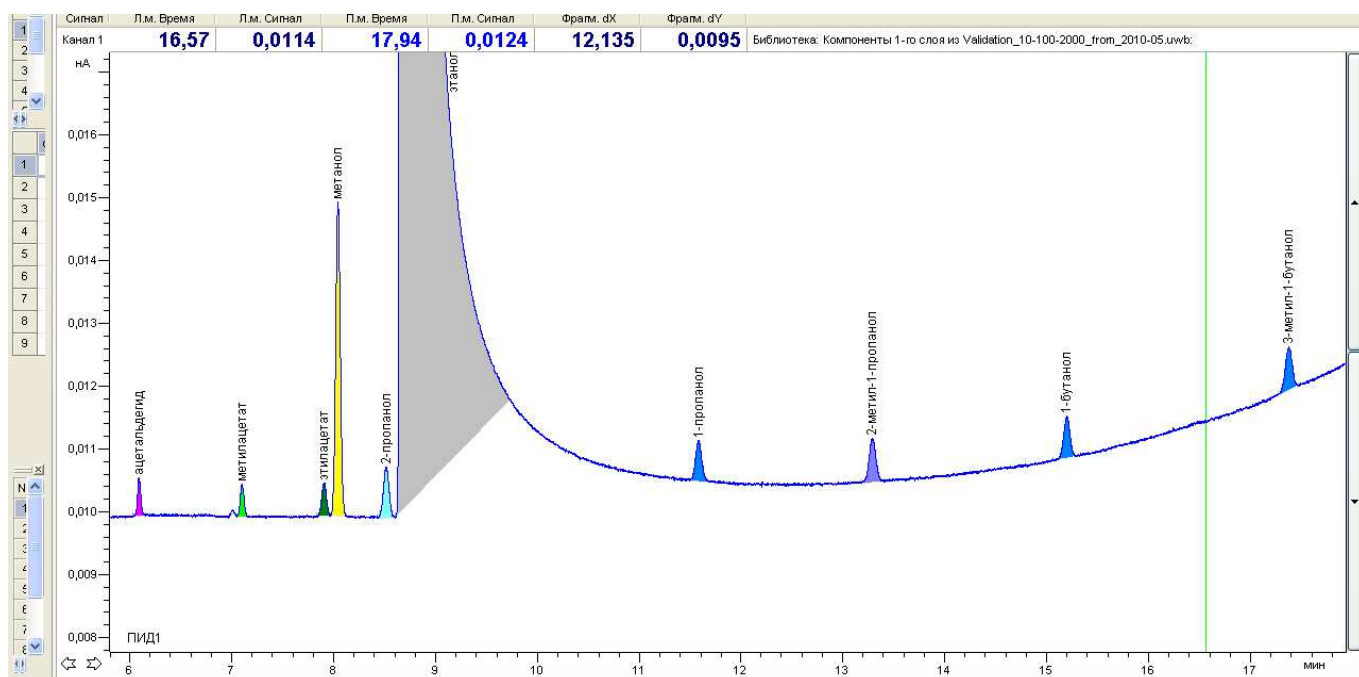


Рис. П4.84. Образец 3 изм. 24 - 0,5 мкл - Серия измерений 5 мг.

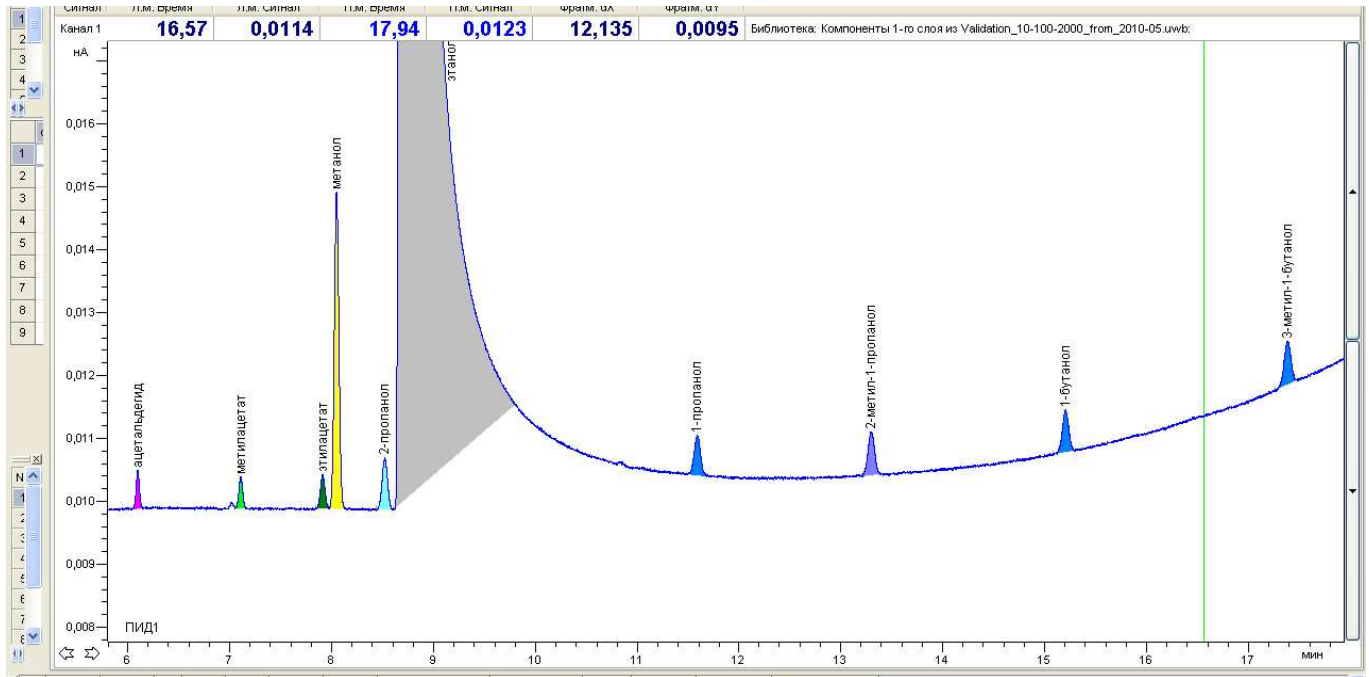


Рис. П4.85. Образец 3 изм. 25 - 0,5 мкл - Серия измерений 5 мг.

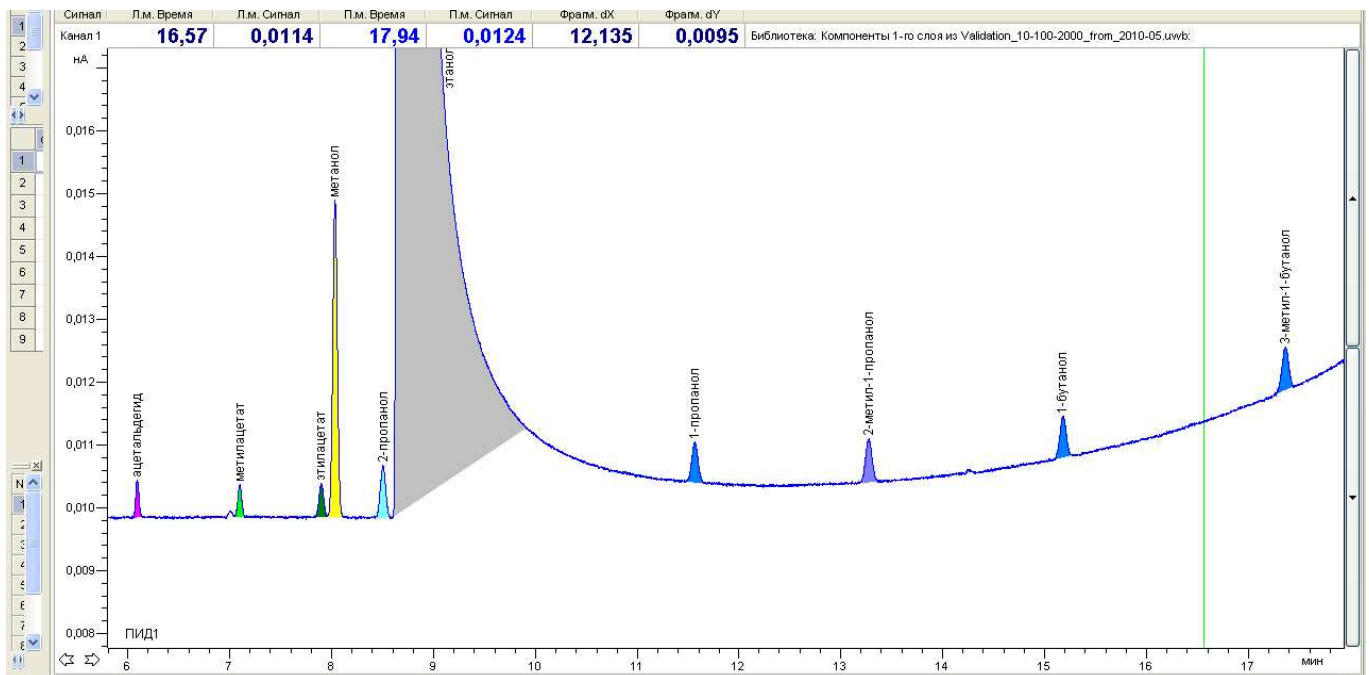


Рис. П4.86. Образец 3 изм. 26 - 0,5 мкл - Серия измерений 5 мг.

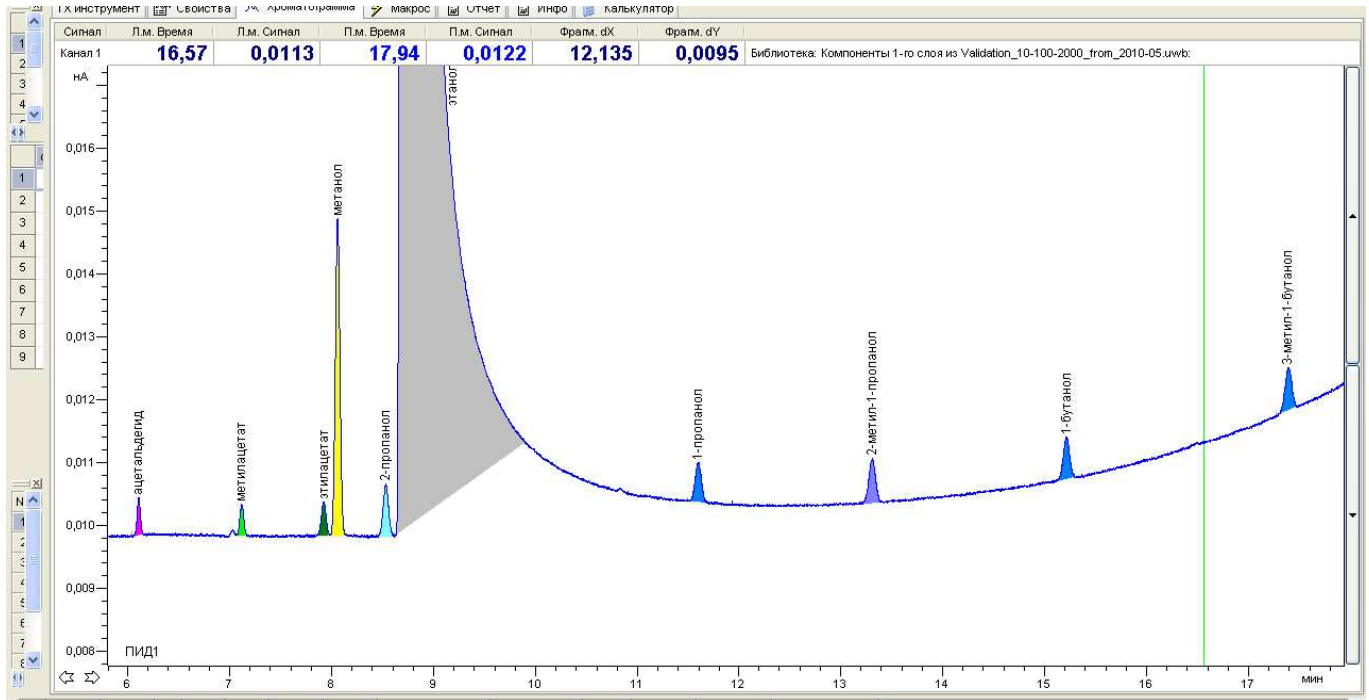


Рис. П4.87. Образец 3 изм. 27 - 0,5 мкл - Серия измерений 5 мг.

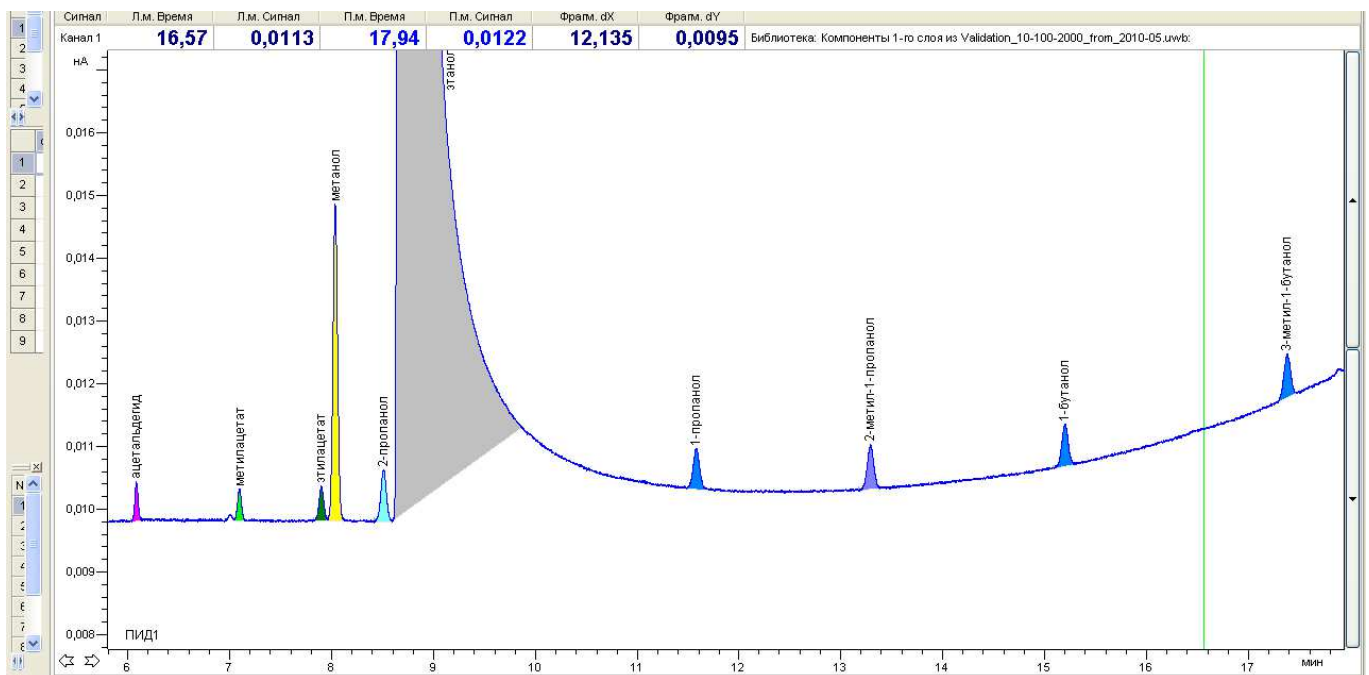


Рис. П4.88. Образец 3 изм. 28 - 0,5 мкл - Серия измерений 5 мг.

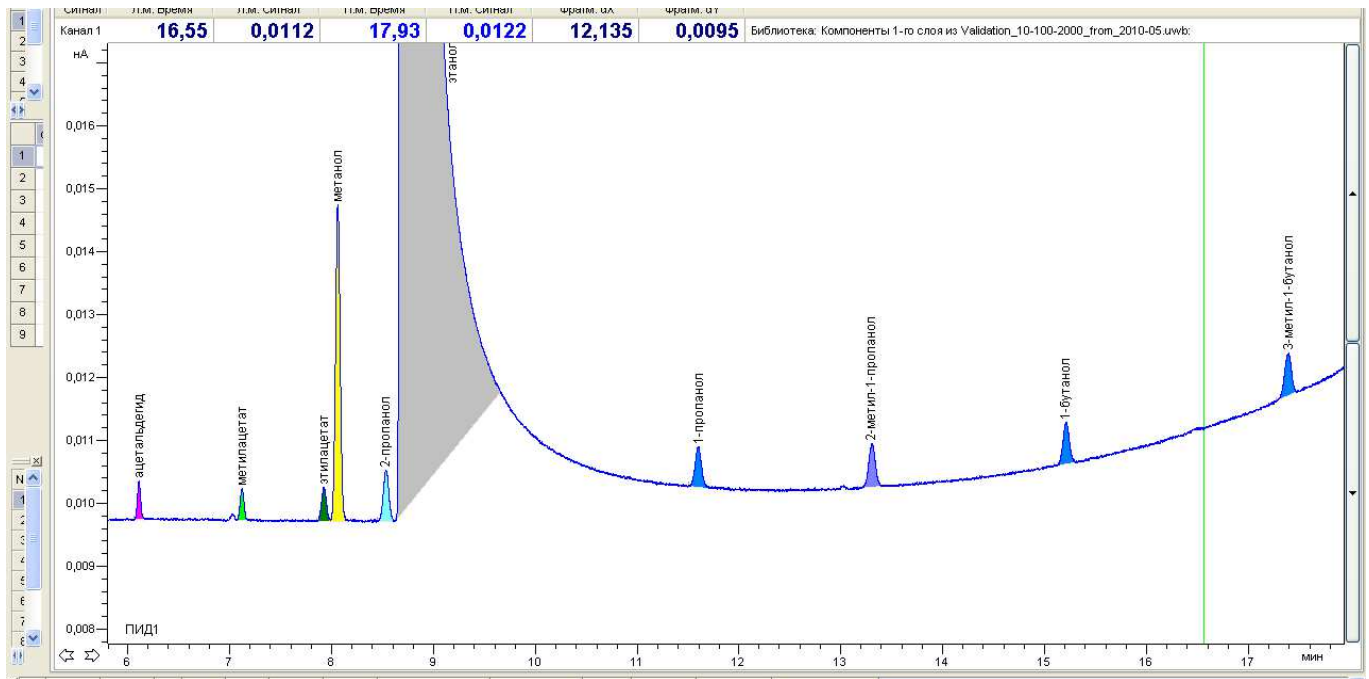


Рис. П4.89. Образец 3 изм. 29 - 0,5 мкл - Серия измерений 5 мг.

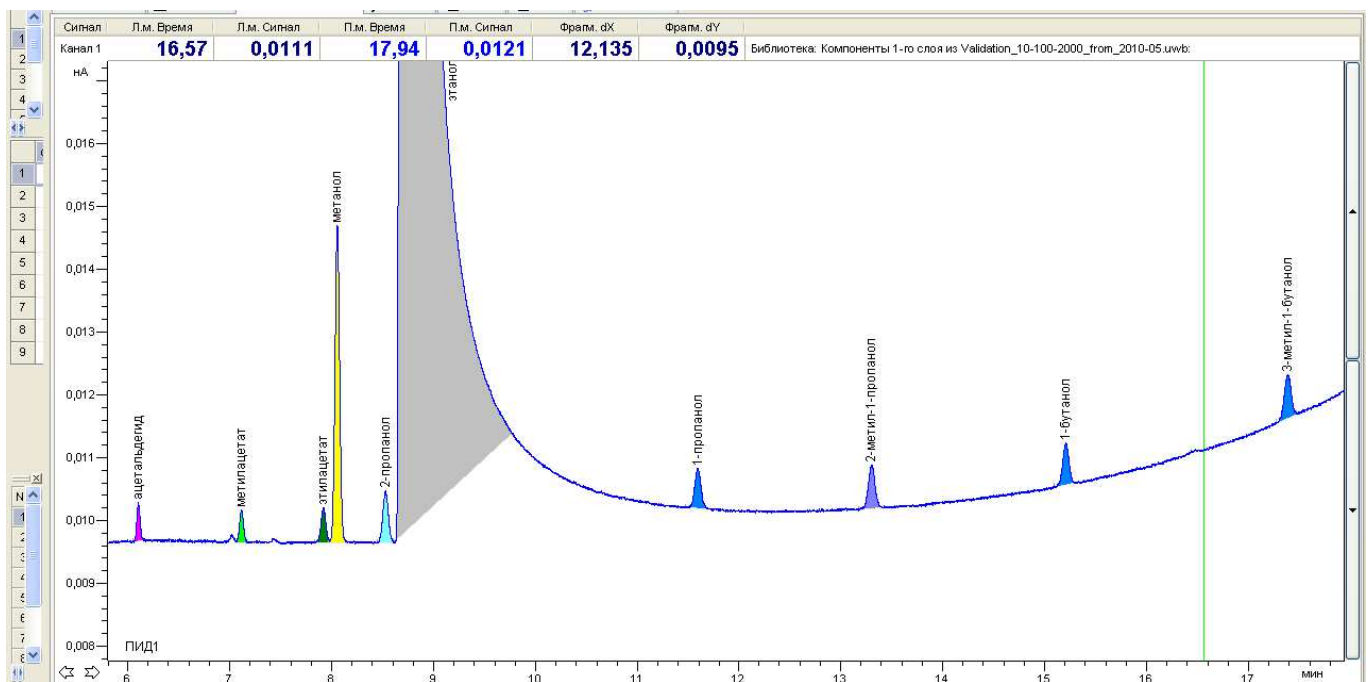


Рис. П4.90. Образец 3 изм. 30 - 0,5 мкл - Серия измерений 5 мг.

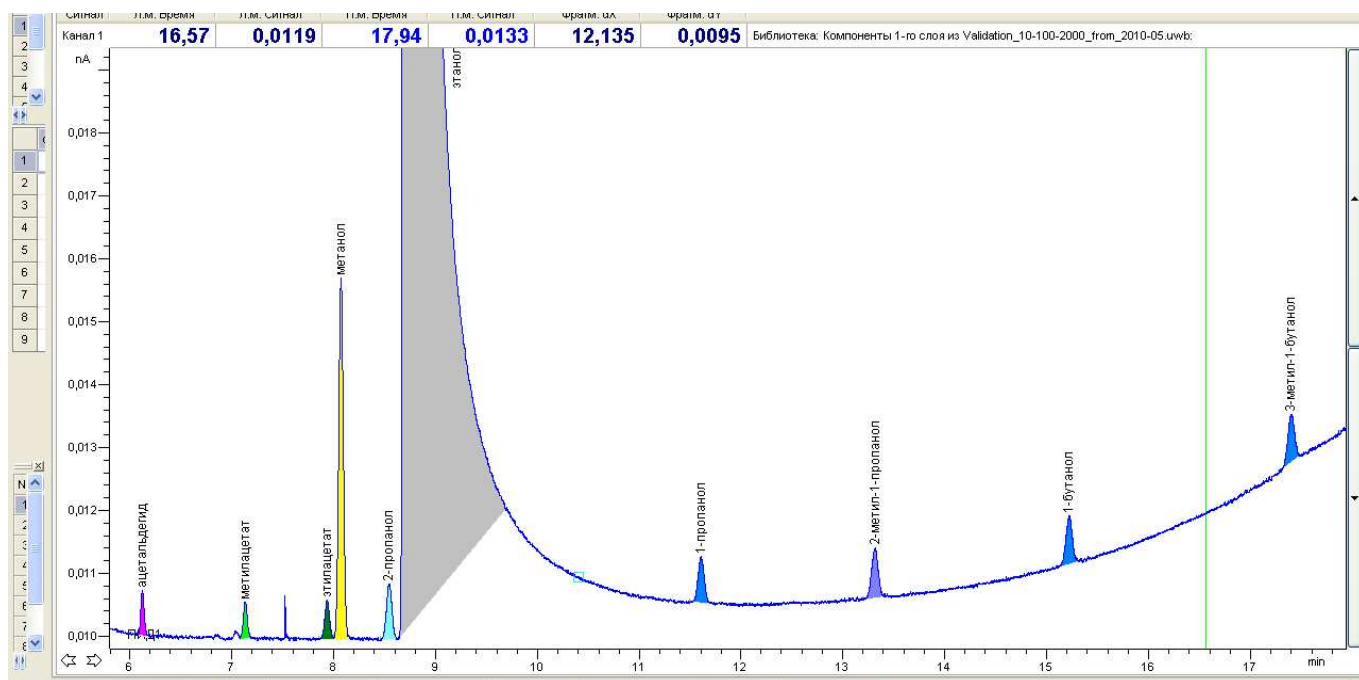


Рис. П4.91. Образец 4 изм. 1 - 0,5 мкл - Серия измерений 6 мг.

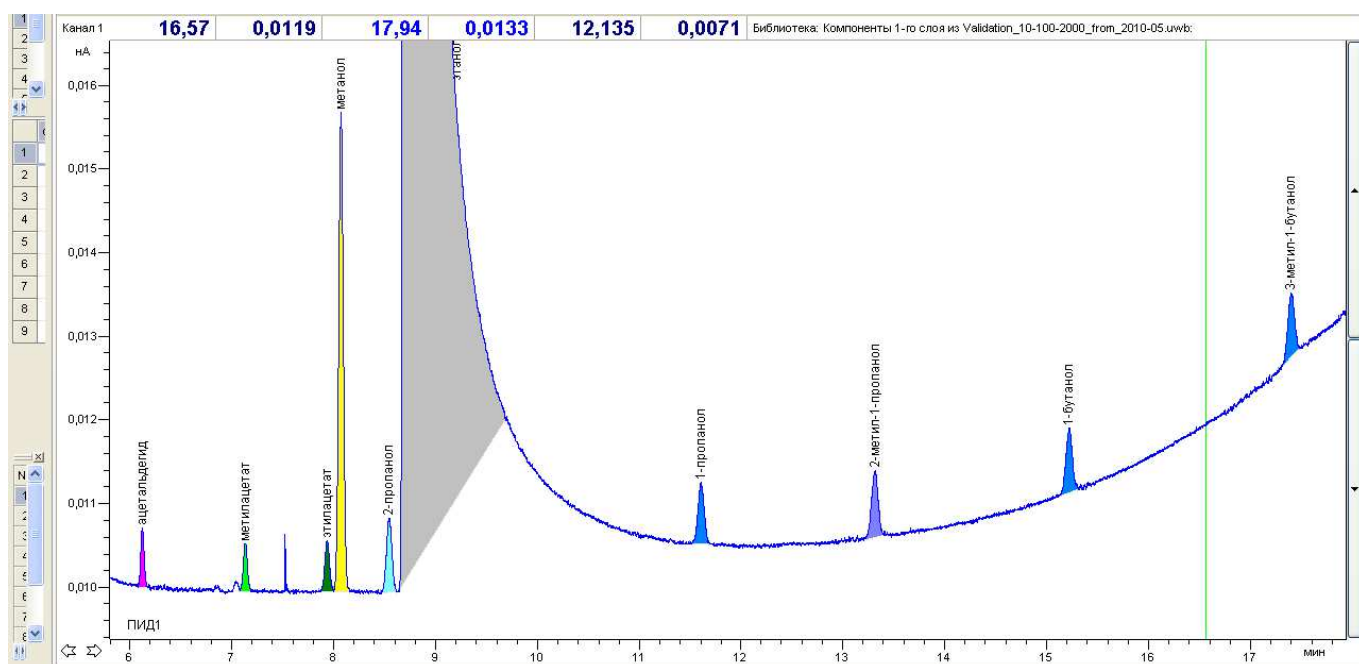


Рис. П4.92. Образец 4 изм. 2 - 0,5 мкл - Серия измерений 6 мг.

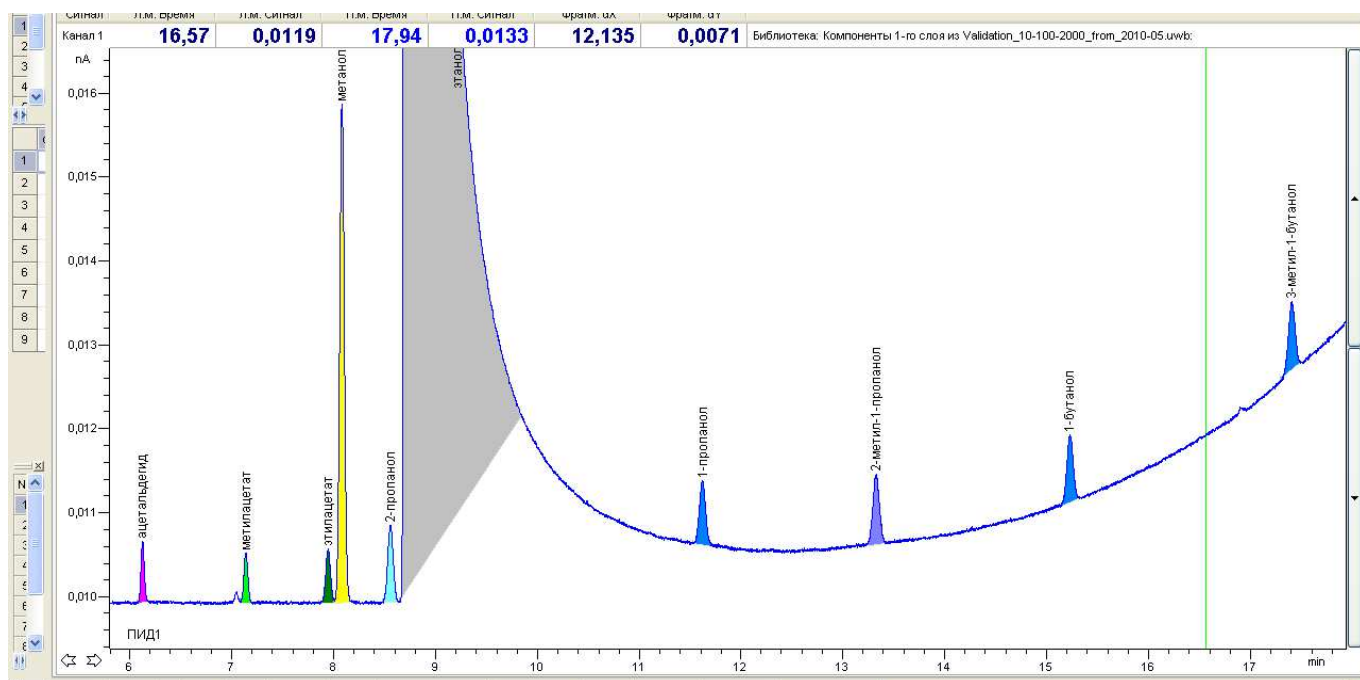


Рис. П4.93. Образец 4 изм. 3 - 0,5 мкл - Серия измерений 6 мг.

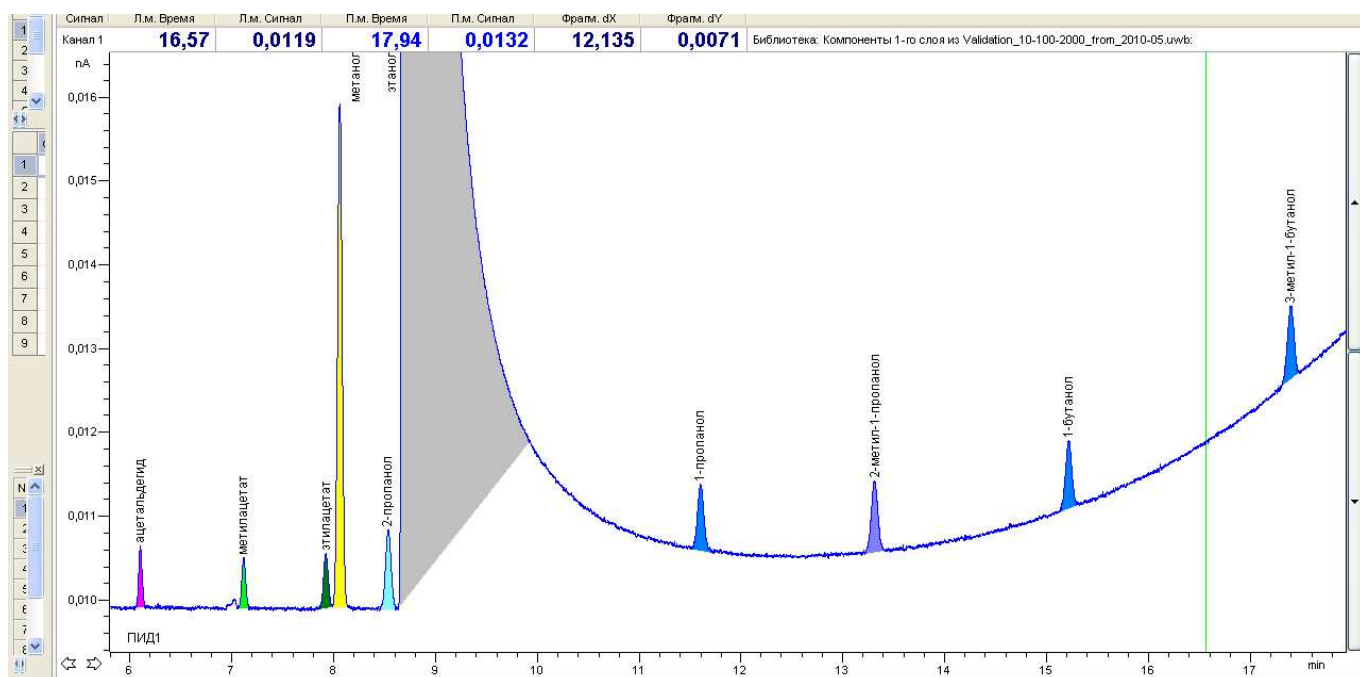


Рис. П4.94. Образец 4 изм. 4 - 0,5 мкл - Серия измерений 6 мг.

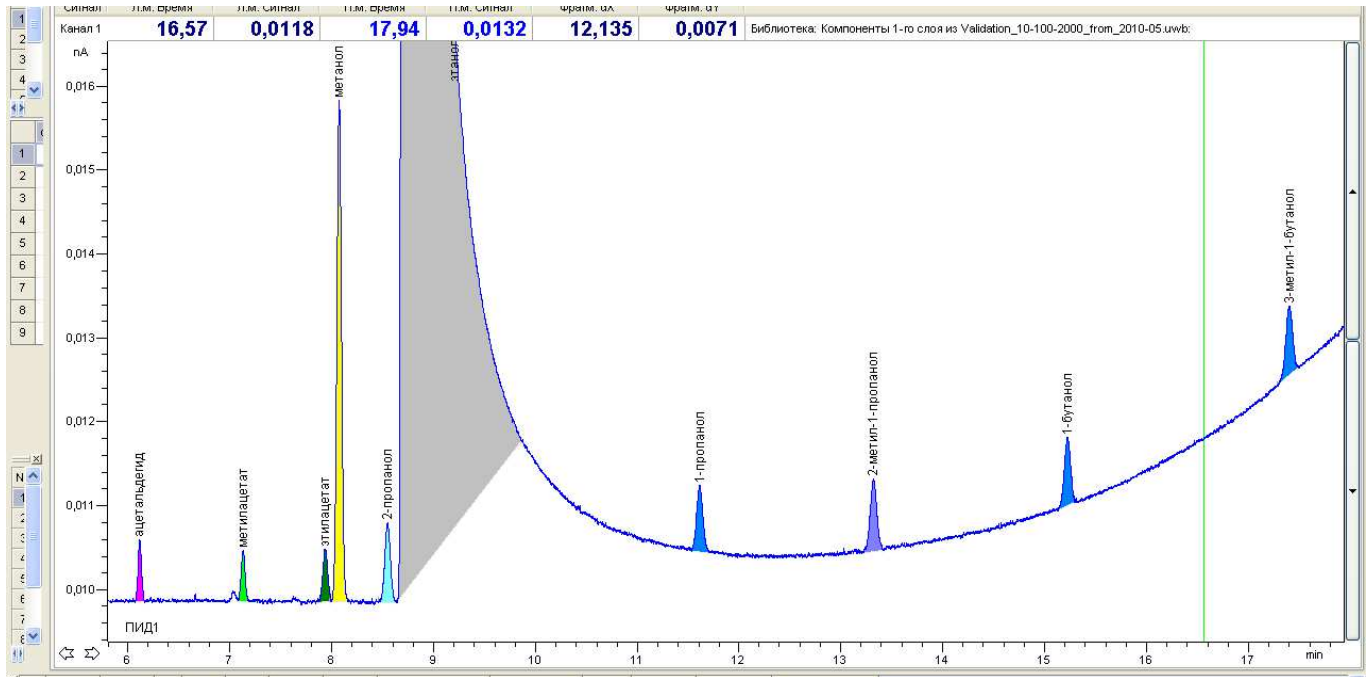


Рис. П4.95. Образец 4 изм. 5 - 0,5 мкл - Серия измерений 6 мг.

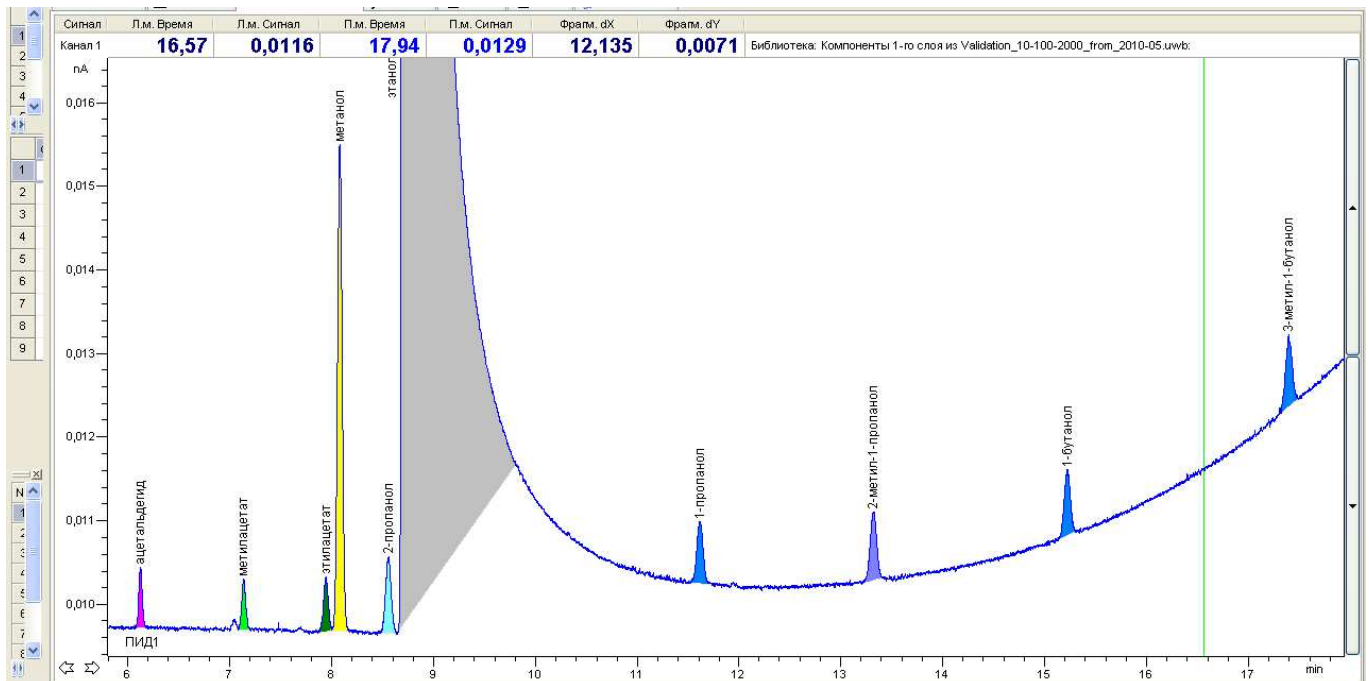


Рис. П4.96. Образец 4 изм. 6 - 0,5 мкл - Серия измерений 6 мг.

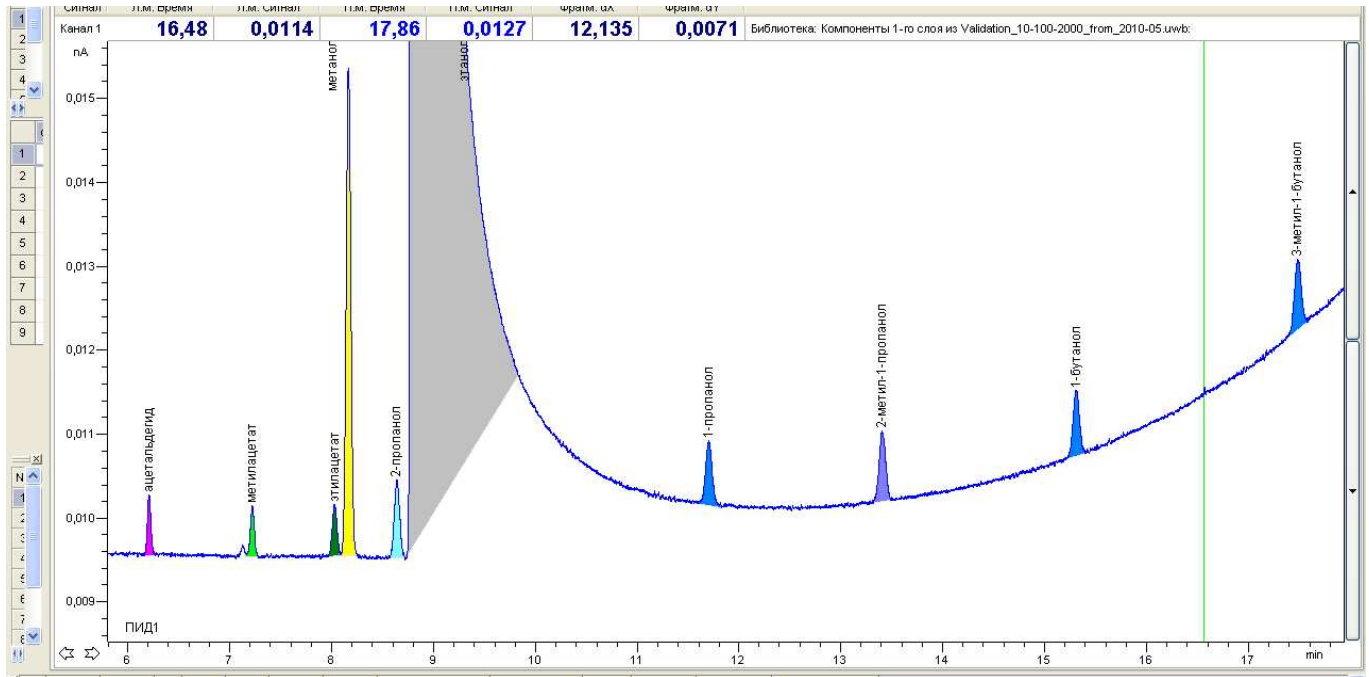


Рис. П4.97. Образец 4 изм. 7 - 0,5 мкл - Серия измерений 6 мг.

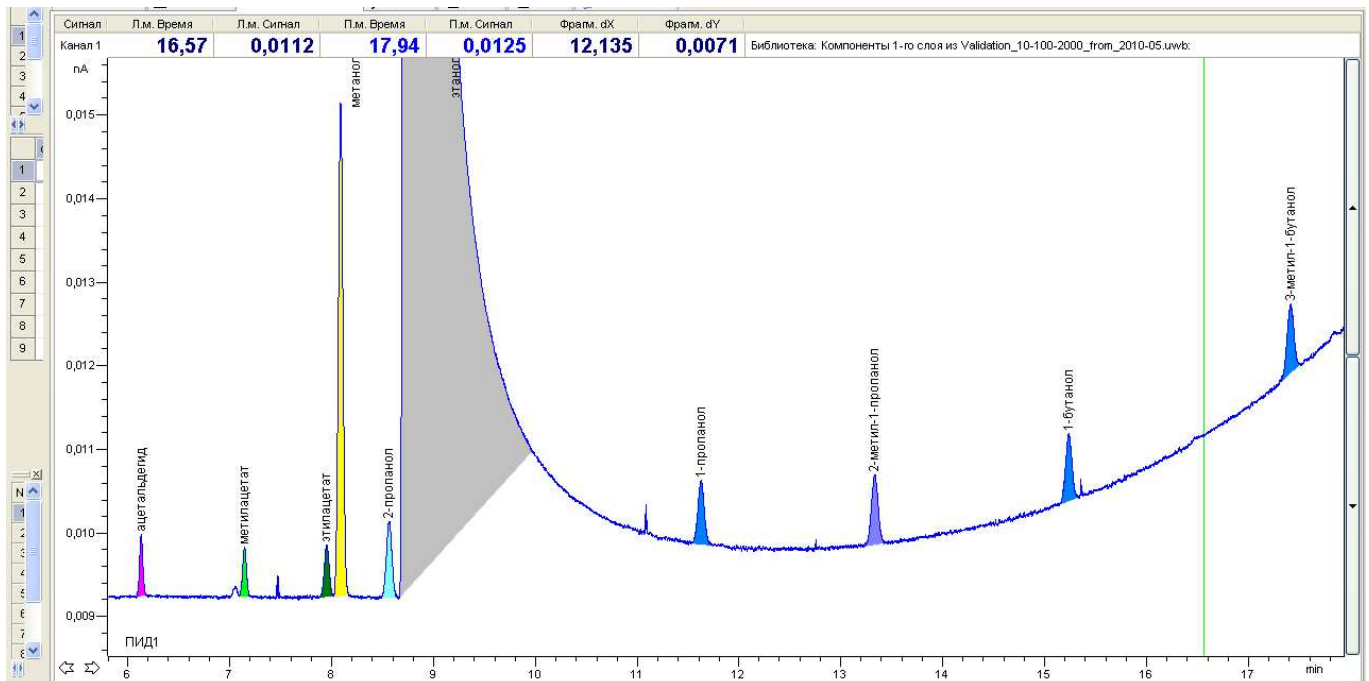


Рис. П4.98. Образец 4 изм. 8 - 0,5 мкл - Серия измерений 6 мг.

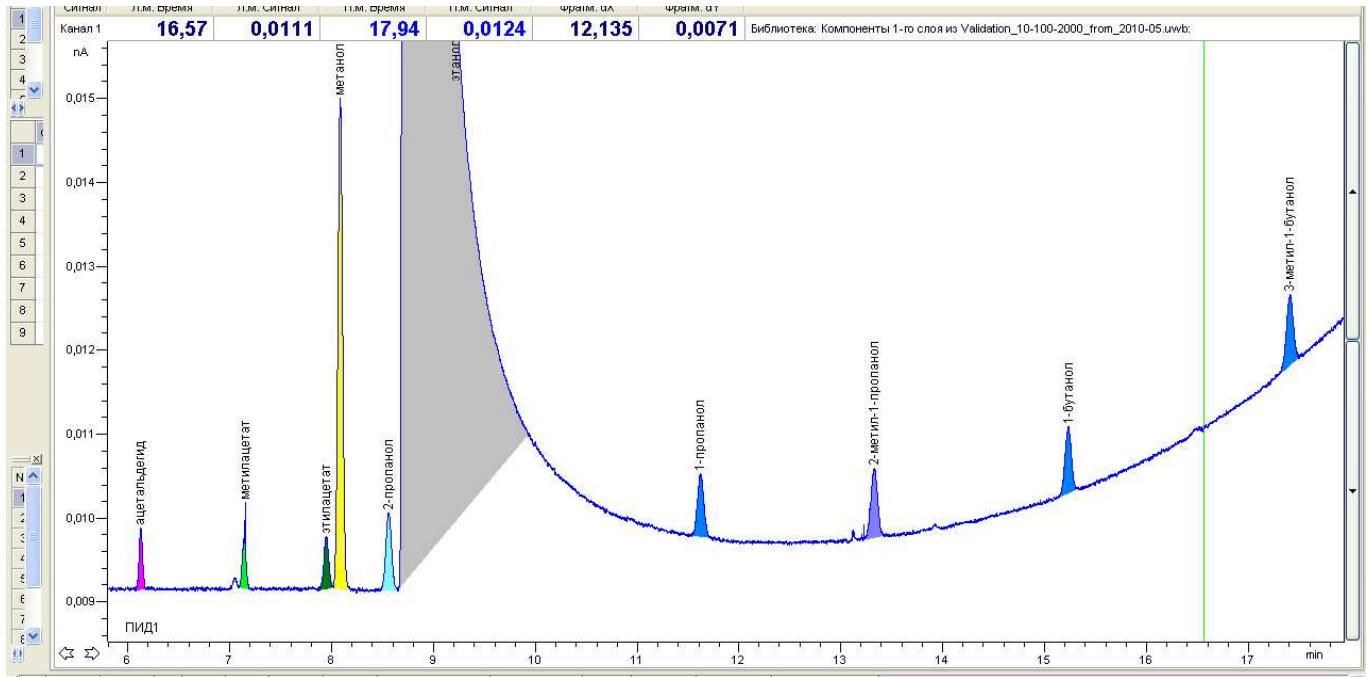


Рис. П4.99. Образец 4 изм. 9 - 0,5 мкл - Серия измерений 6 мг.

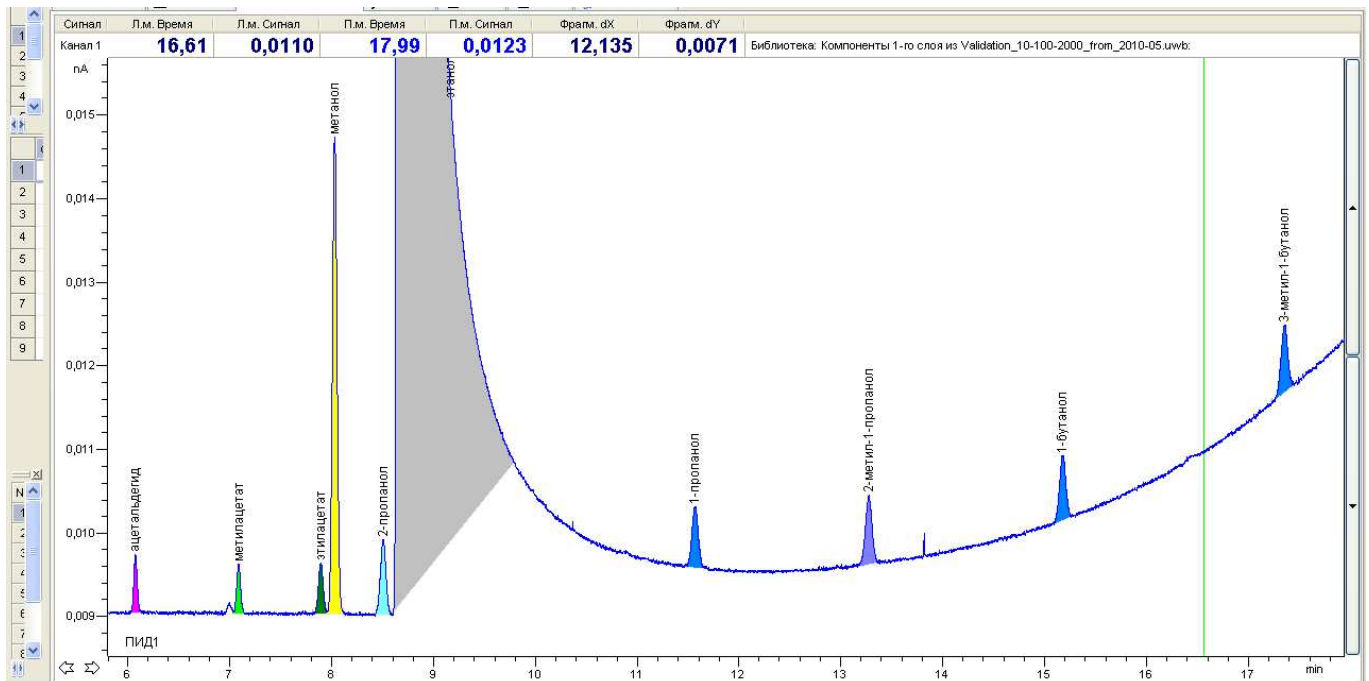


Рис. П4.100. Образец 4 изм. 10 - 0,5 мкл - Серия измерений 6 мг.

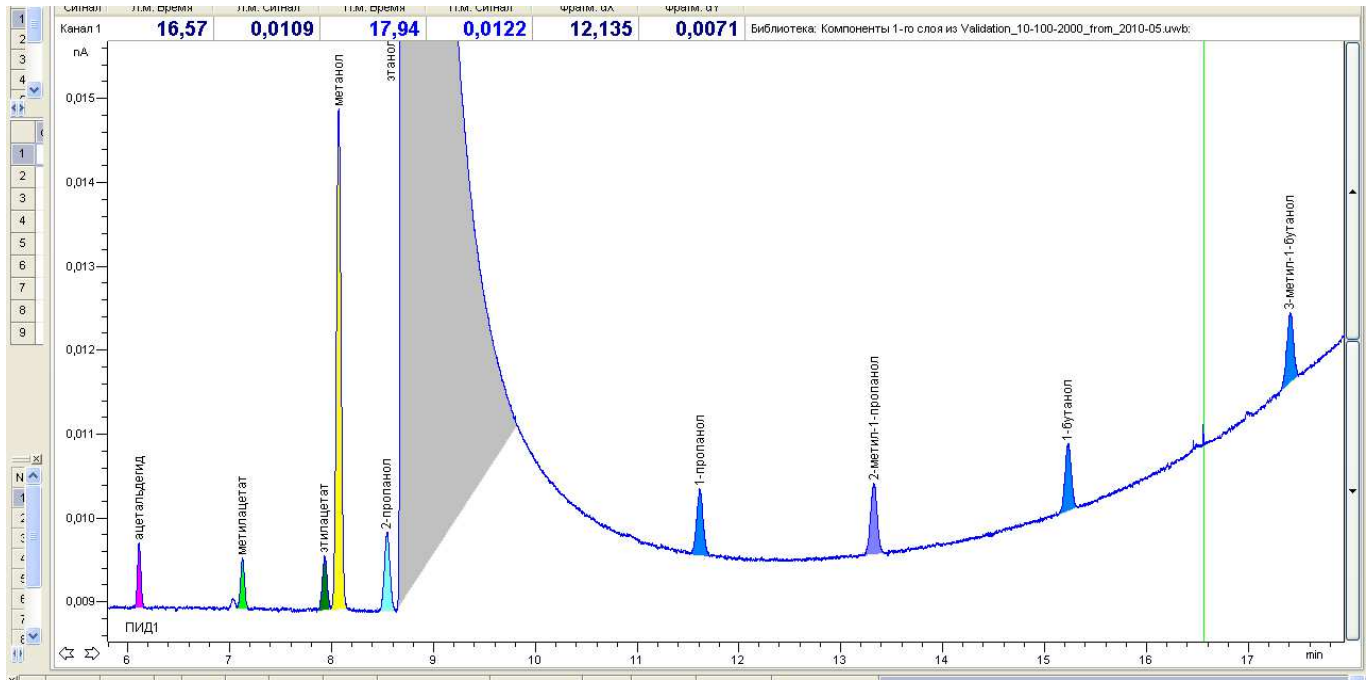


Рис. П4.101. Образец 4 изм. 11 - 0,5 мкл - Серия измерений 6 мг.

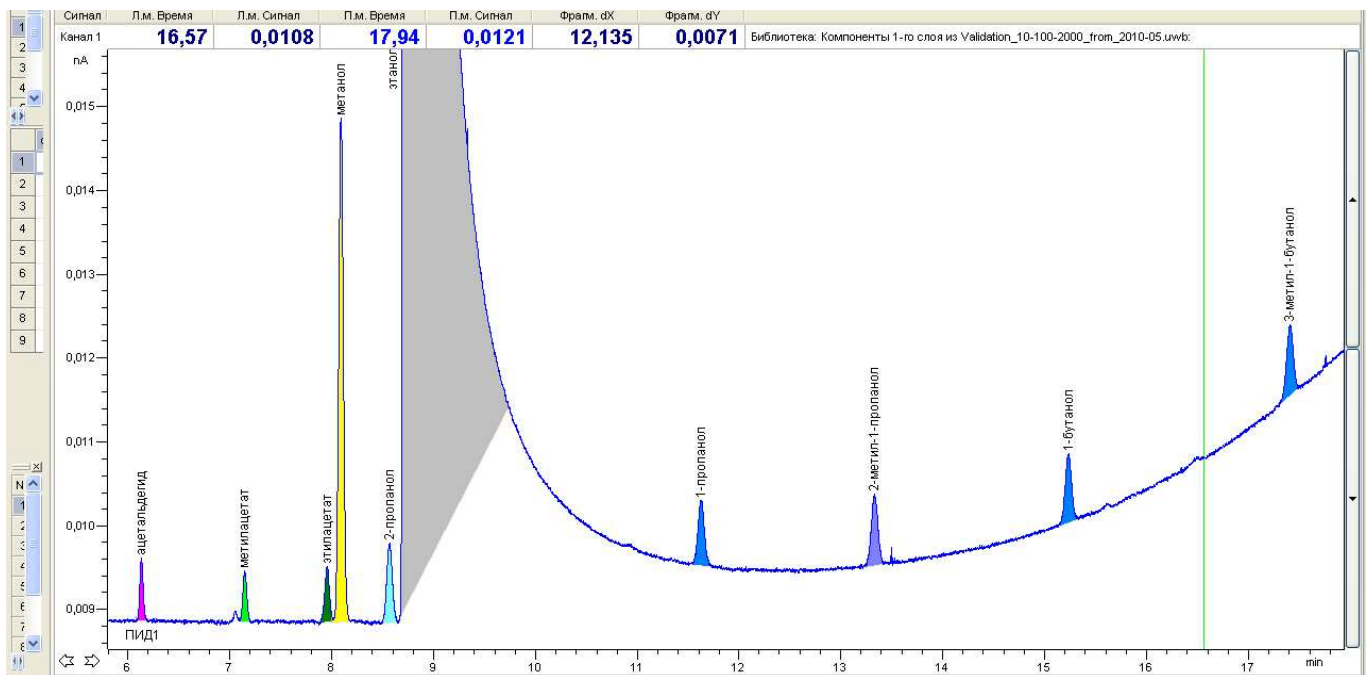


Рис. П4.102. Образец 4 изм. 12 - 0,5 мкл - Серия измерений 6 мг.

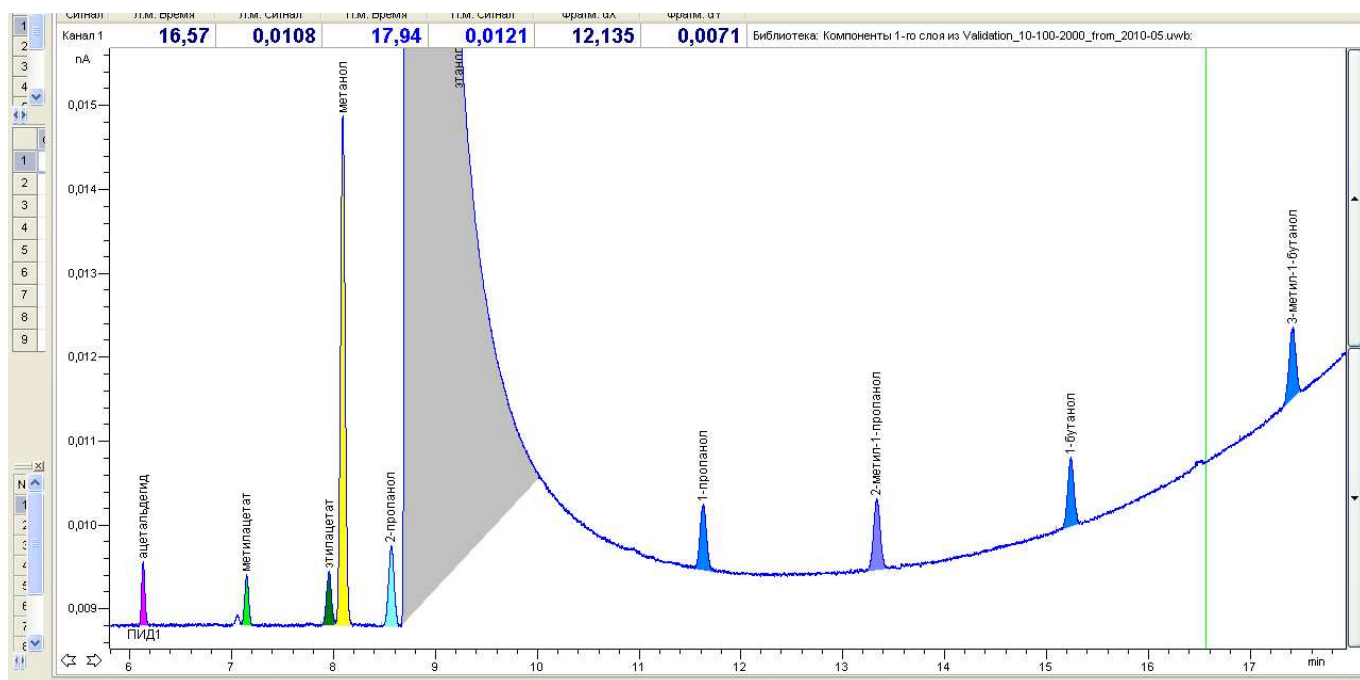


Рис. П4.103. Образец 4 изм. 13 - 0,5 мкл - Серия измерений 6 мг.

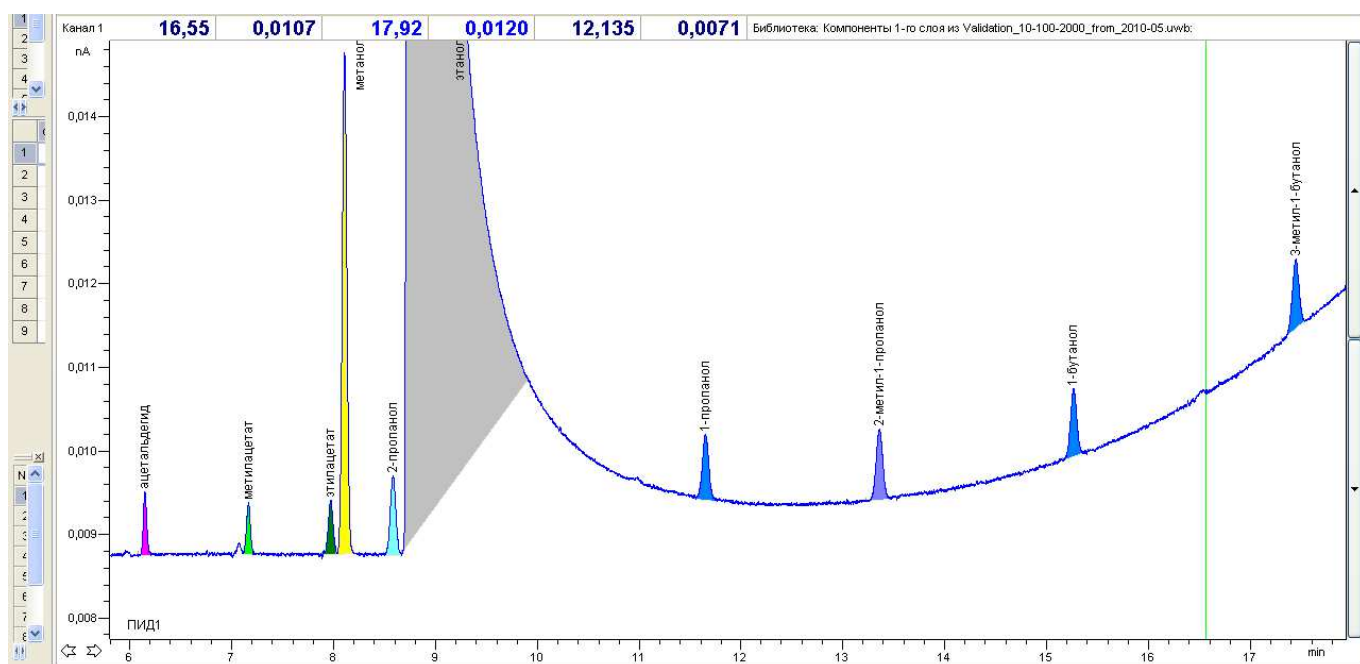


Рис. П4.104. Образец 4 изм. 14 - 0,5 мкл - Серия измерений 6 мг.

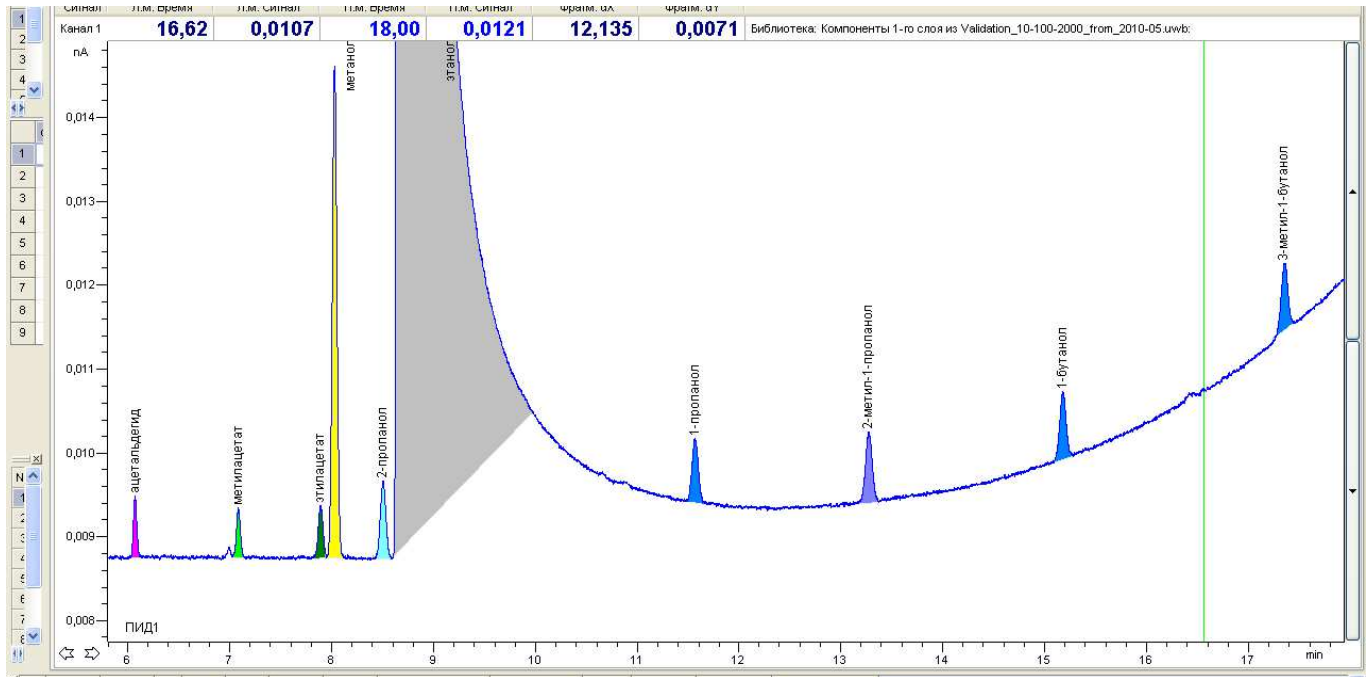


Рис. П4.105. Образец 4 изм. 15 - 0,5 мкл - Серия измерений 6 мг.

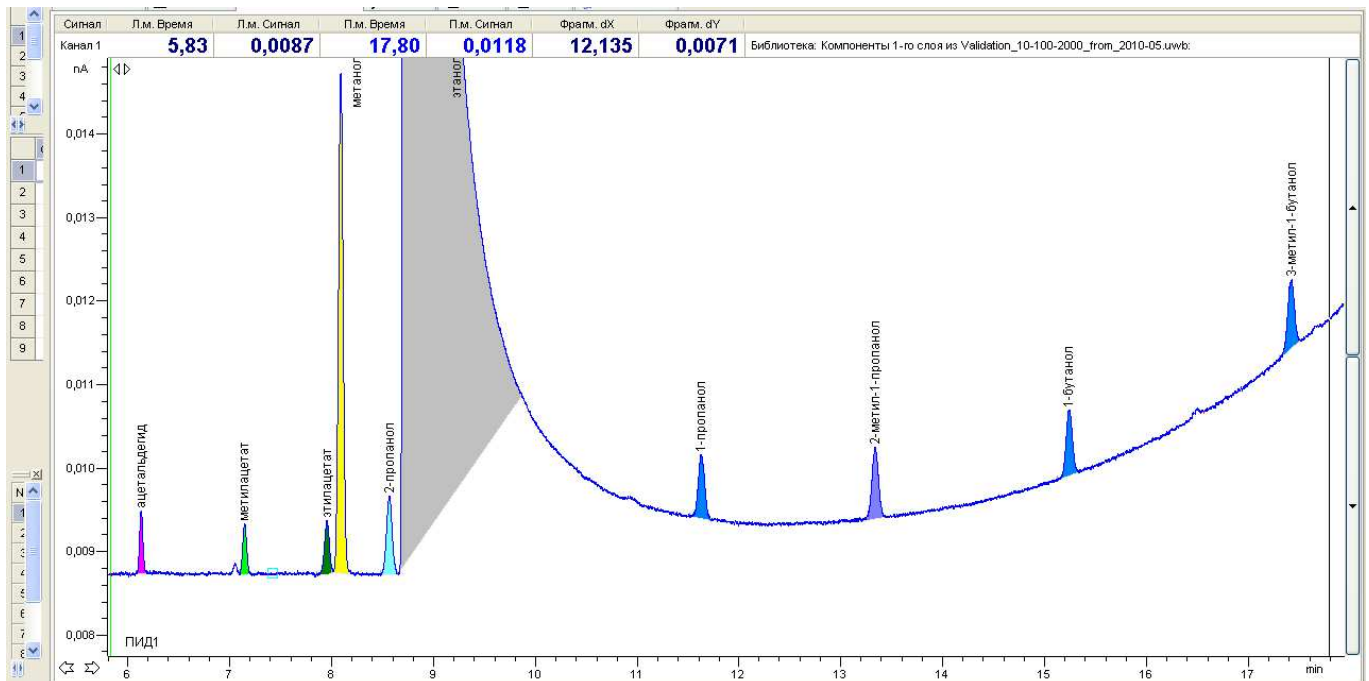


Рис. П4.106 Образец 4 изм. 16 - 0,5 мкл - Серия измерений 6 мг.

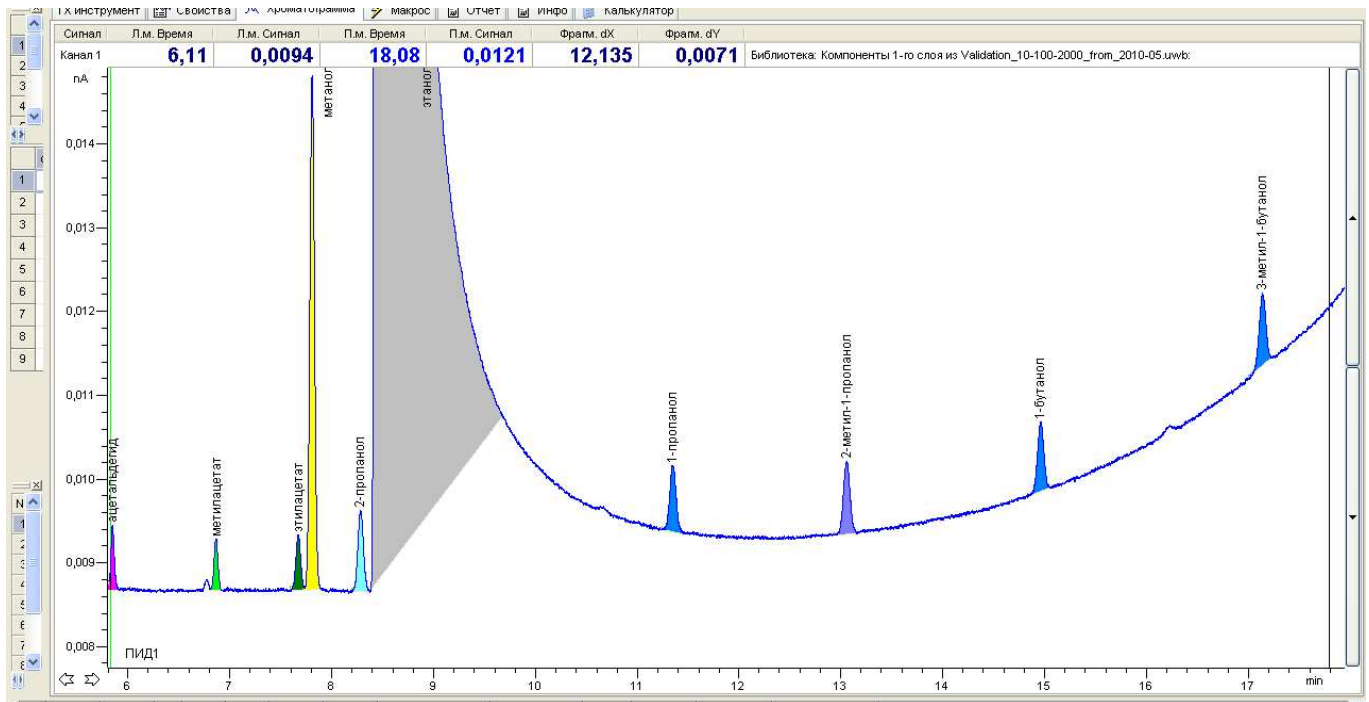


Рис. П4.107. Образец 4 изм. 17 - 0,5 мкл - Серия измерений 6 мг.

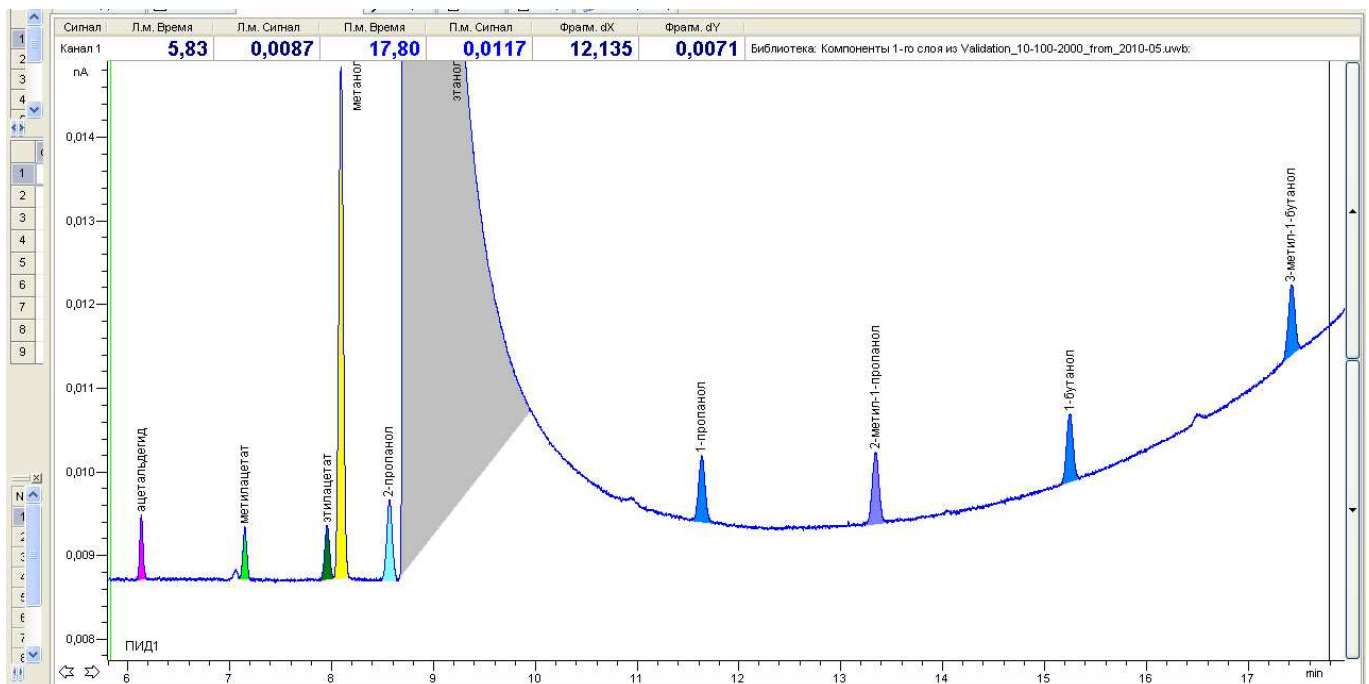


Рис. П4.108. Образец 4 изм. 18 - 0,5 мкл - Серия измерений 6 мг.

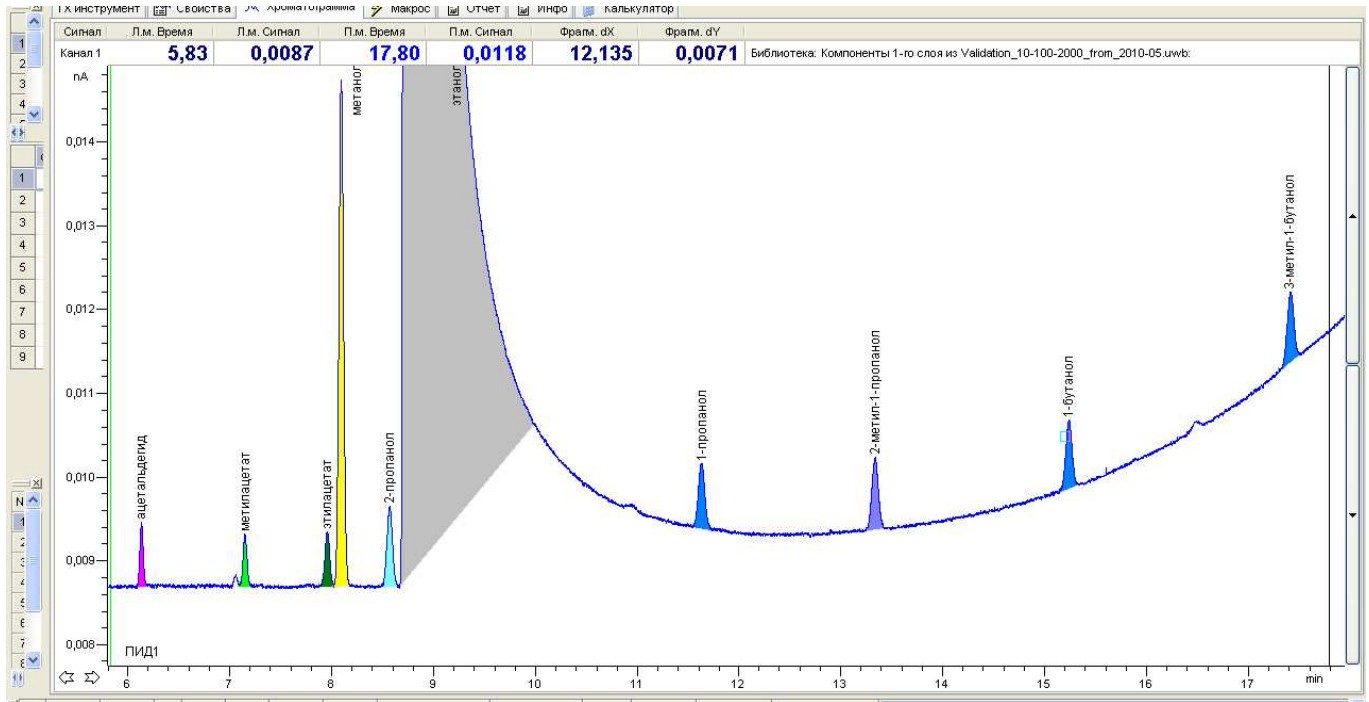


Рис. П4.109. Образец 4 изм. 19 - 0,5 мкл - Серия измерений 6 мг.

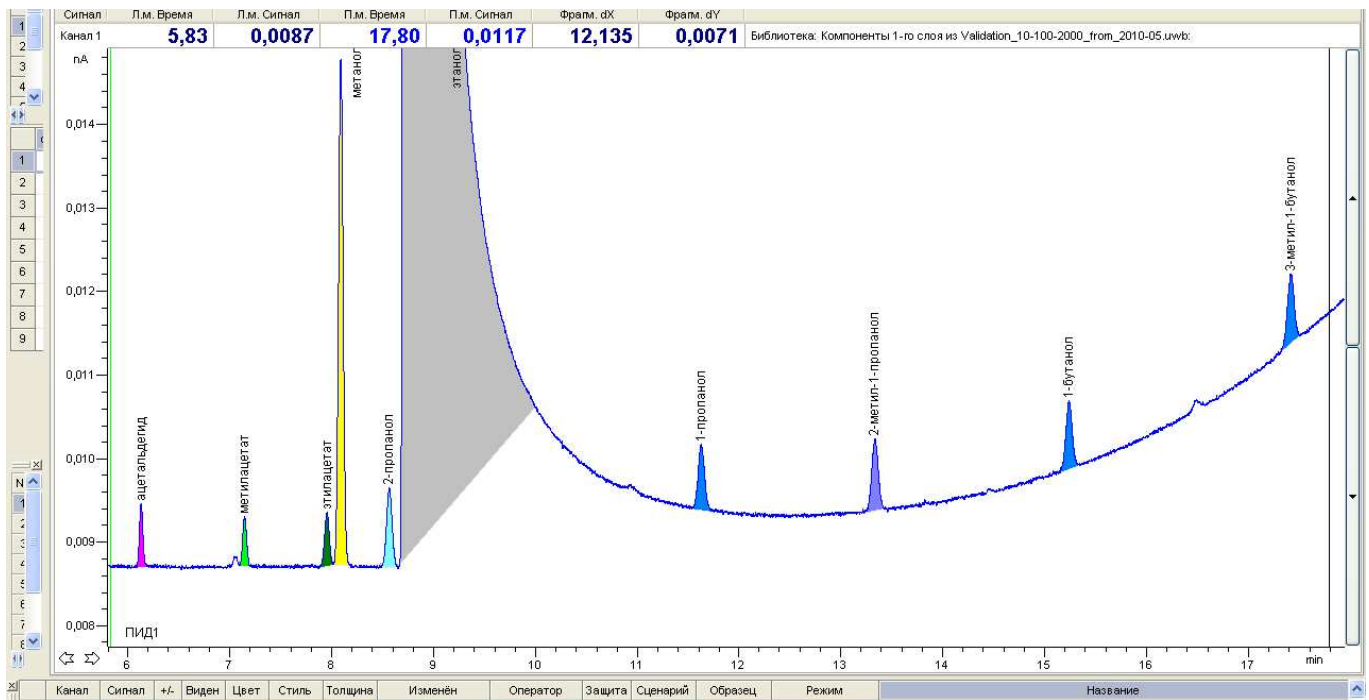


Рис. П4.110. Образец 4 изм. 20 - 0,5 мкл - Серия измерений 6 мг.

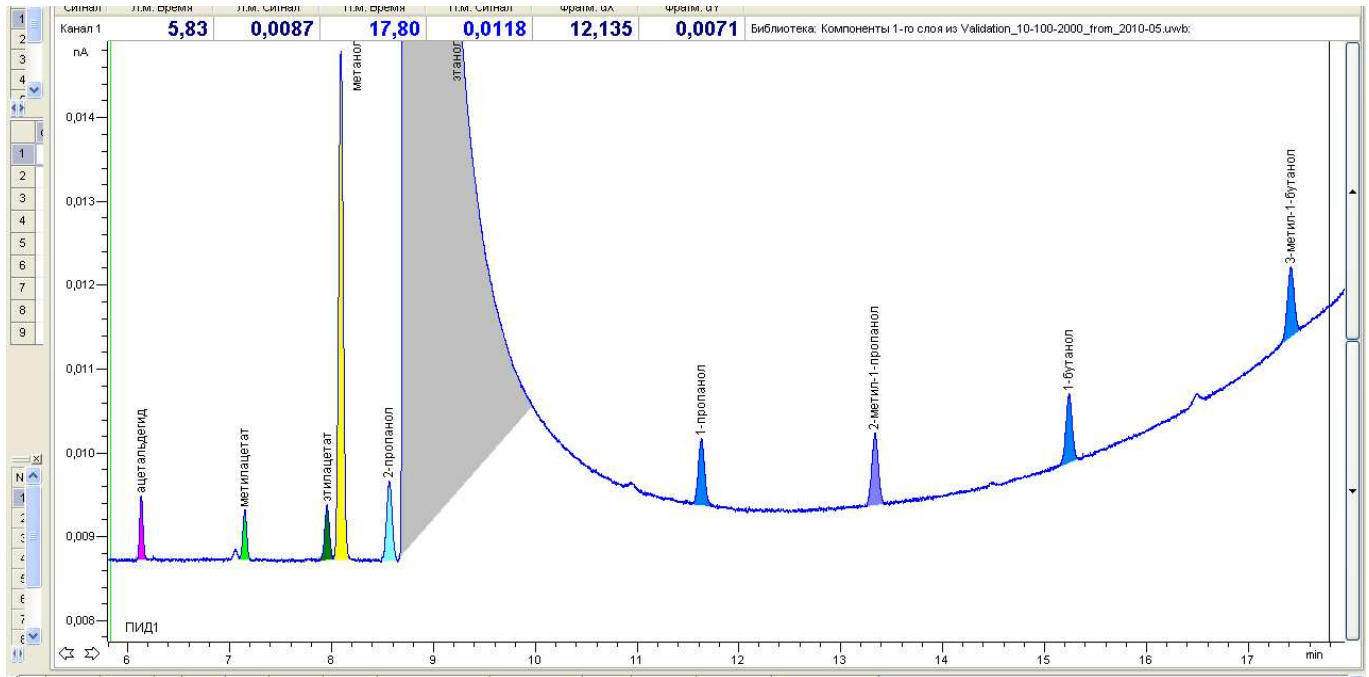


Рис. П4.111. Образец 4 изм. 21 - 0,5 мкл - Серия измерений 6 мг.

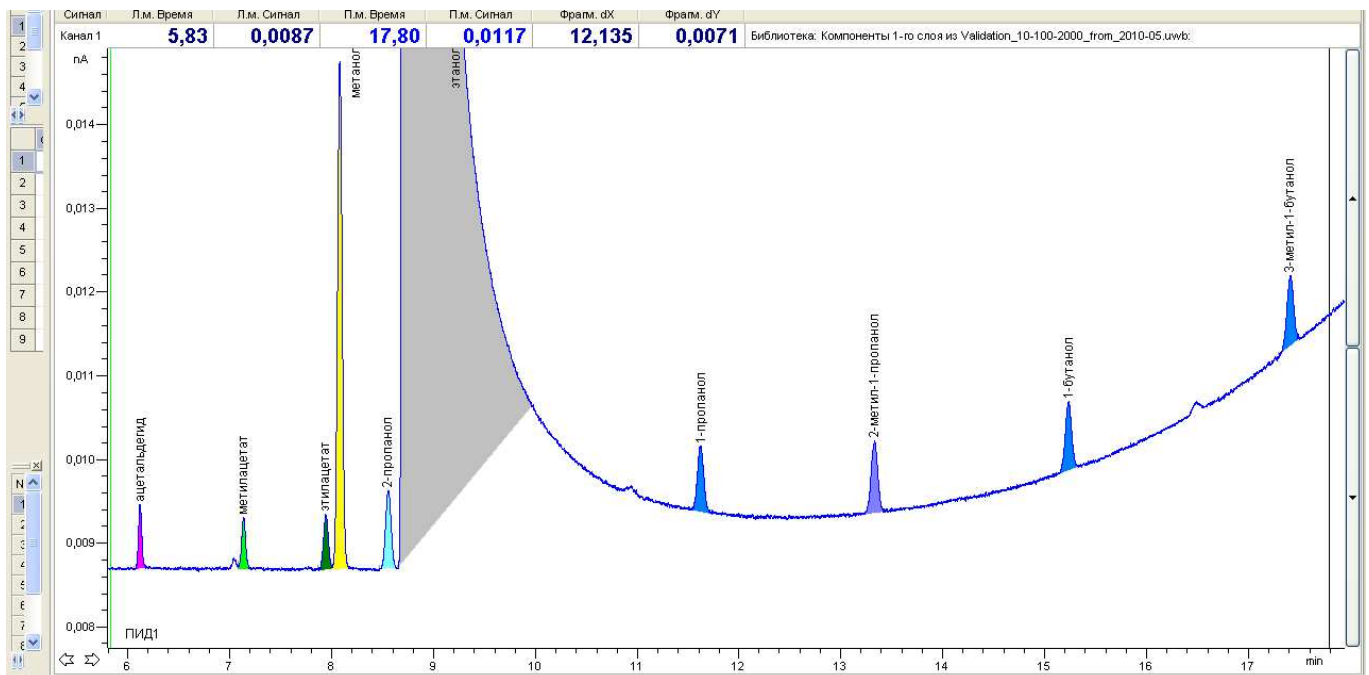


Рис. П4.112. Образец 4 изм. 22 - 0,5 мкл - Серия измерений 6 мг.

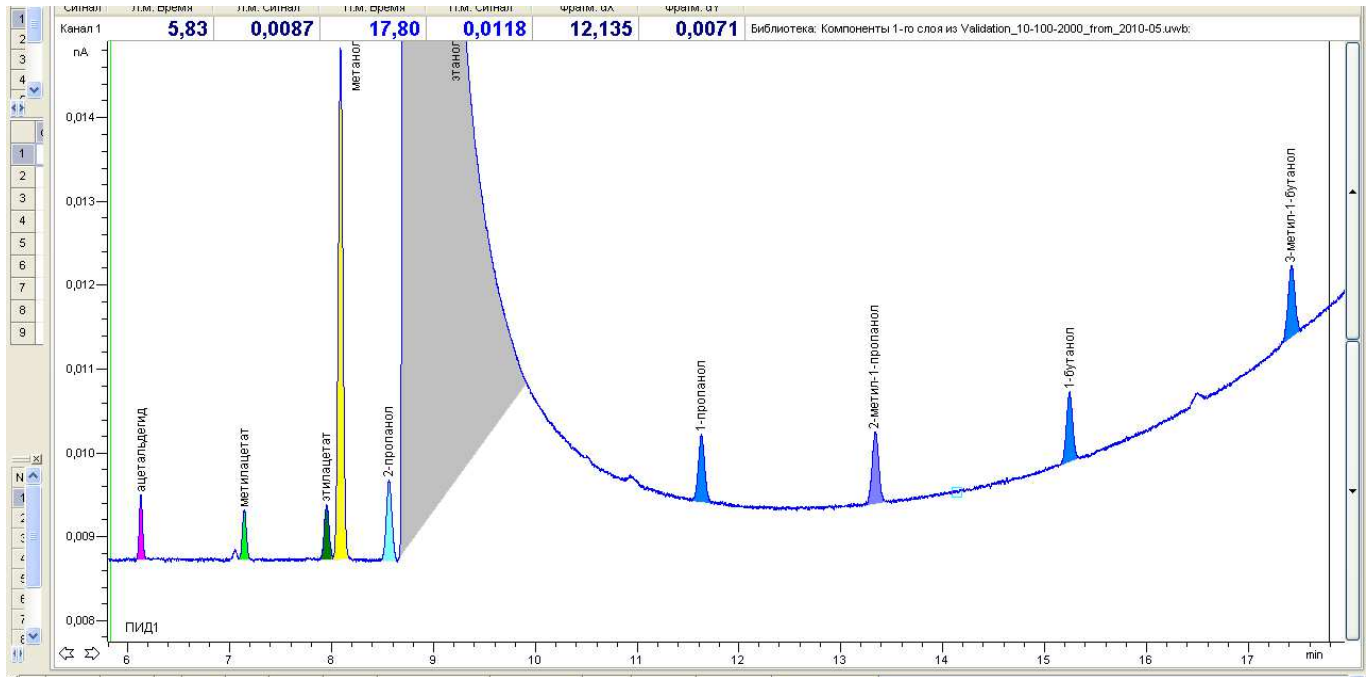


Рис. П4.113. Образец 4 изм. 23 - 0,5 мкл - Серия измерений 6 мг.

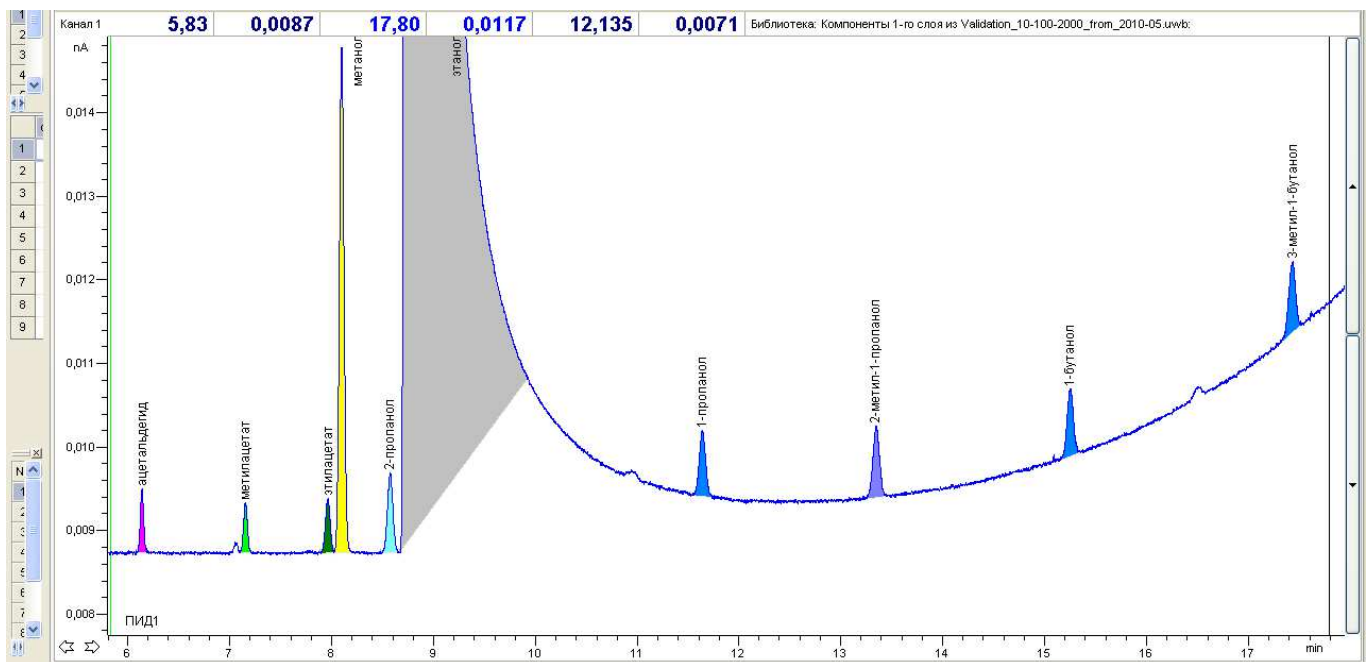


Рис. П4.114. Образец 4 изм. 24 - 0,5 мкл - Серия измерений 6 мг.

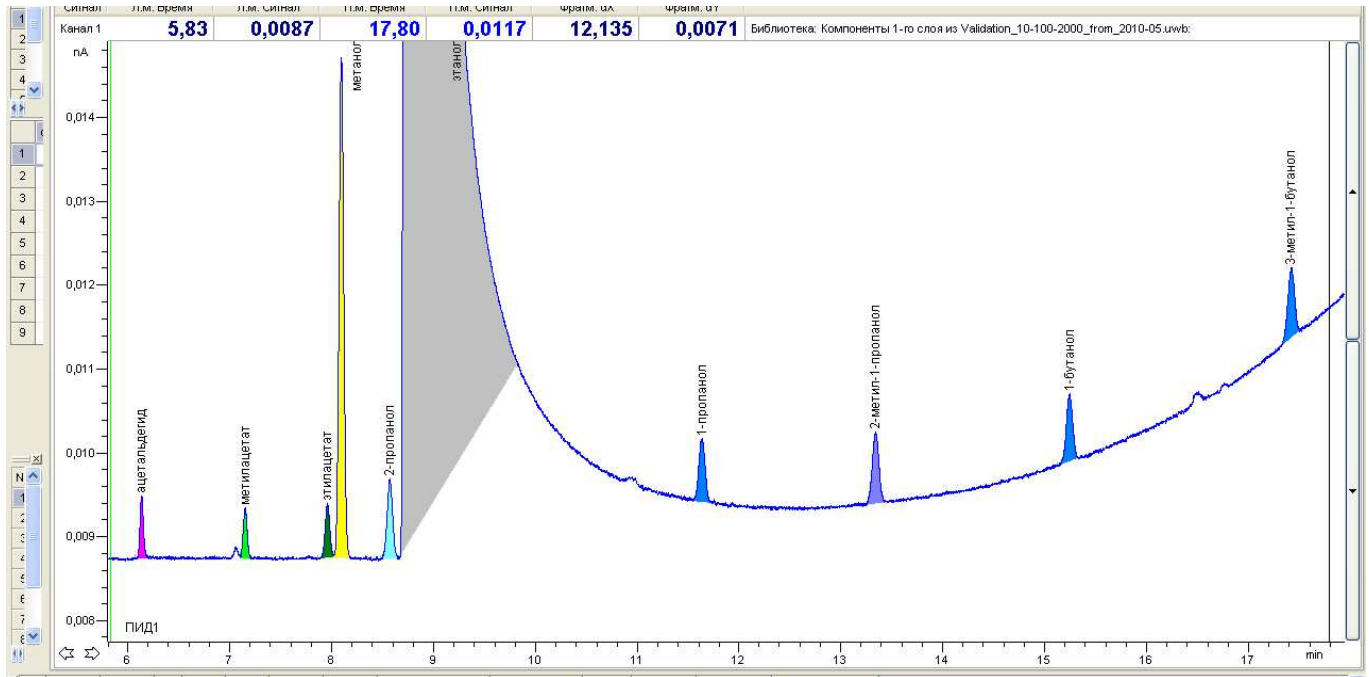


Рис. П4.115. Образец 4 изм. 25 - 0,5 мкл - Серия измерений 6 мг.

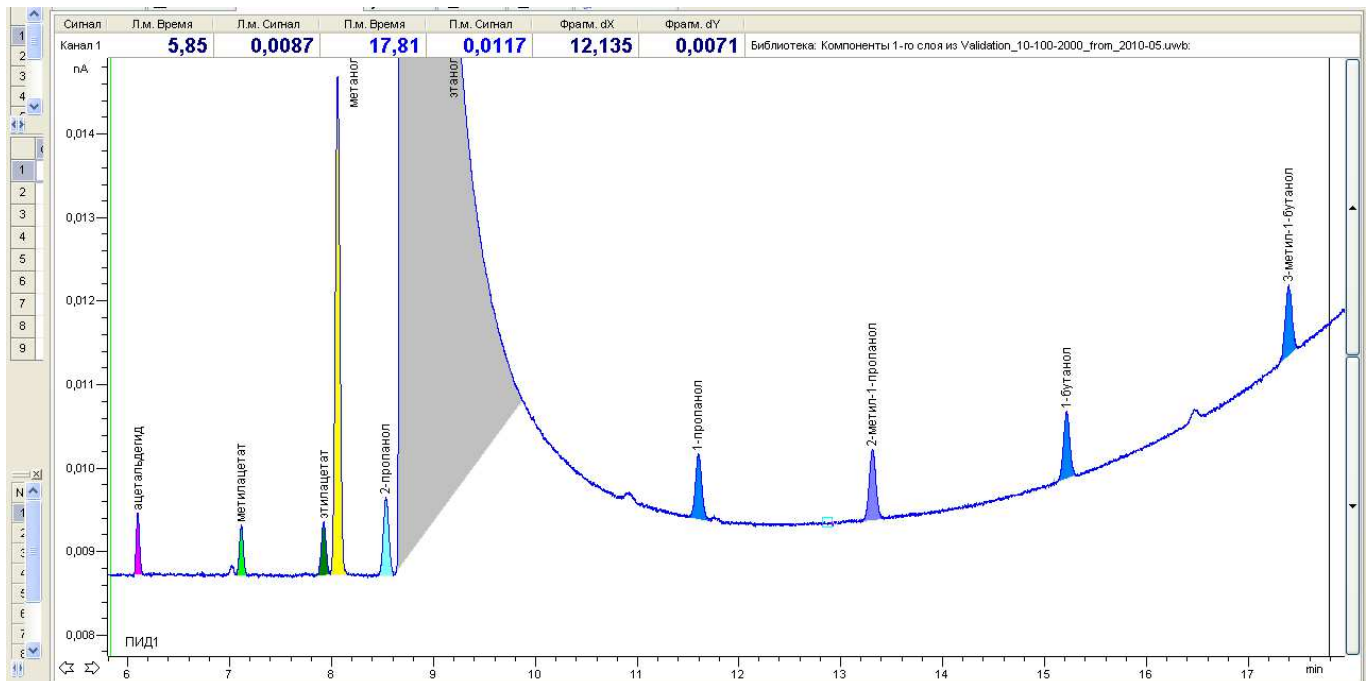


Рис. П4.116. Образец 4 изм. 26 - 0,5 мкл - Серия измерений 6 мг.

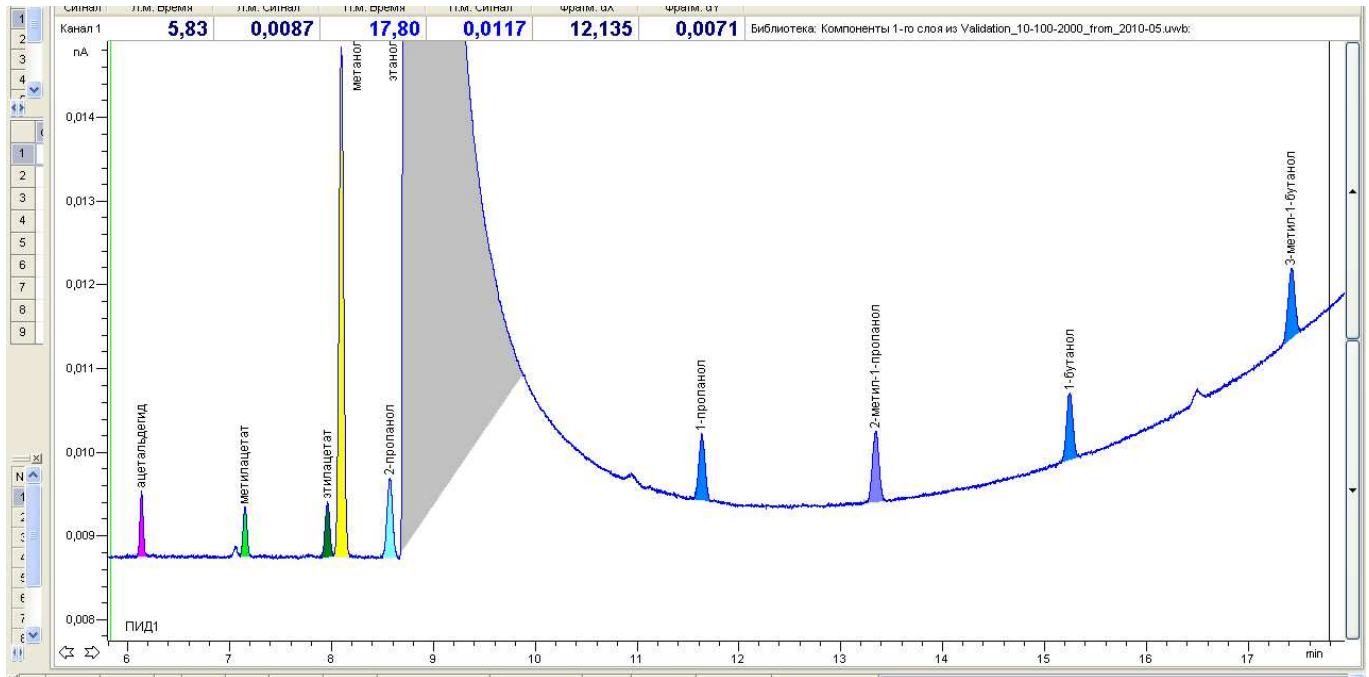


Рис. П4.117. Образец 4 изм. 27 - 0,5 мкл - Серия измерений 6 мг.

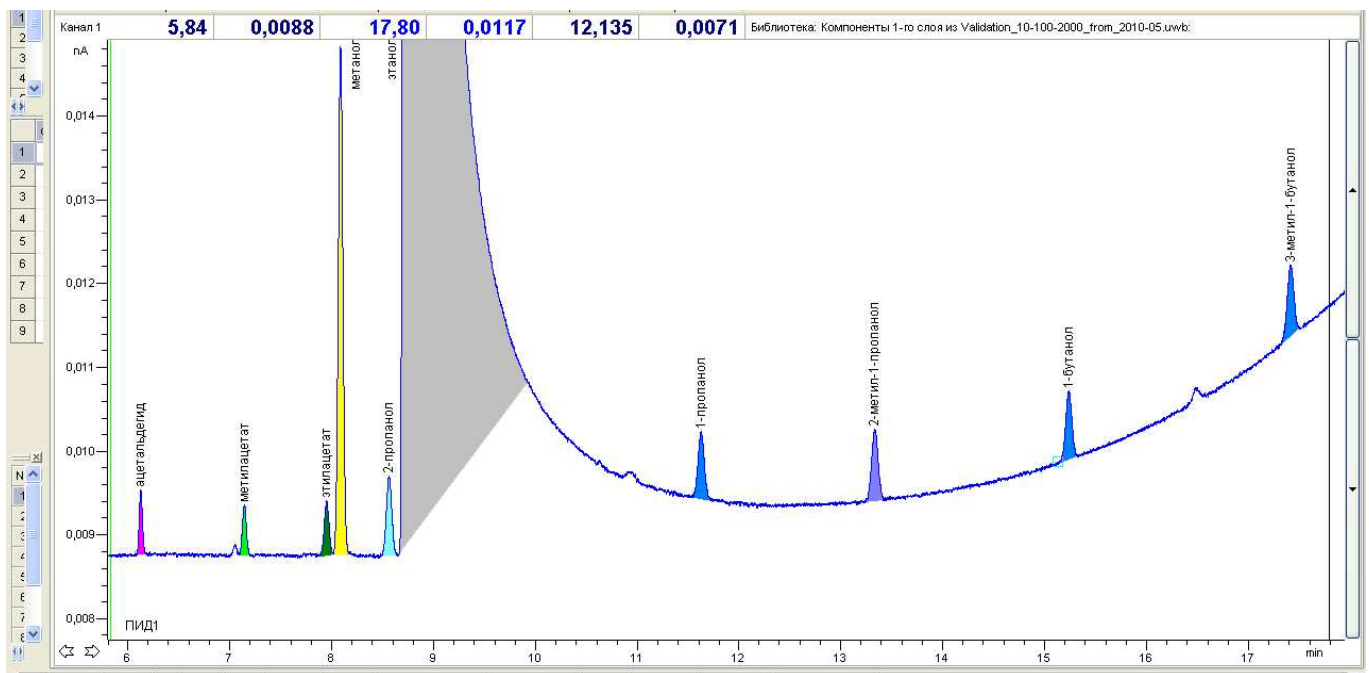


Рис. П4.118. Образец 4 изм. 28 - 0,5 мкл - Серия измерений 6 мг.

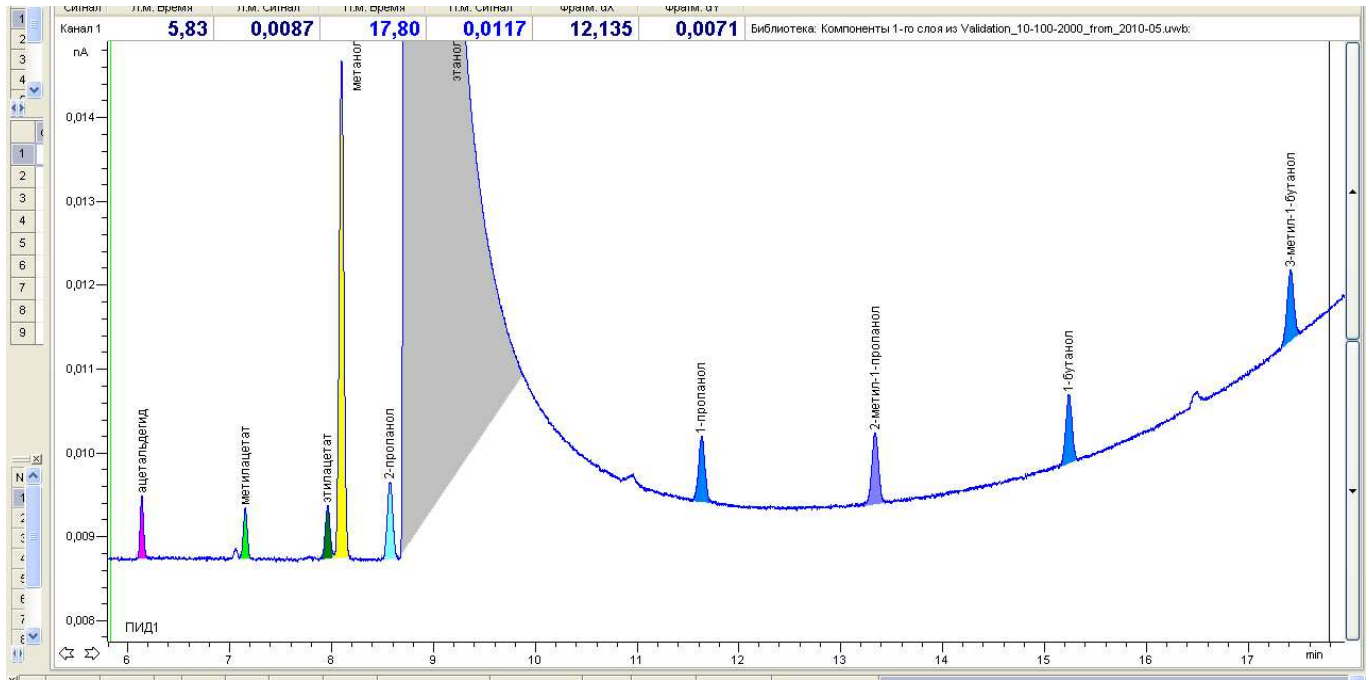


Рис. П4.119. Образец 4 изм. 29 - 0,5 мкл - Серия измерений 6 мг.

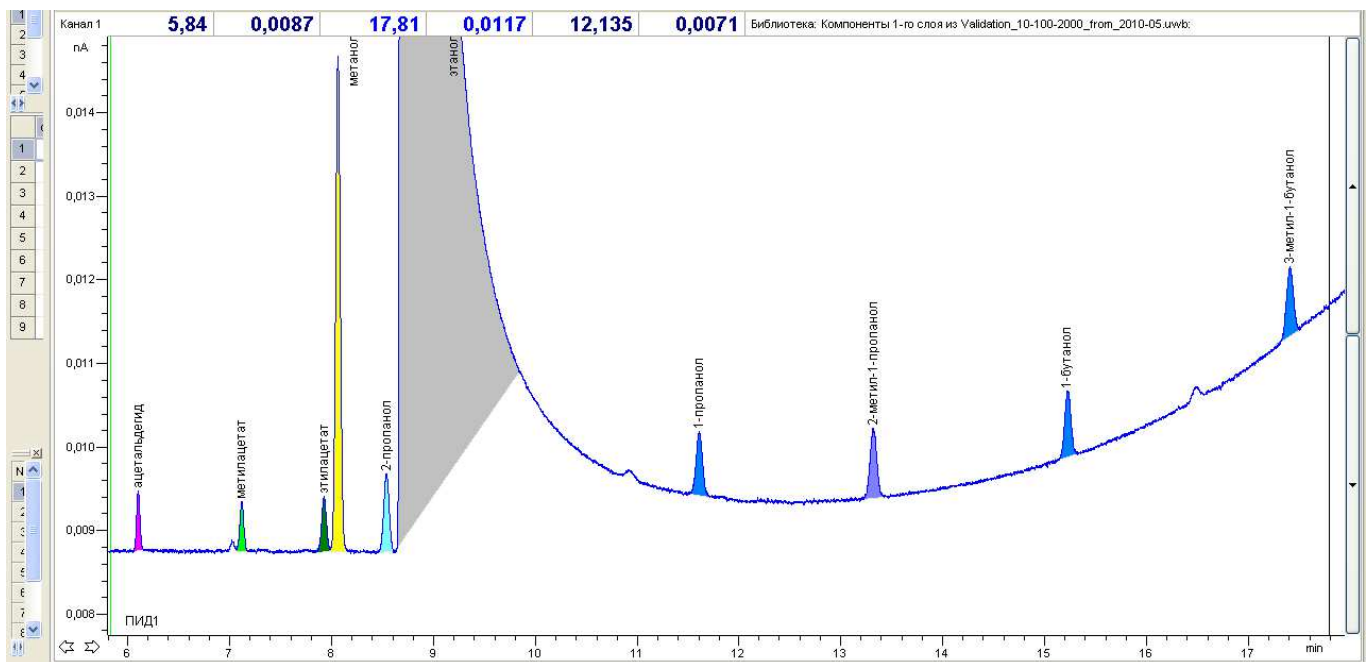


Рис. П4.120. Образец 4 изм. 30 - 0,5 мкл - Серия измерений 6 мг.

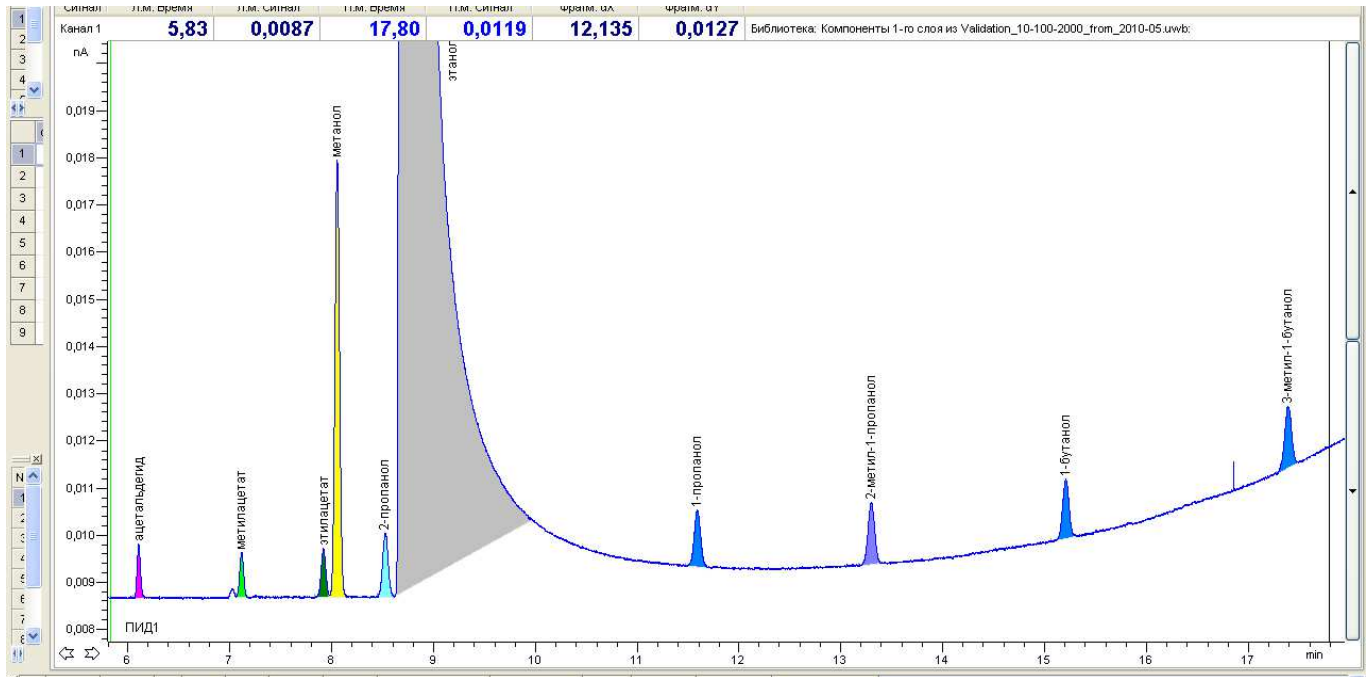


Рис. П4.121. Образец 5 изм. 1 - 0,5 мкл - Серия измерений 10 мг.

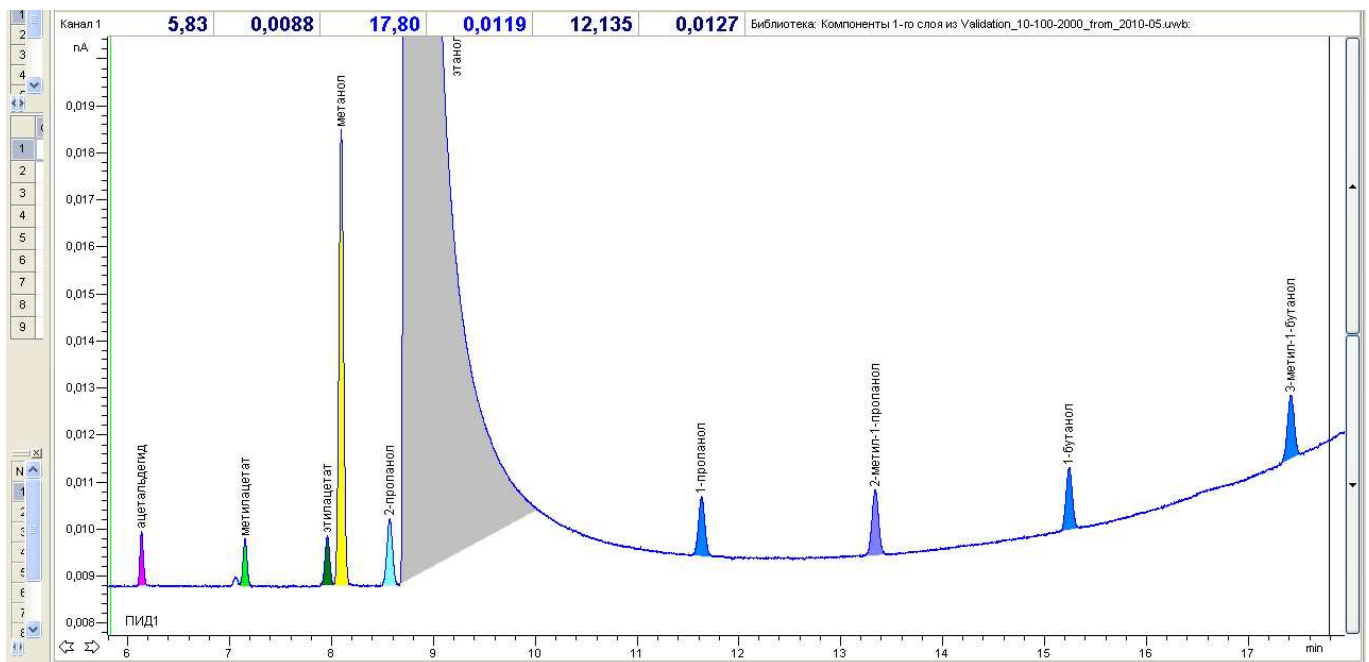


Рис. П4.122. Образец 5 изм. 2 - 0,5 мкл - Серия измерений 10 мг.

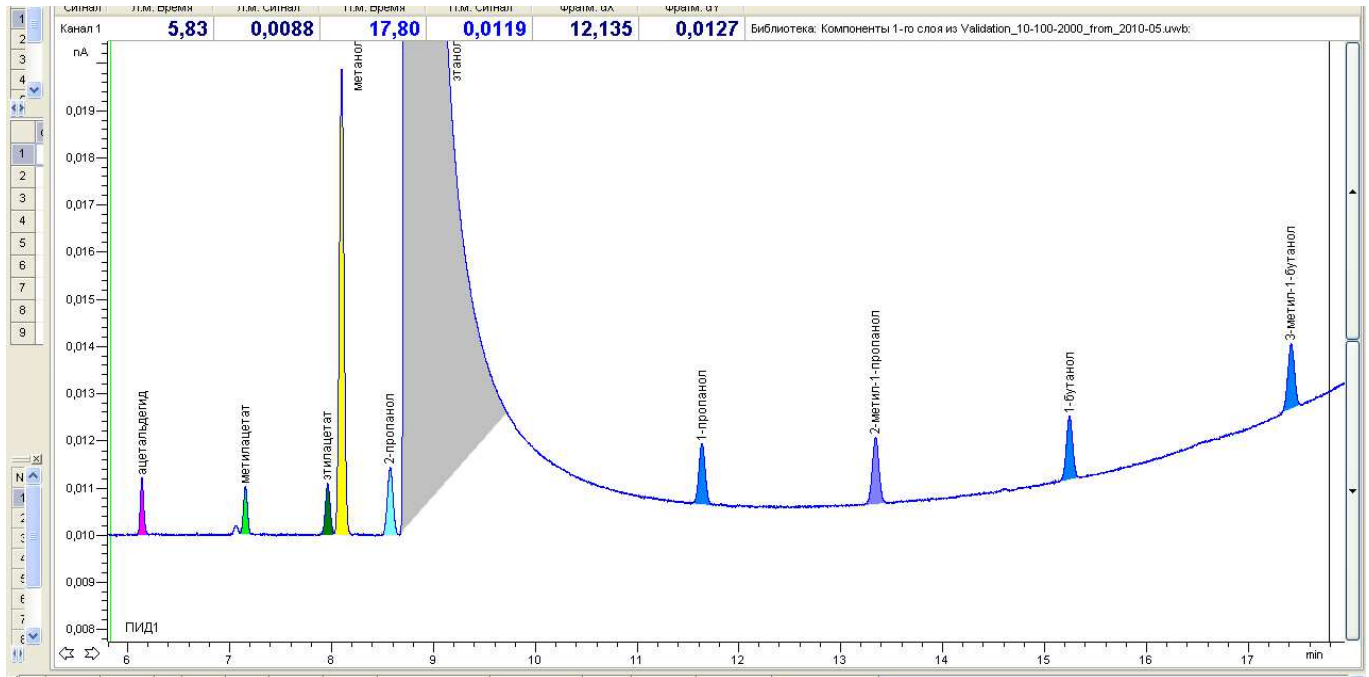


Рис. П4.123. Образец 5 изм. 3 - 0,5 мкл - Серия измерений 10 мг.

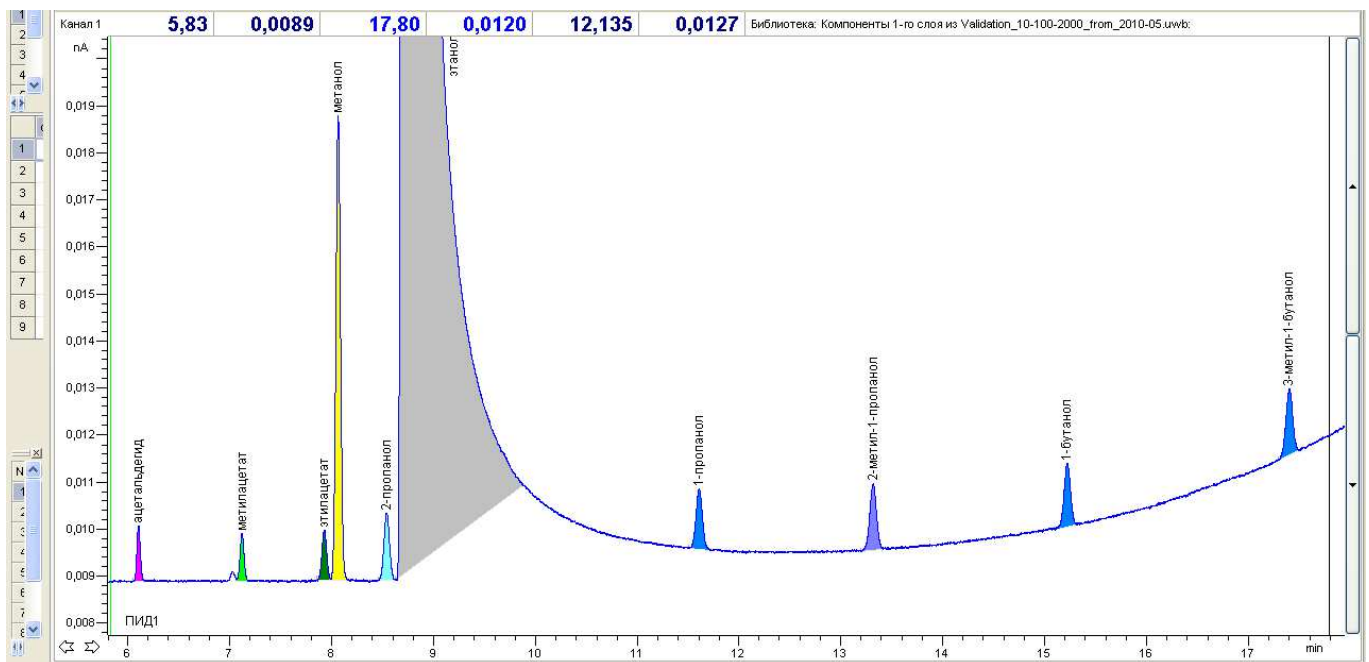


Рис. П4.124. Образец 5 изм. 4 - 0,5 мкл - Серия измерений 10 мг.

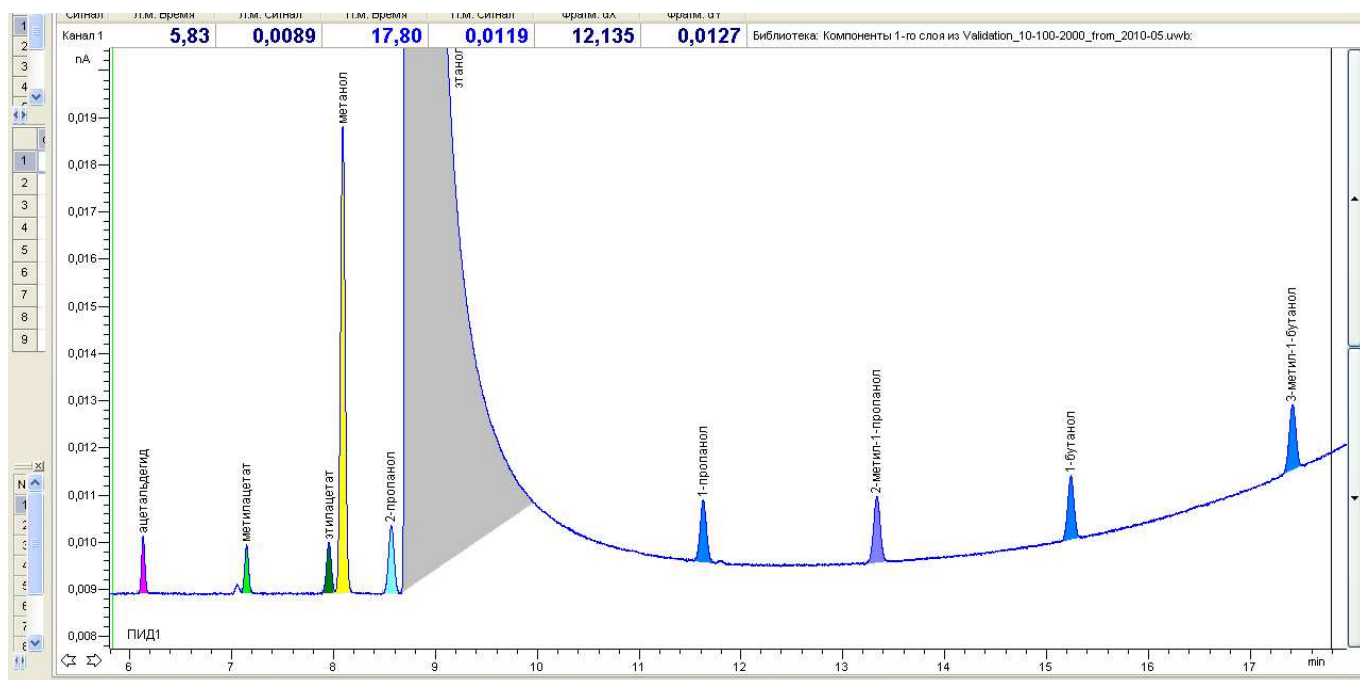


Рис. П4.125. Образец 5 изм. 5 - 0,5 мкл - Серия измерений 10 мг.

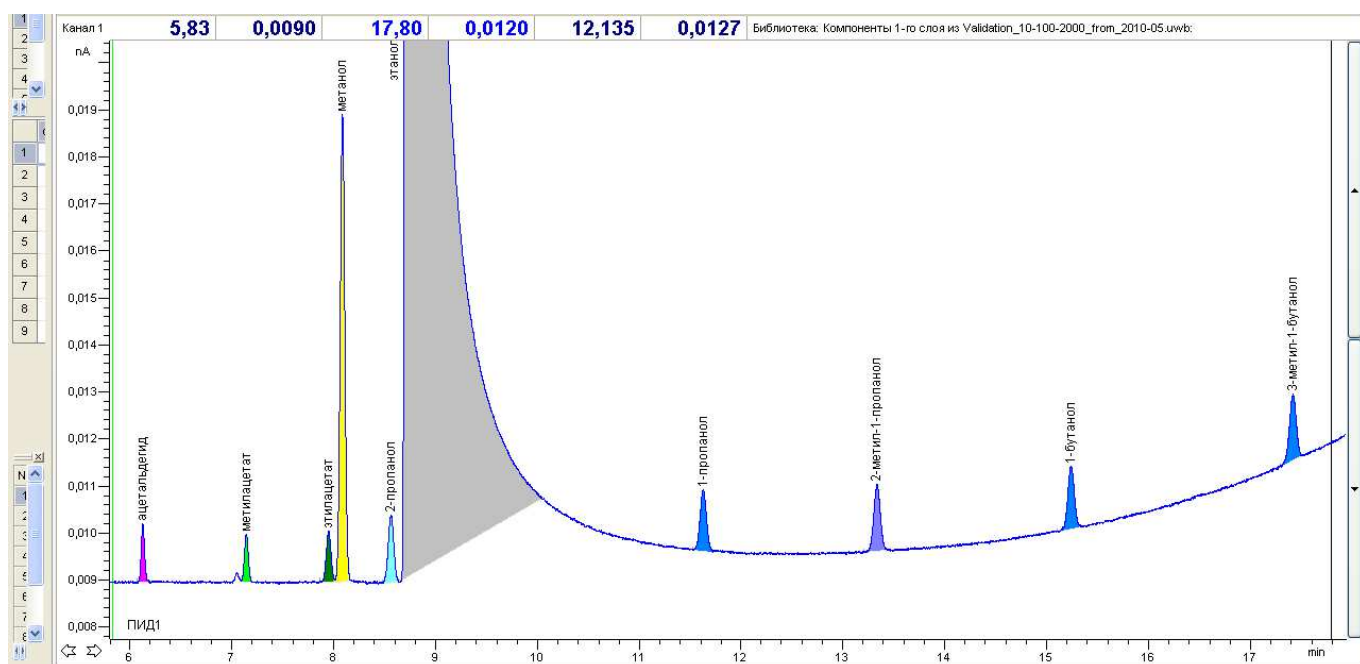


Рис. П4.126. Образец 5 изм. 6 - 0,5 мкл - Серия измерений 10 мг.

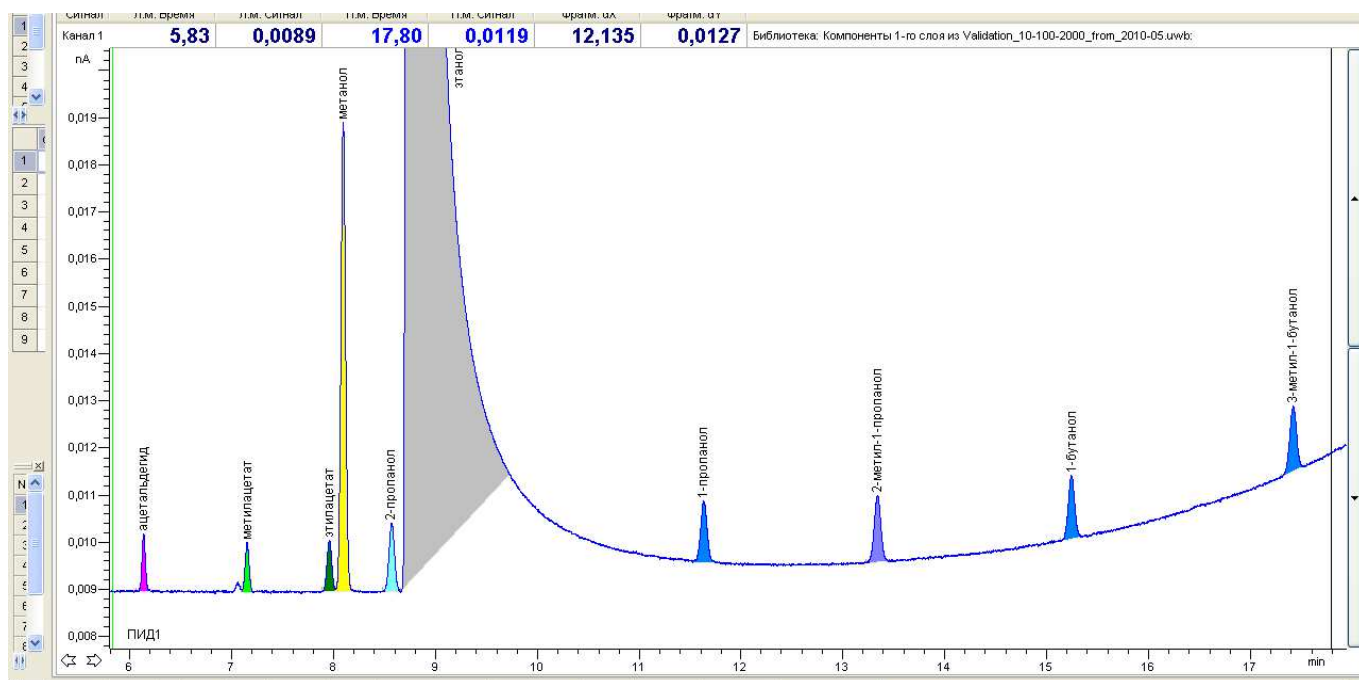


Рис. П4.127. Образец 5 изм. 7 - 0,5 мкл - Серия измерений 10 мг.

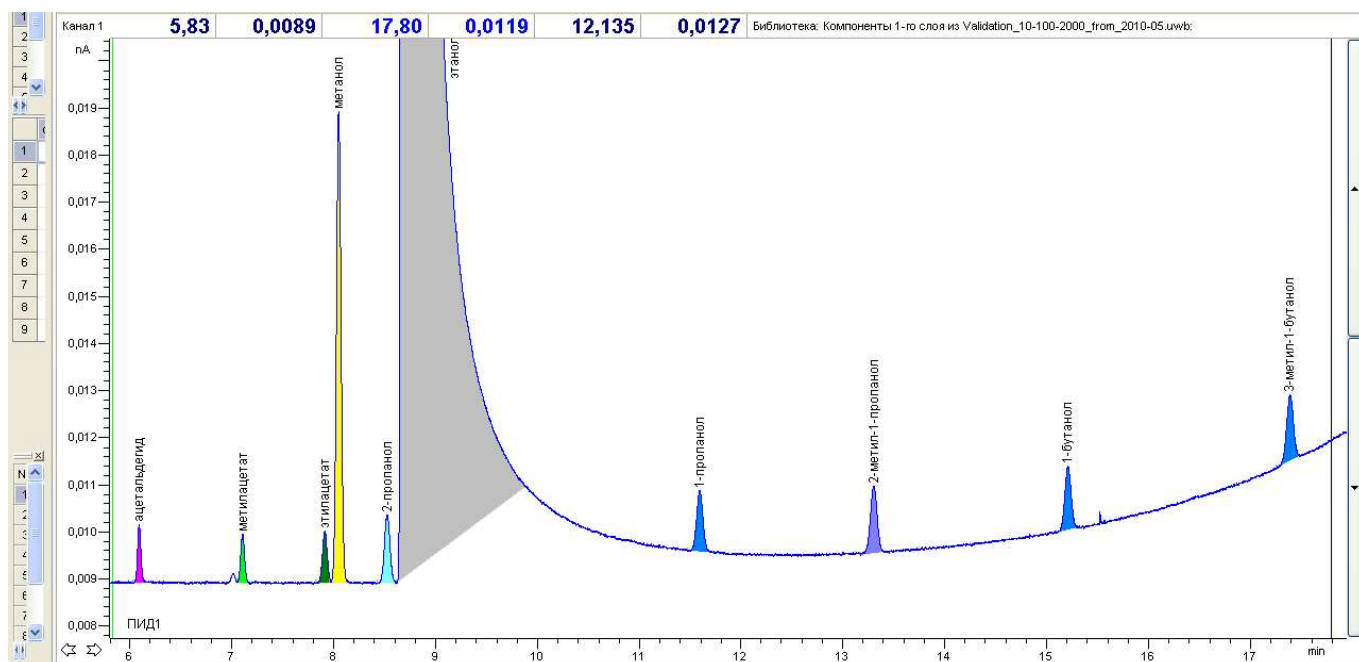


Рис. П4.128. Образец 5 изм. 8 - 0,5 мкл - Серия измерений 10 мг.

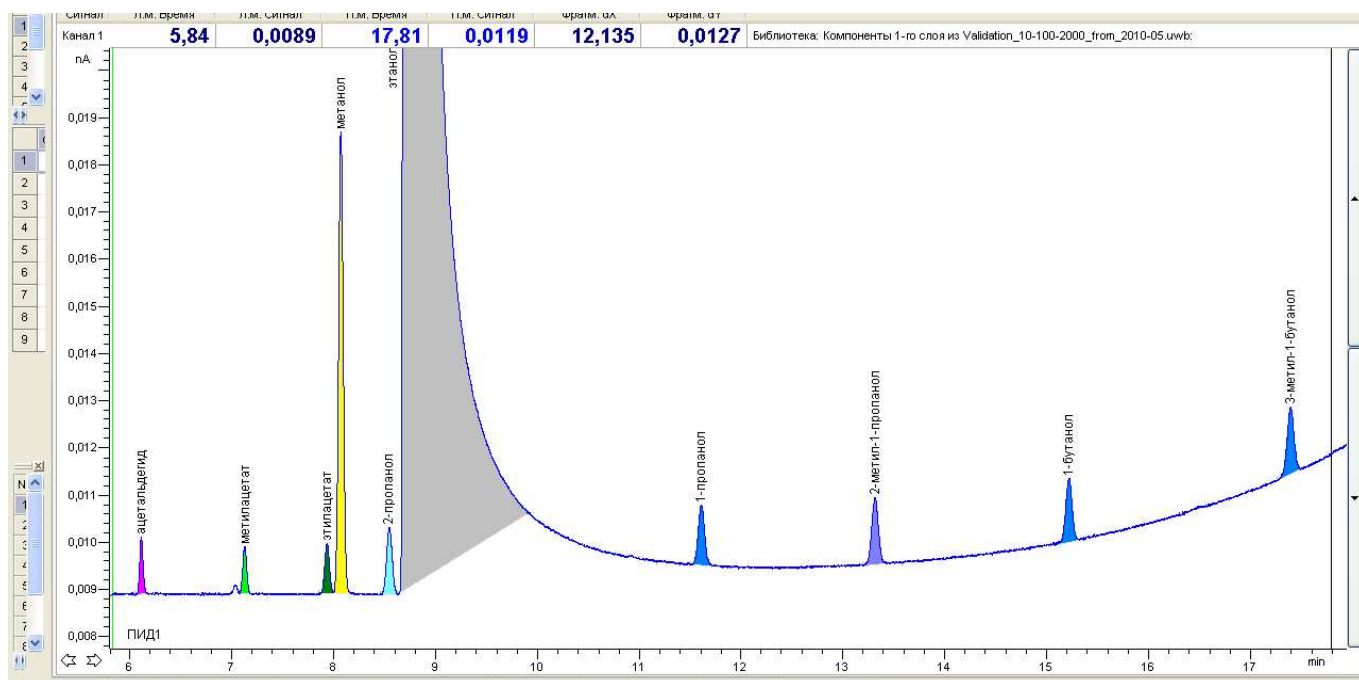


Рис. П4.129. Образец 5 изм. 9 - 0,5 мкл - Серия измерений 10 мг.

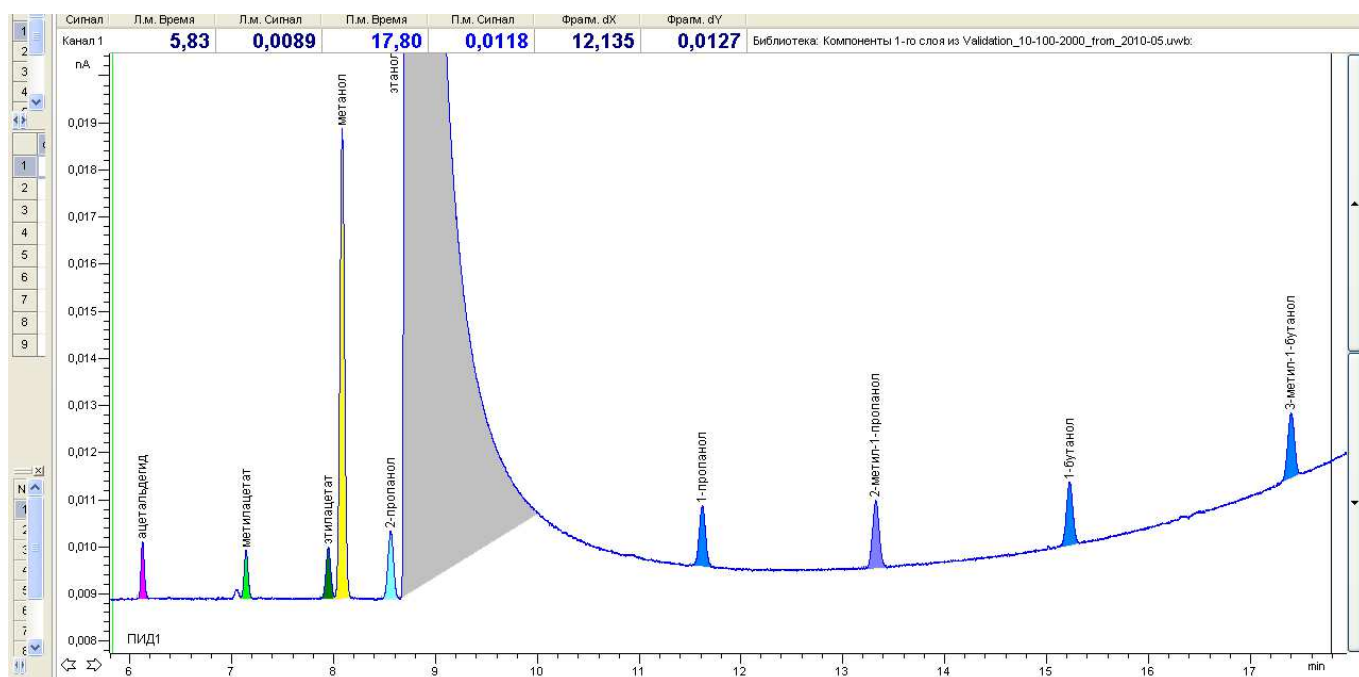


Рис. П4.130. Образец 5 изм. 10 - 0,5 мкл - Серия измерений 10 мг.

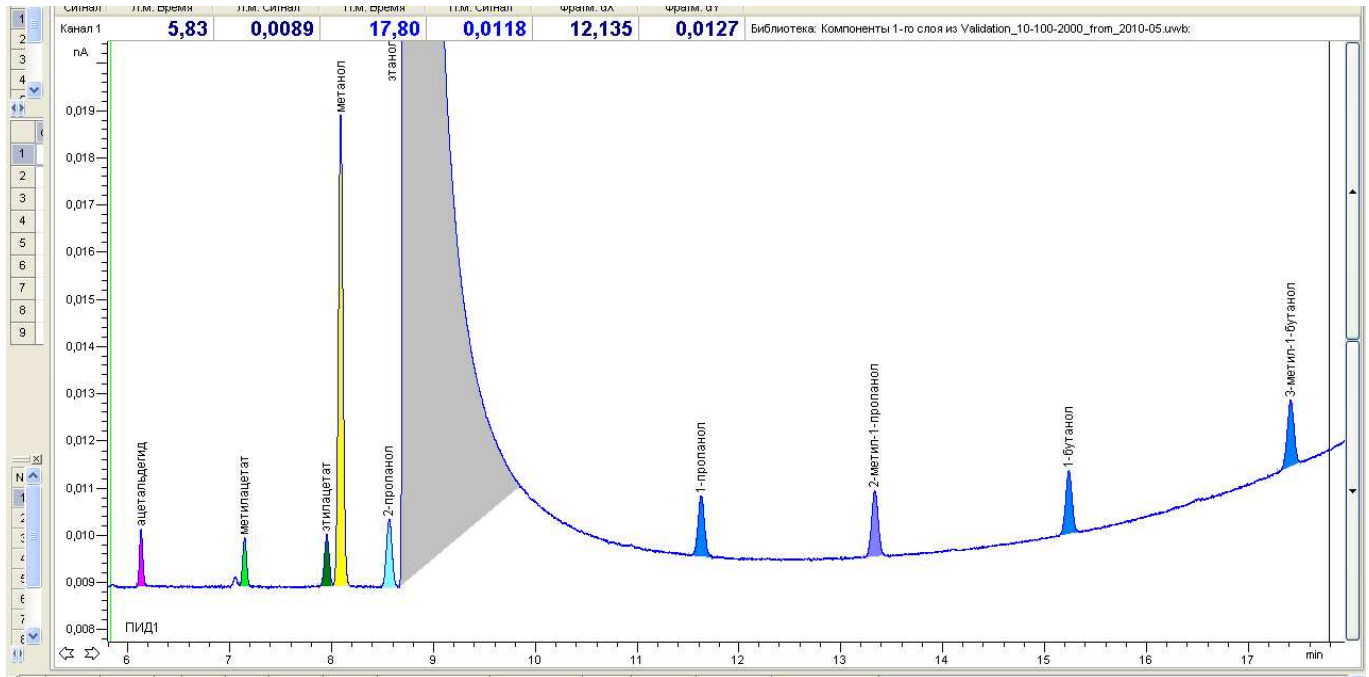


Рис. П4.131. Образец 5 изм. 11 - 0,5 мкл - Серия измерений 10 мг.

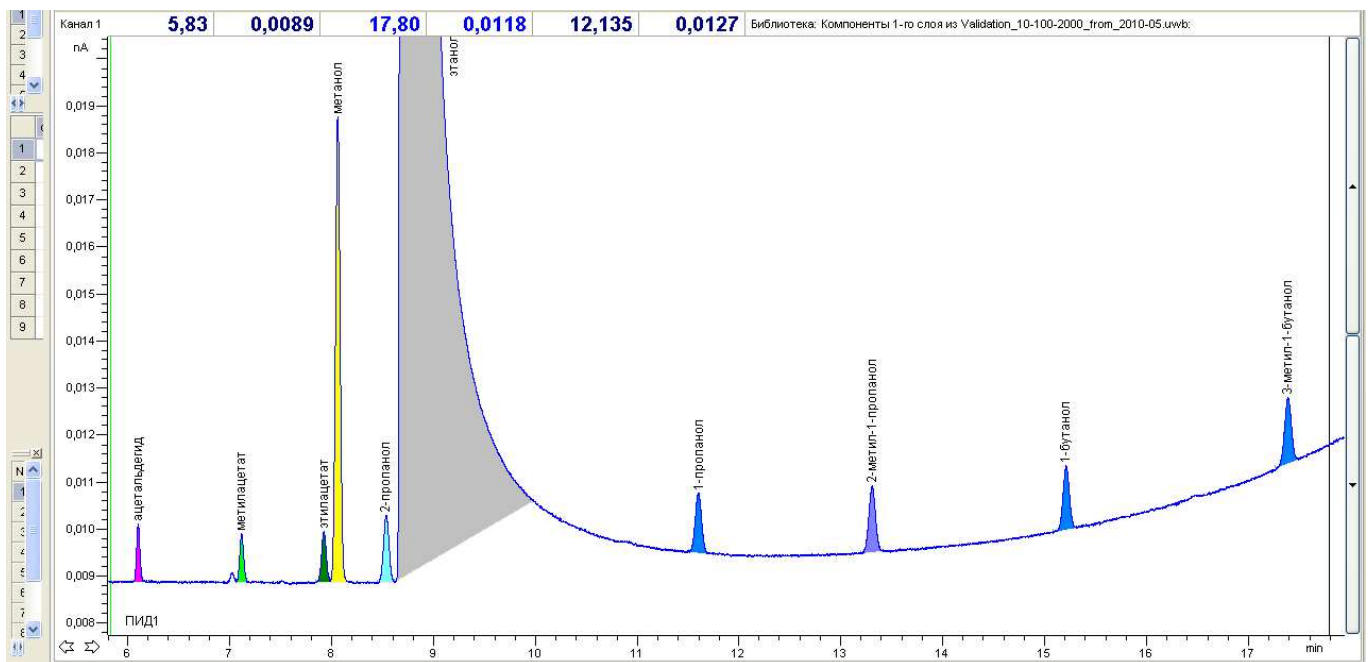


Рис. П4.132. Образец 5 изм. 12 - 0,5 мкл - Серия измерений 10 мг.

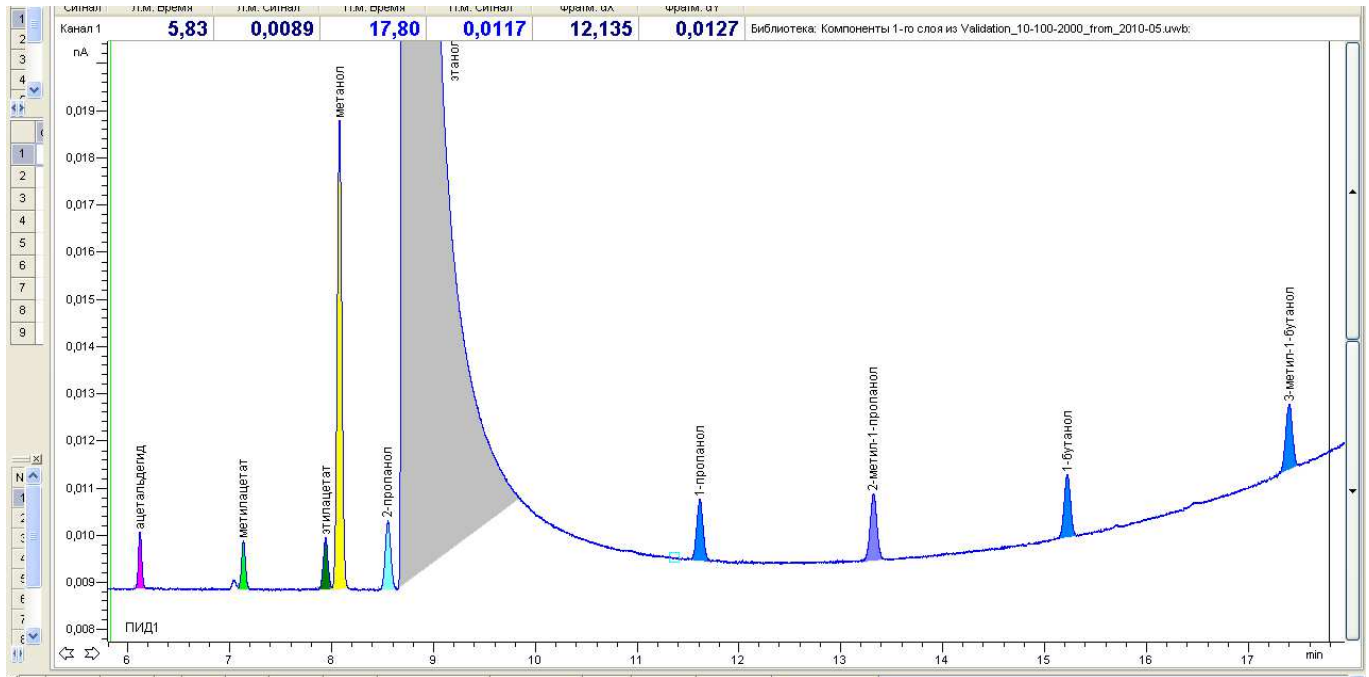


Рис. П4.133. Образец 5 изм. 13 - 0,5 мкл - Серия измерений 10 мг.

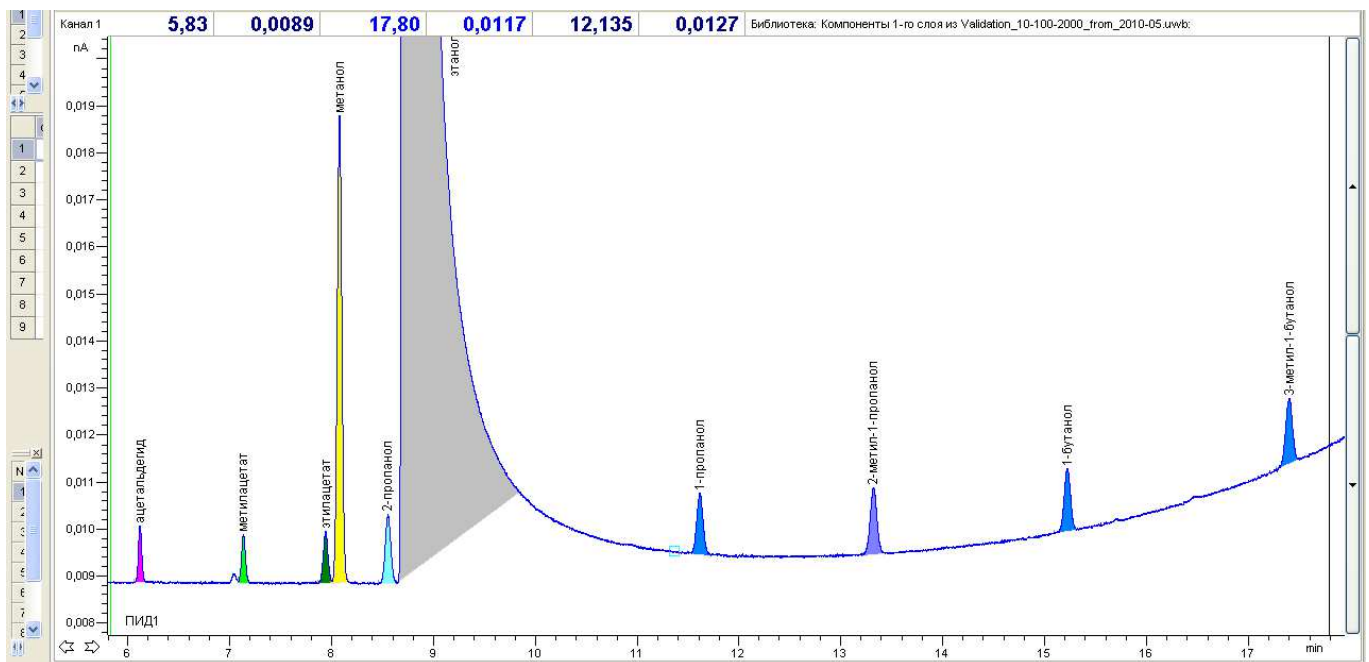


Рис. П4.134. Образец 5 изм. 14 - 0,5 мкл - Серия измерений 10 мг.

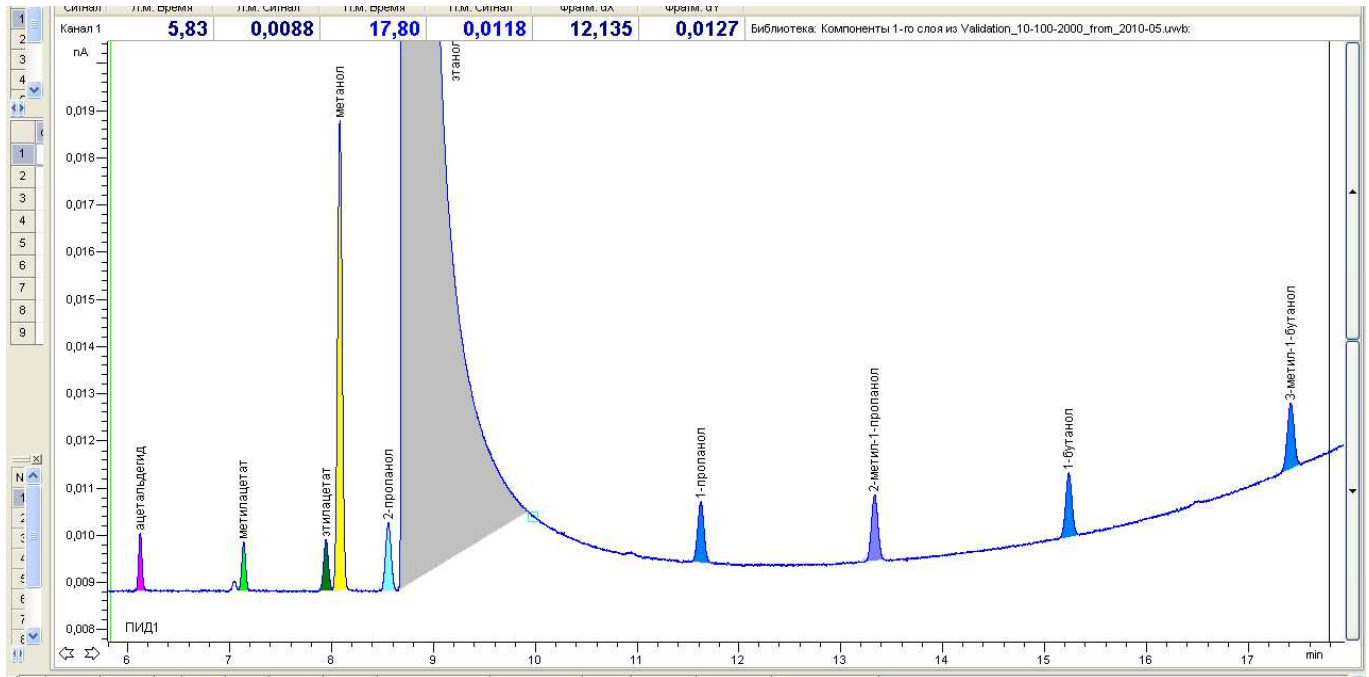


Рис. П4.135. Образец 5 изм. 15 - 0,5 мкл - Серия измерений 10 мг.

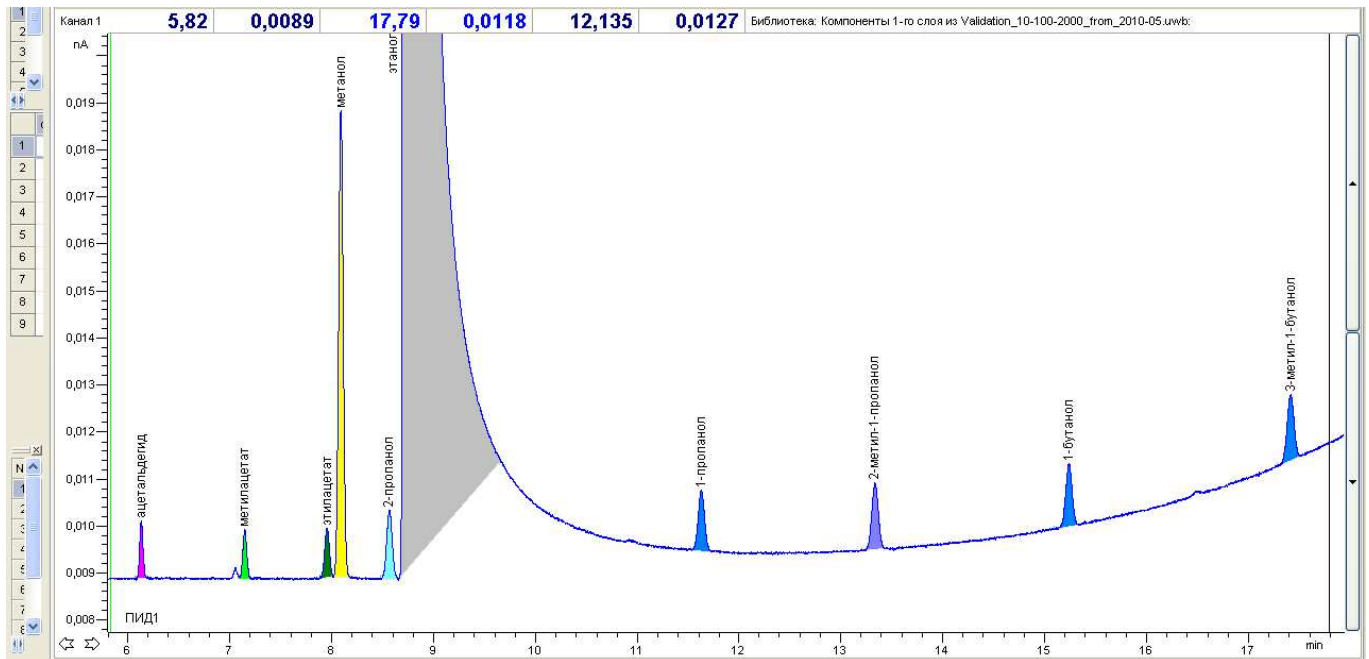


Рис. П4.136. Образец 5 изм. 16 - 0,5 мкл - Серия измерений 10 мг.

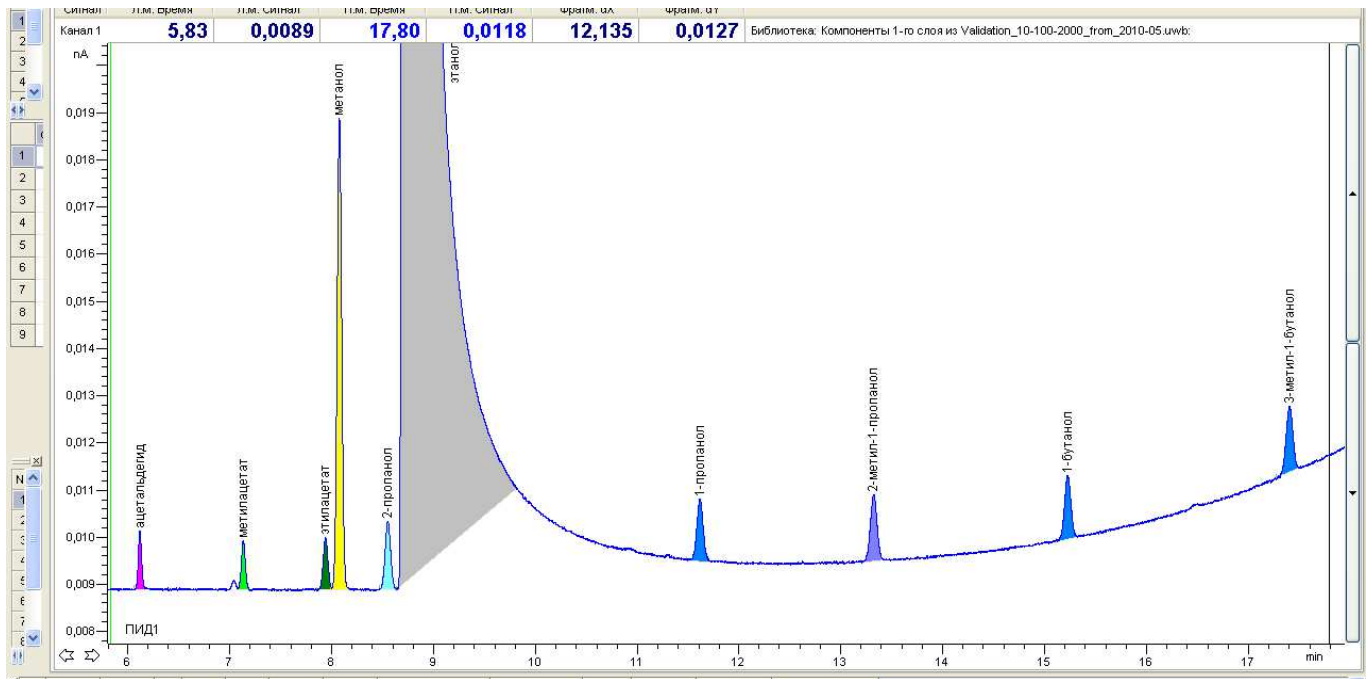


Рис. П4.137. Образец 5 изм. 17 - 0,5 мкл - Серия измерений 10 мг.

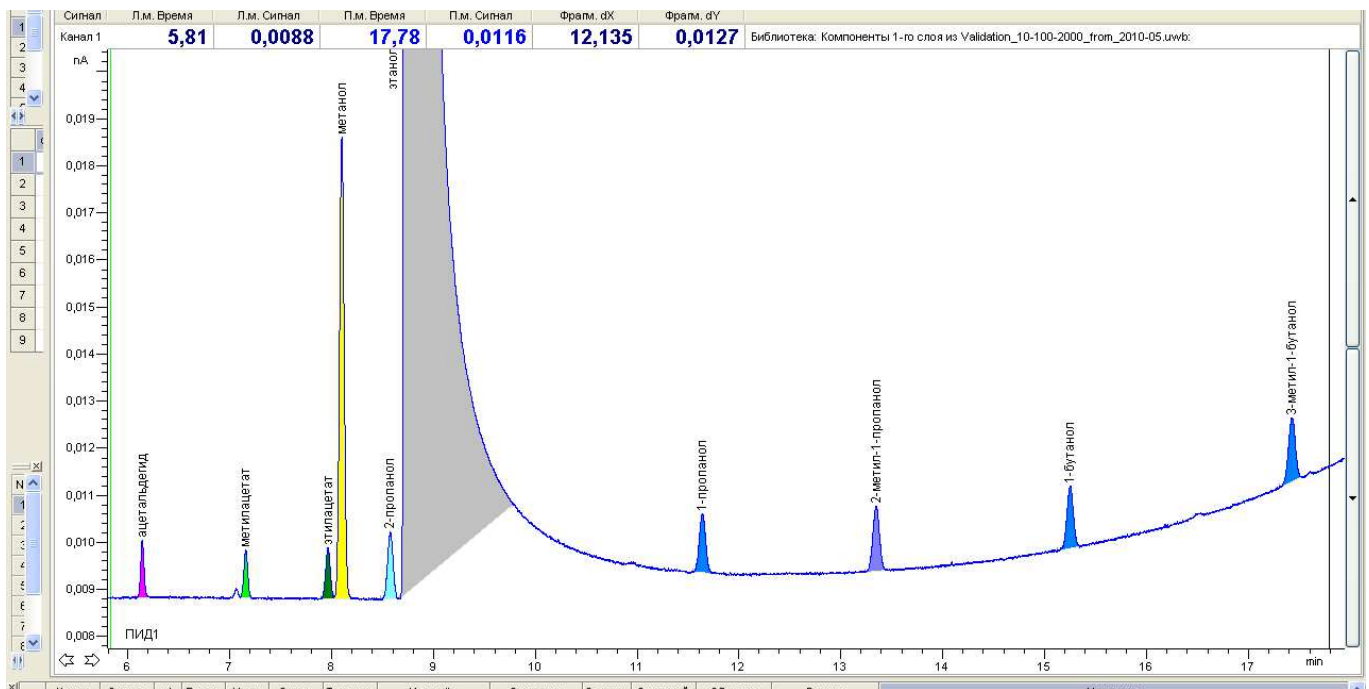


Рис. П4.138. Образец 5 изм. 18 - 0,5 мкл - Серия измерений 10 мг.

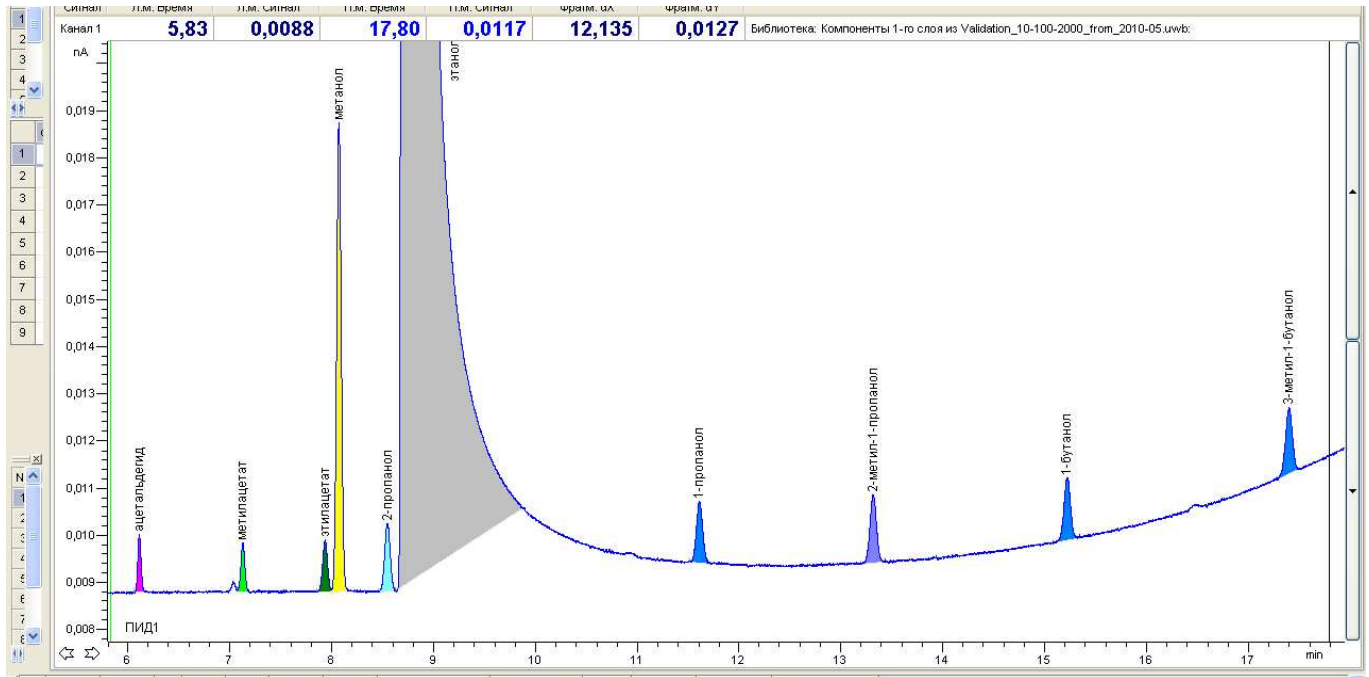


Рис. П4.139. Образец 5 изм. 19 - 0,5 мкл - Серия измерений 10 мг.

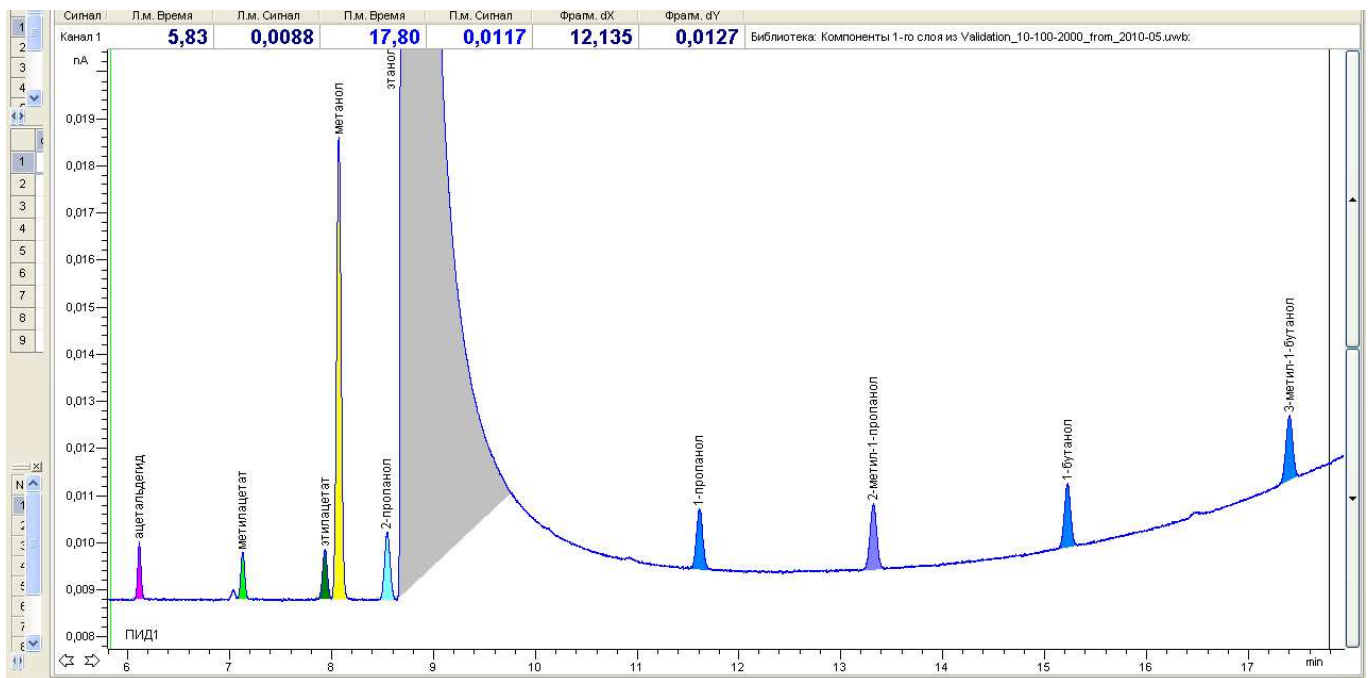


Рис. П4.140. Образец 5 изм. 20 - 0,5 мкл - Серия измерений 10 мг.

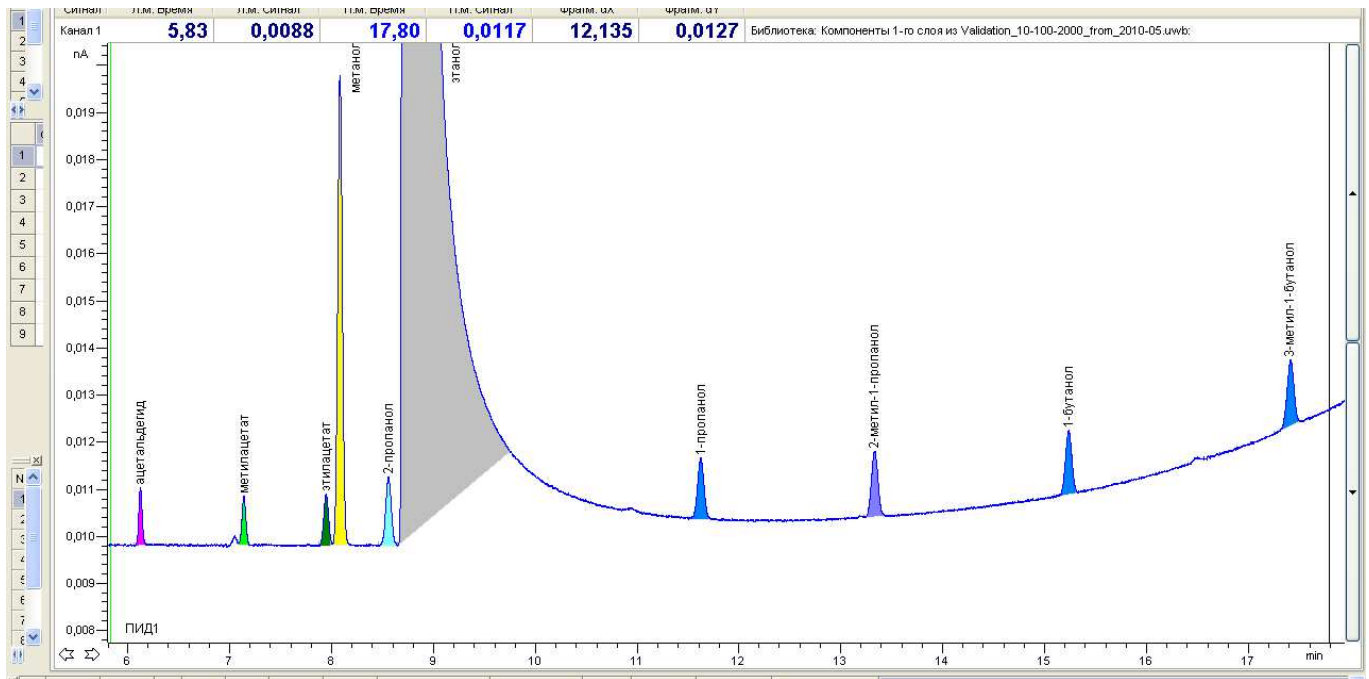


Рис. П4.141. Образец 5 изм. 21 - 0,5 мкл - Серия измерений 10 мг.

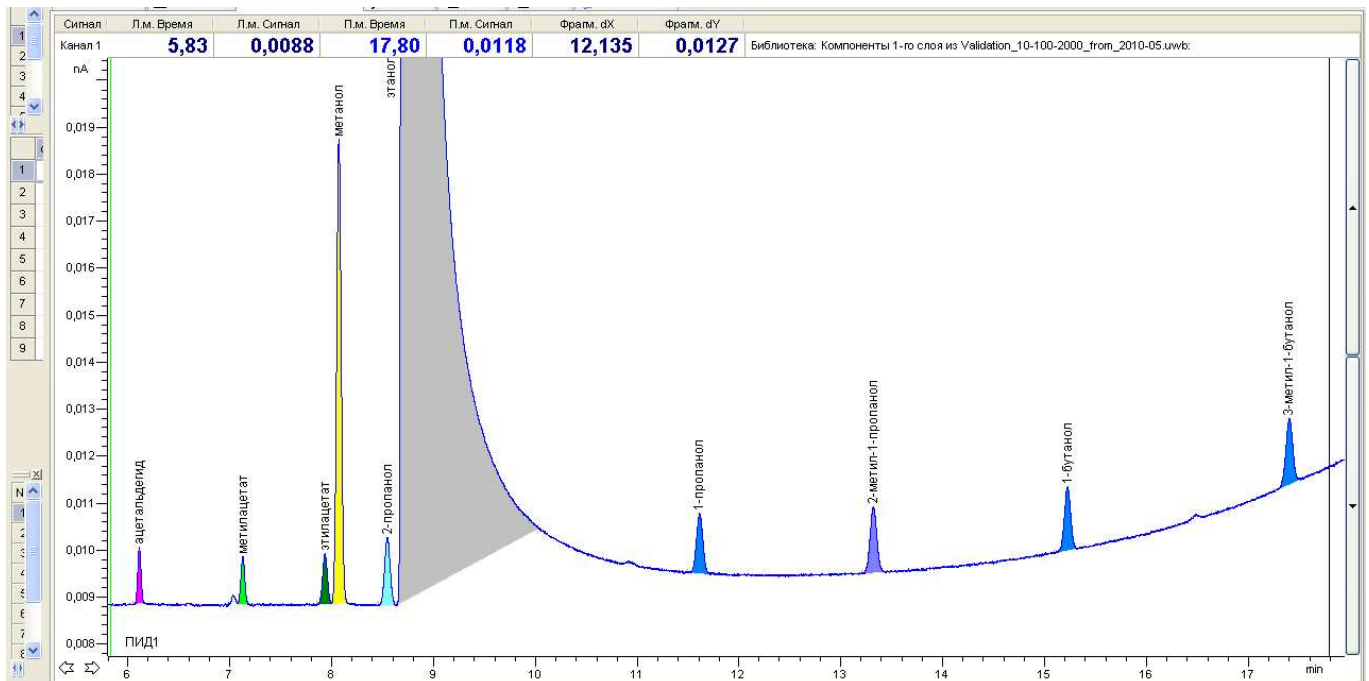


Рис. П4.142. Образец 5 изм. 22 - 0,5 мкл - Серия измерений 10 мг.

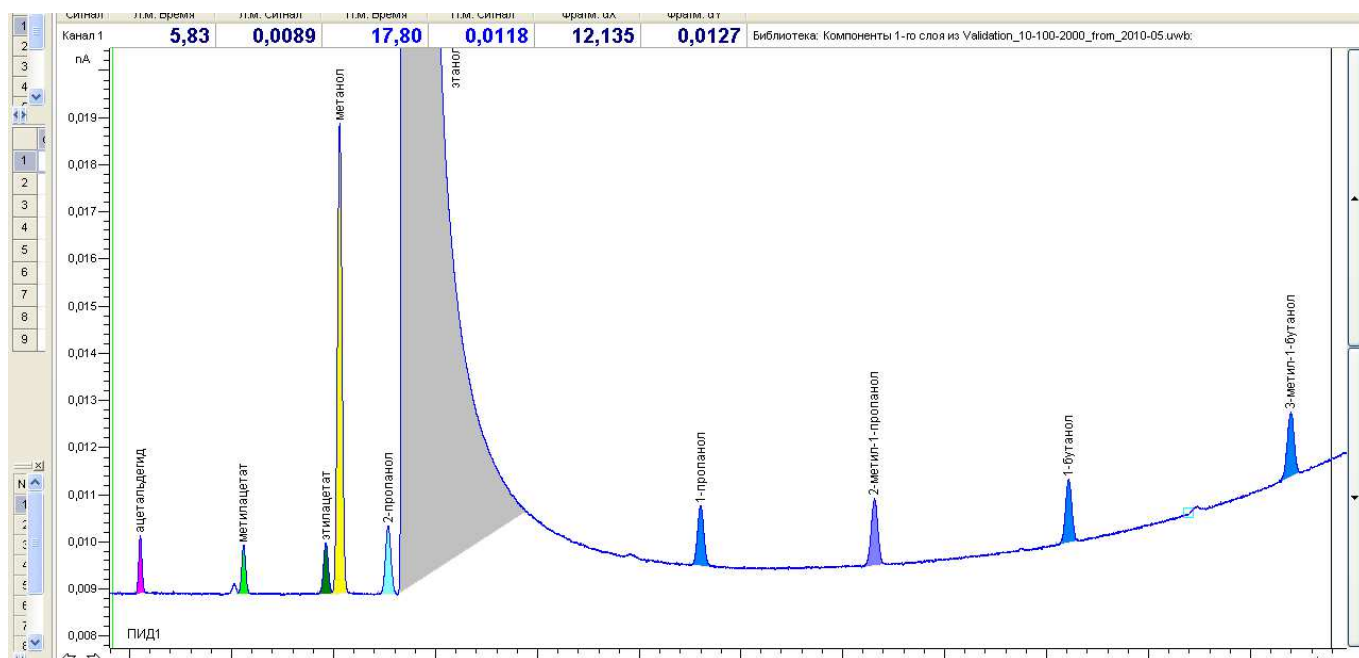


Рис. П4.143. Образец 5 изм. 23 - 0,5 мкл - Серия измерений 10 мг.

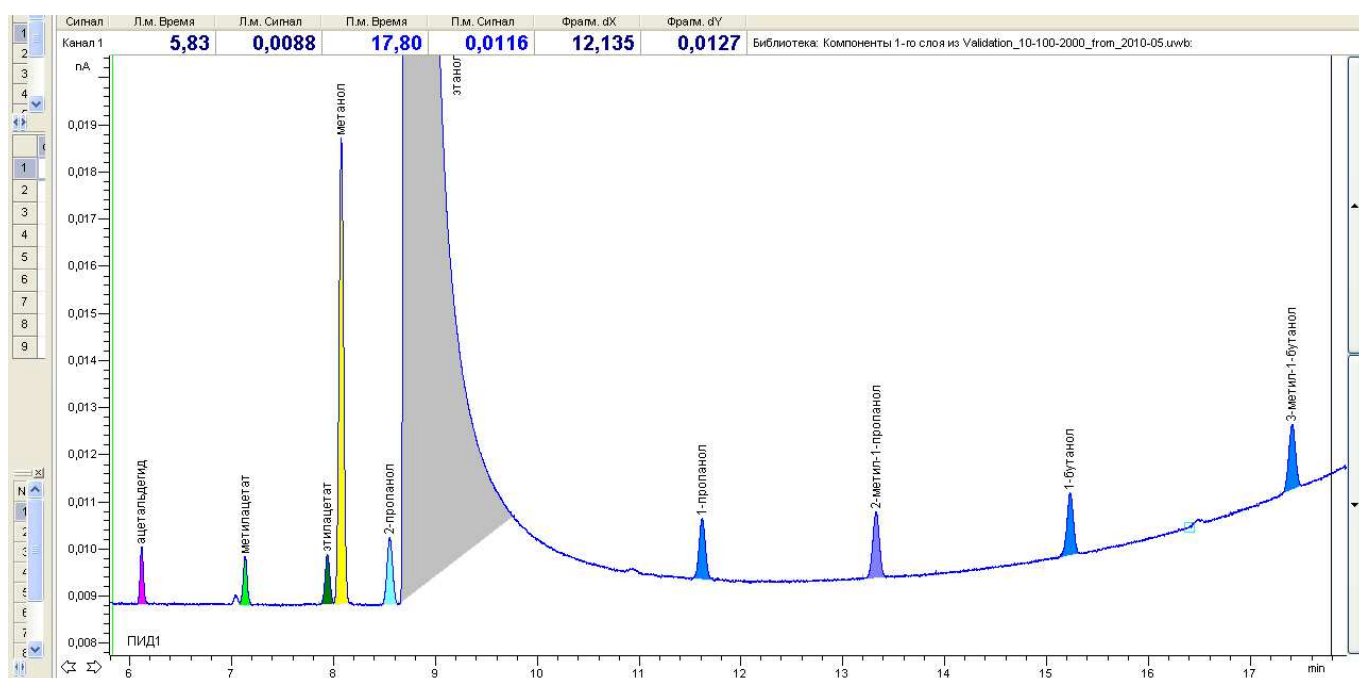


Рис. П4.144. Образец 5 изм. 24 - 0,5 мкл - Серия измерений 10 мг.

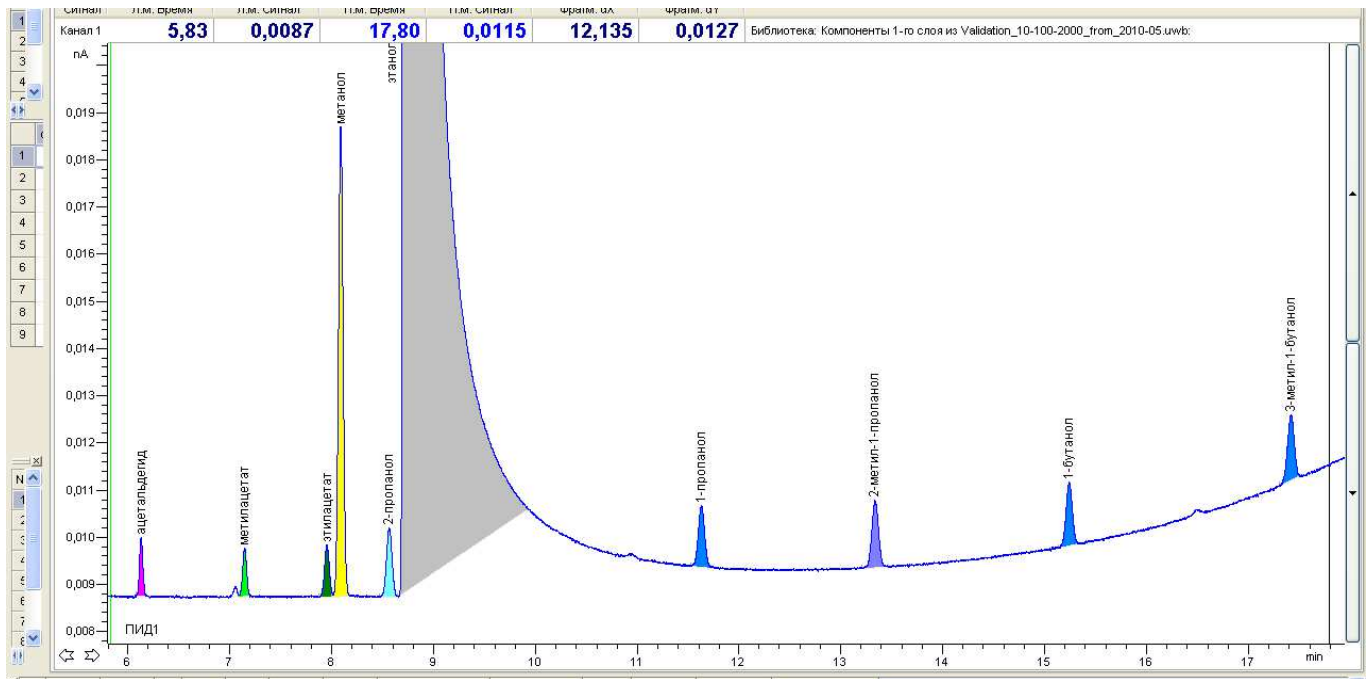


Рис. П4.145. Образец 5 изм. 25 - 0,5 мкл - Серия измерений 10 мг.

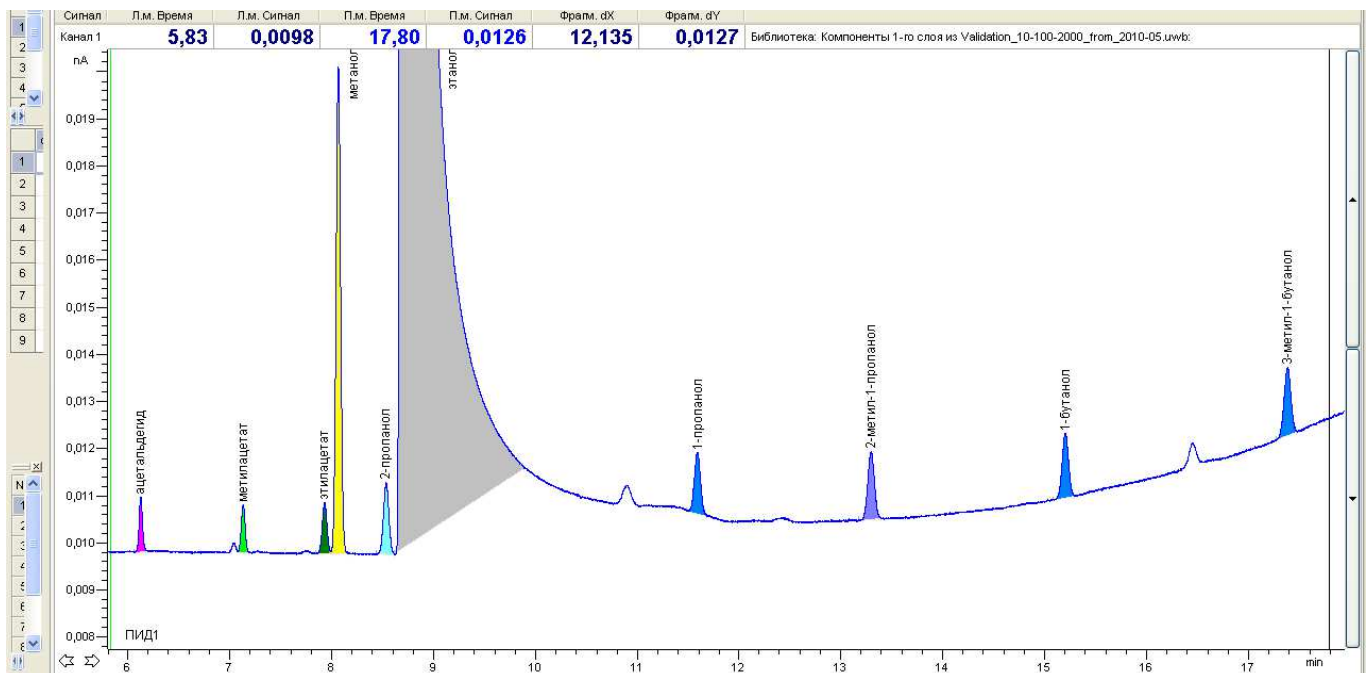


Рис. П4.146. Образец 5 изм. 26 - 0,5 мкл - Серия измерений 10 мг.

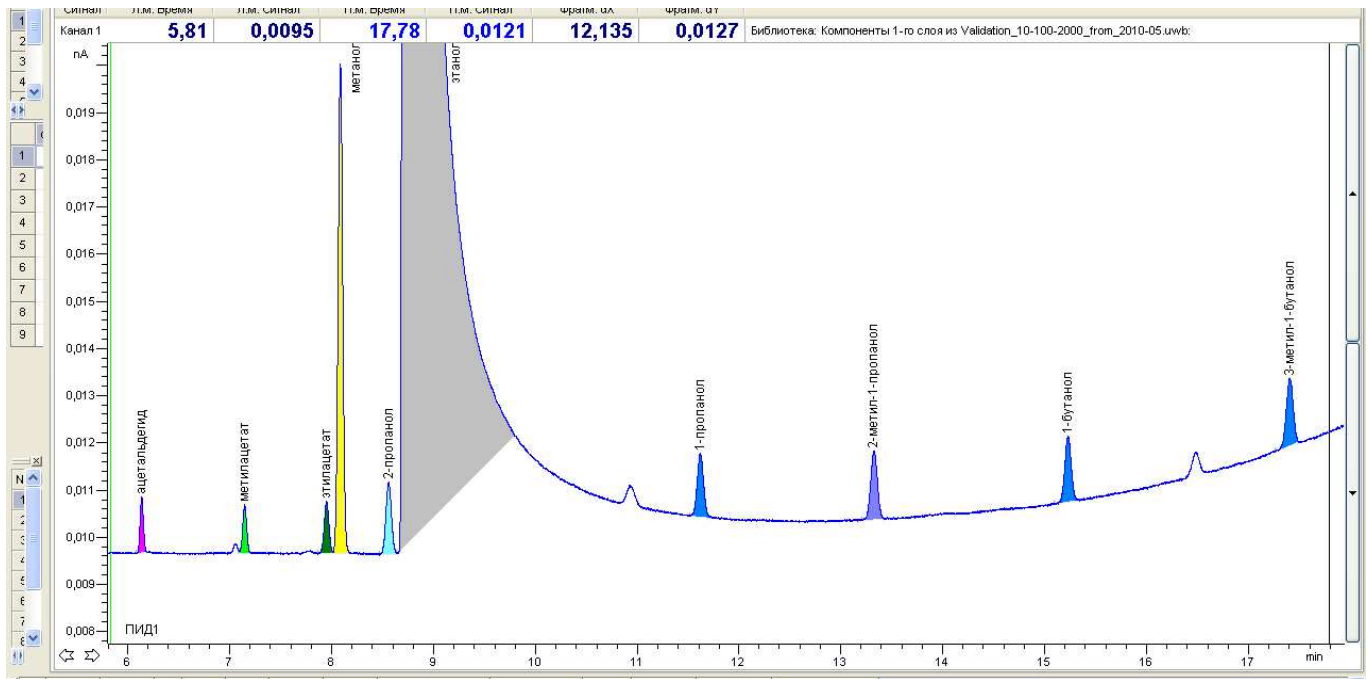


Рис. П4.147. Образец 5 изм. 27 - 0,5 мкл - Серия измерений 10 мг.

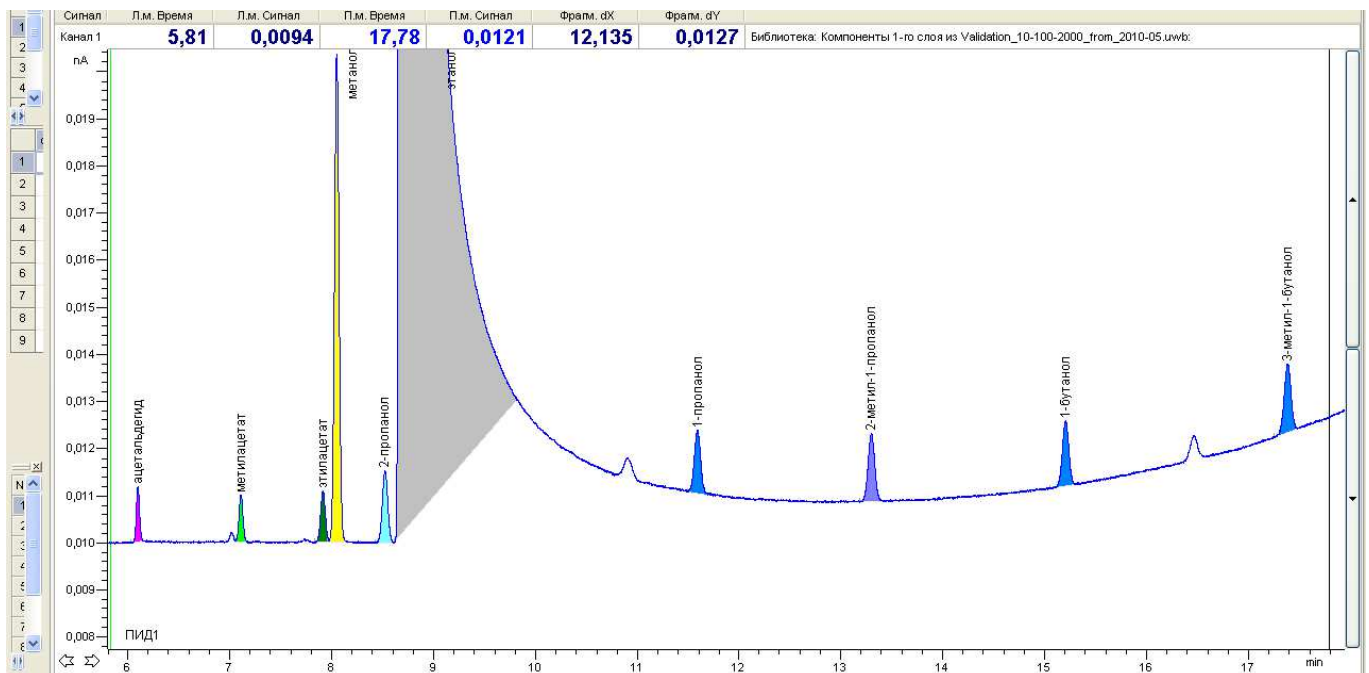


Рис. П4.148. Образец 5 изм. 28 - 0,5 мкл - Серия измерений 10 мг.

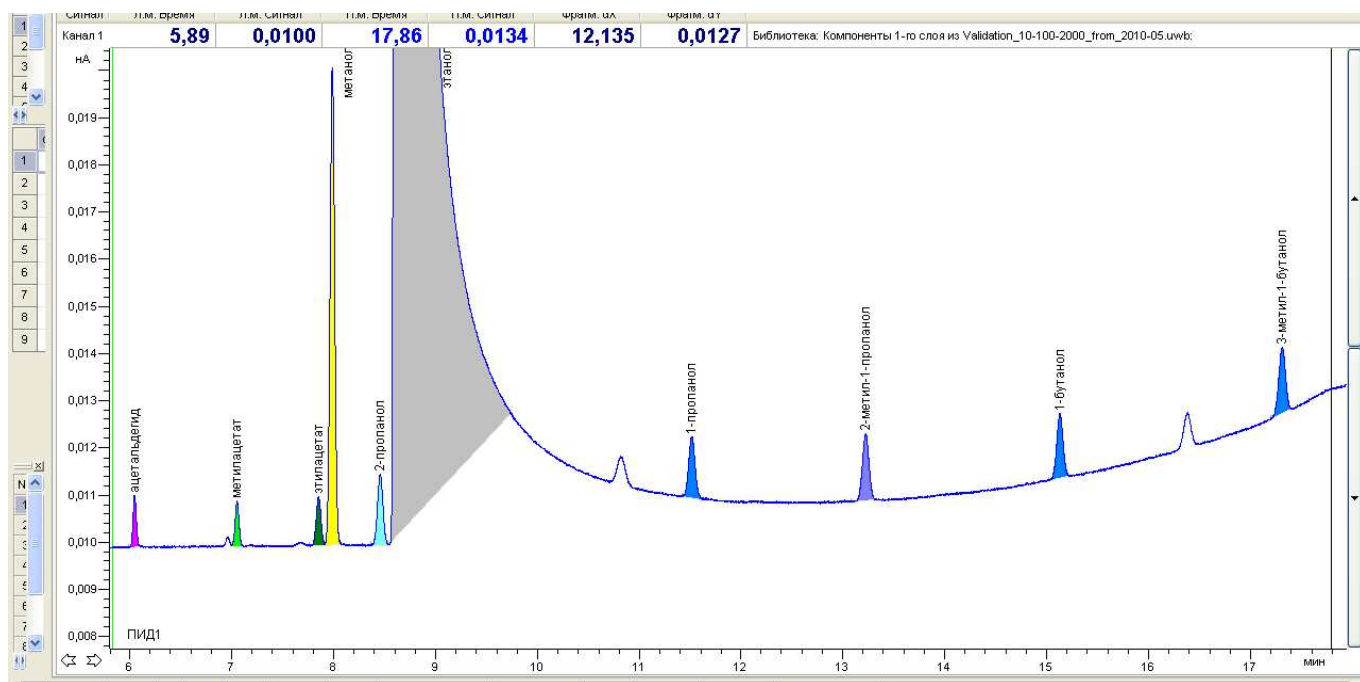


Рис. П4.149. Образец 5 изм. 29 - 0,5 мкл - Серия измерений 10 мг.

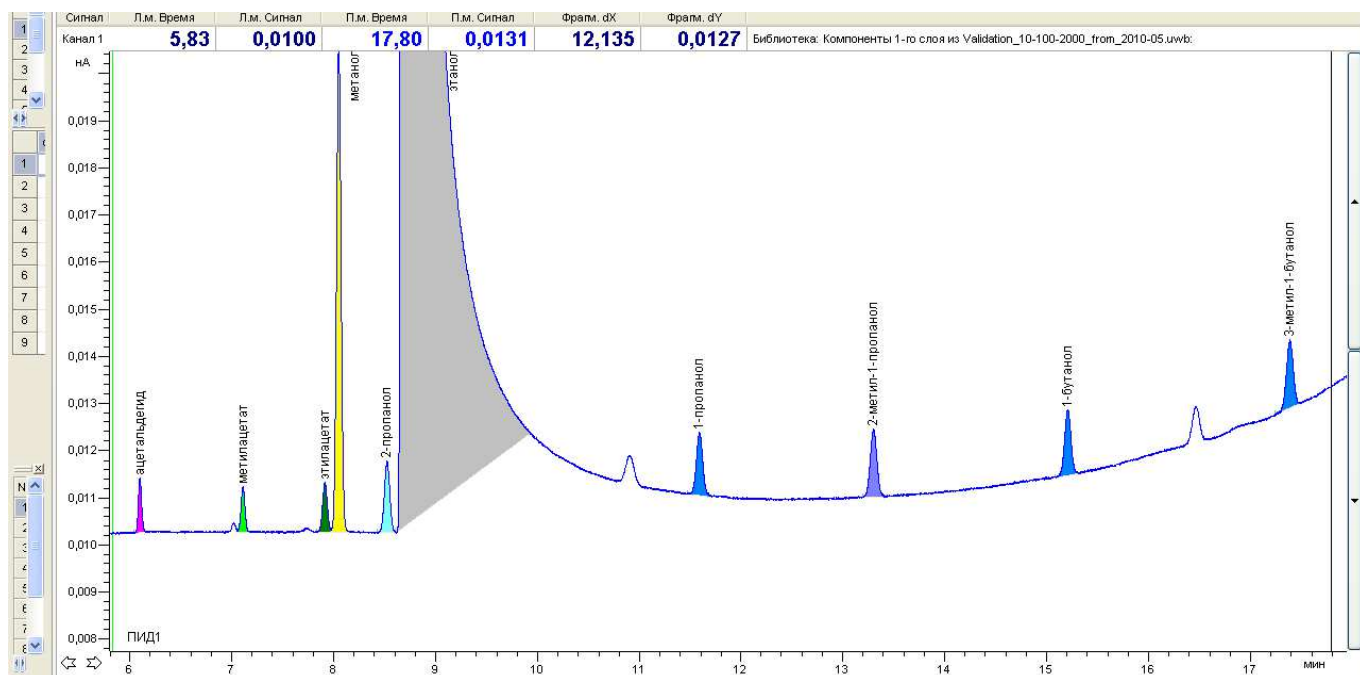


Рис. П4.150. Образец 5 изм. 30 - 0,5 мкл - Серия измерений 10 мг.

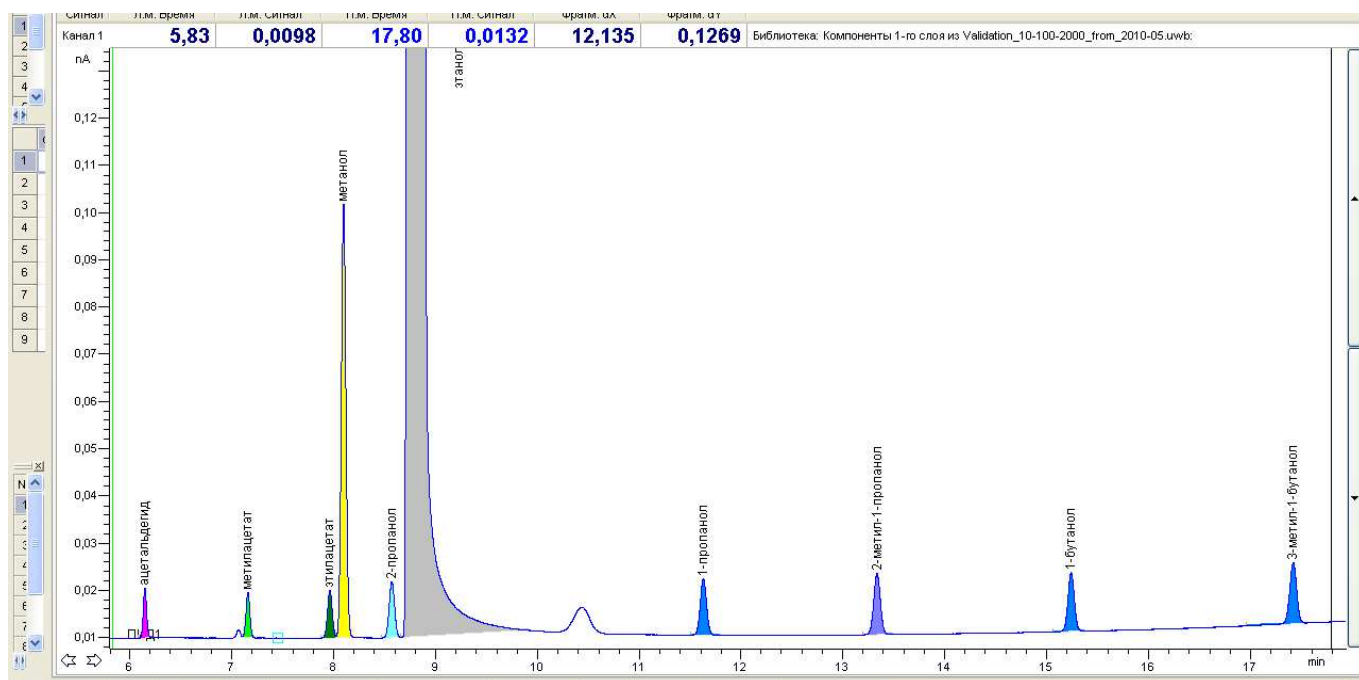


Рис. П4.151. Образец 6 изм. 1 - 0,5 мкл - Серия измерений 100 мг.

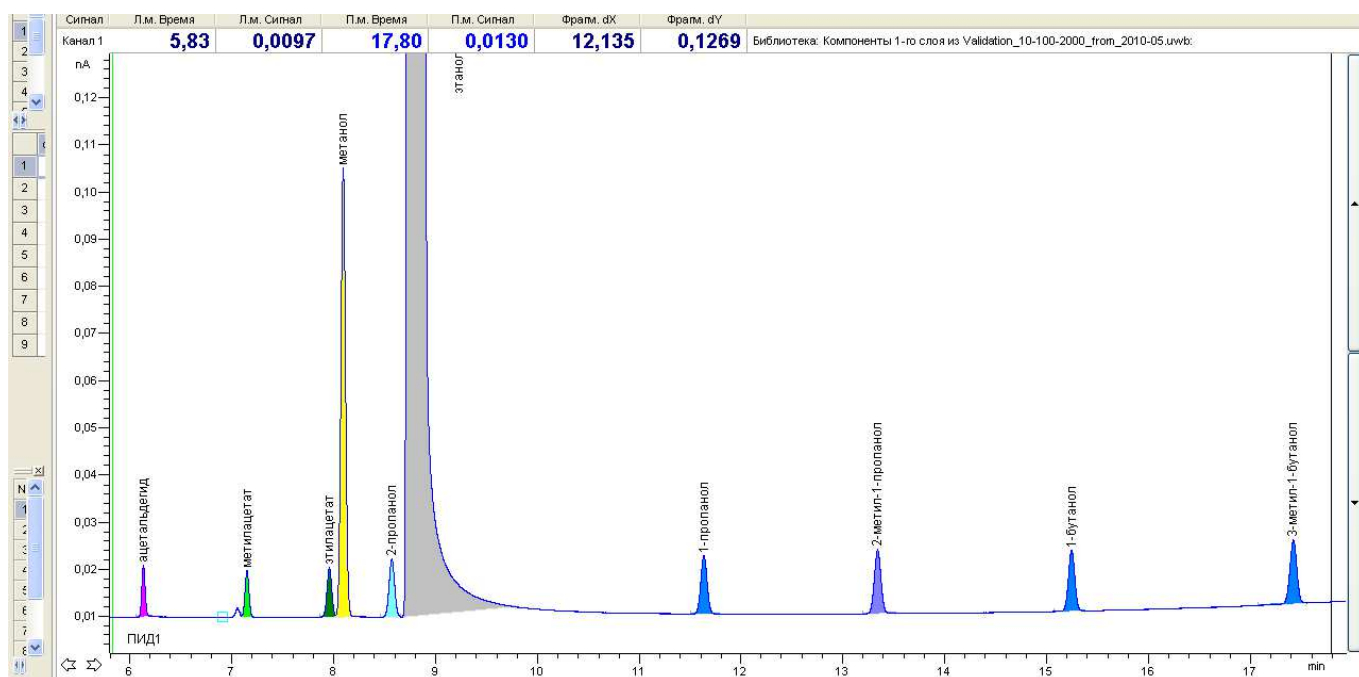


Рис. П4.152. Образец 6 изм. 2 - 0,5 мкл - Серия измерений 100 мг.

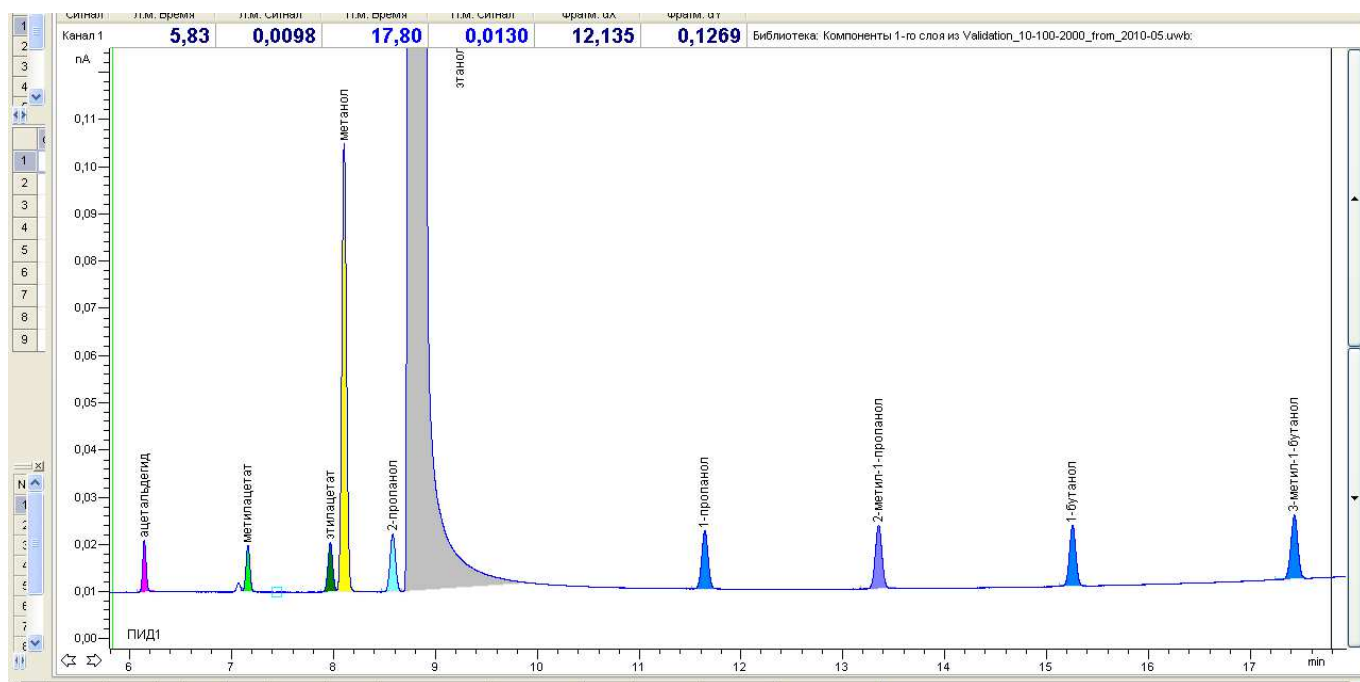


Рис. П4.153. Образец 6 изм. 3 - 0,5 мкл - Серия измерений 100 мг.

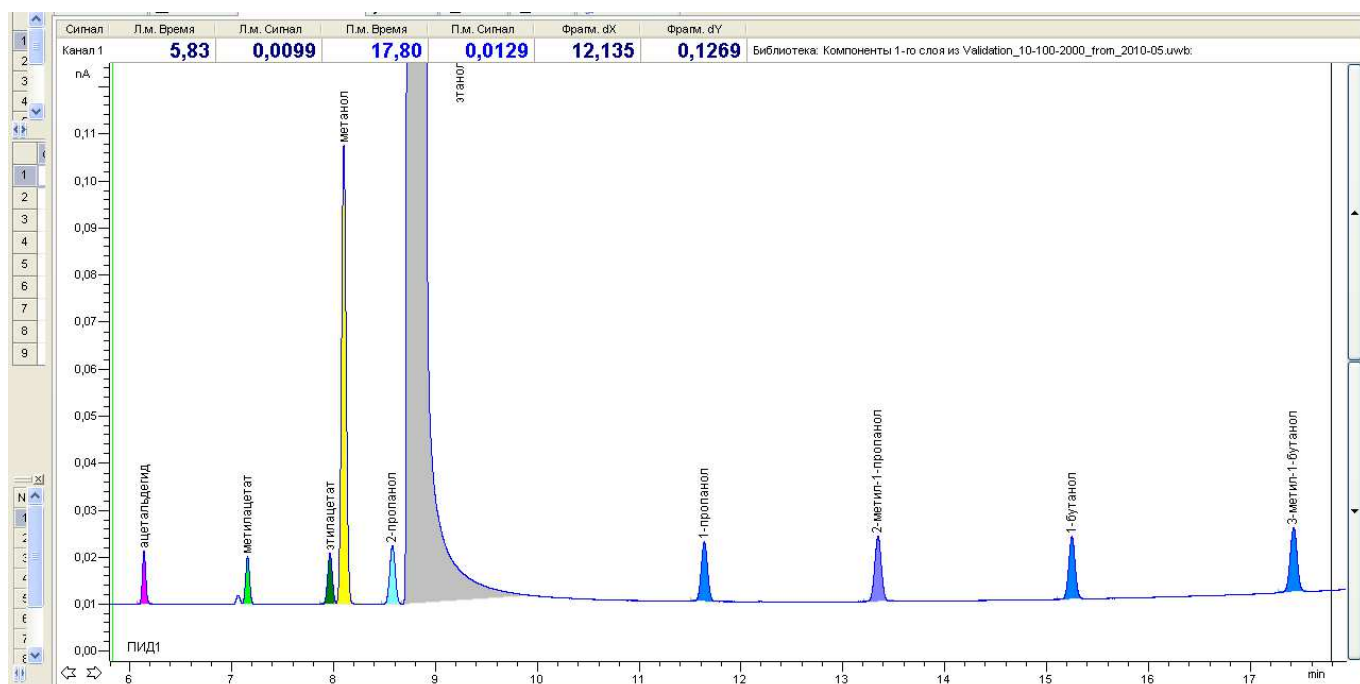


Рис. П4.154. Образец 6 изм. 4 - 0,5 мкл - Серия измерений 100 мг.

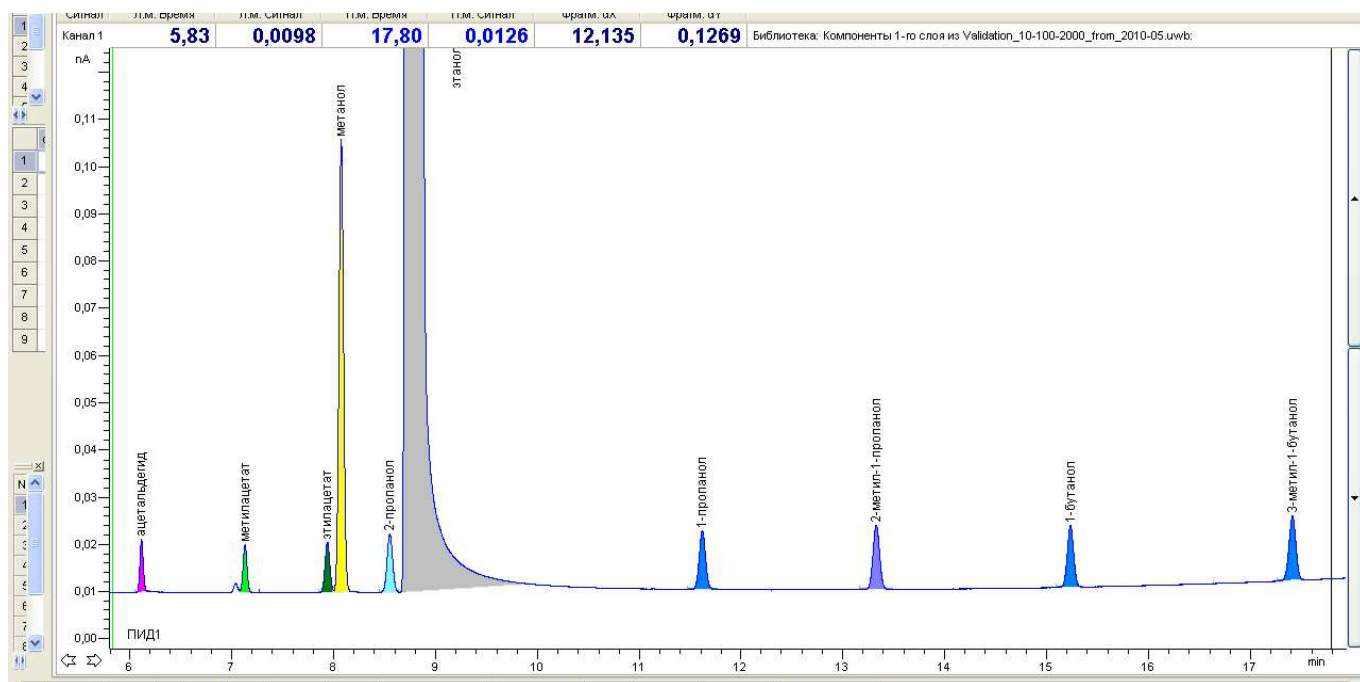


Рис. П4.155. Образец 6 изм. 5 - 0,5 мкл - Серия измерений 100 мг.

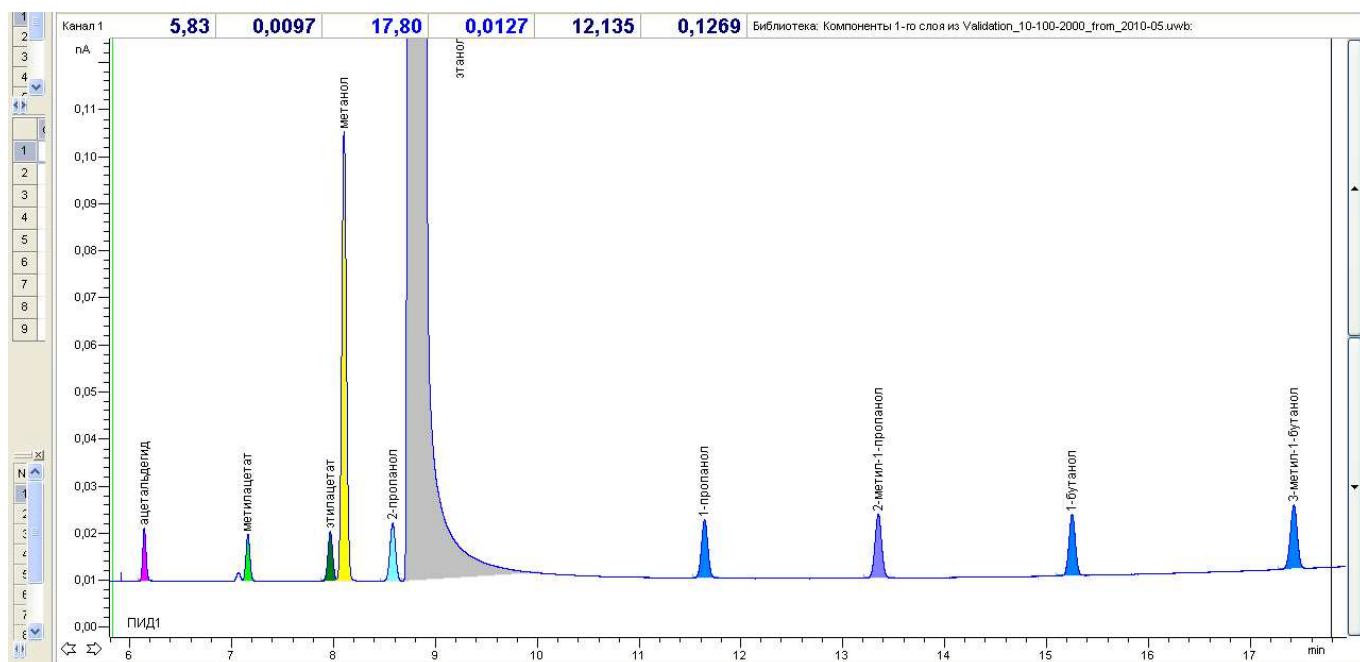


Рис. П4.156. Образец 6 изм. 6 - 0,5 мкл - Серия измерений 100 мг.

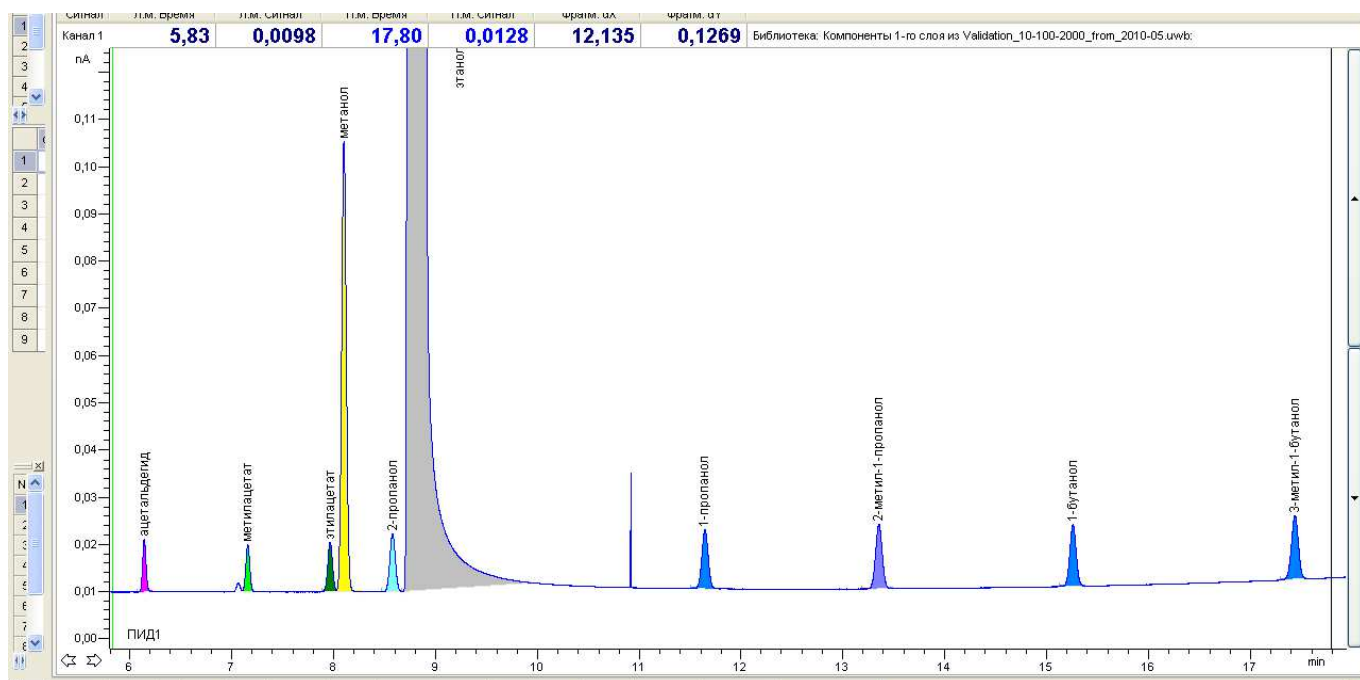


Рис. П4.157. Образец 6 изм. 7 - 0,5 мкл - Серия измерений 100 мг.

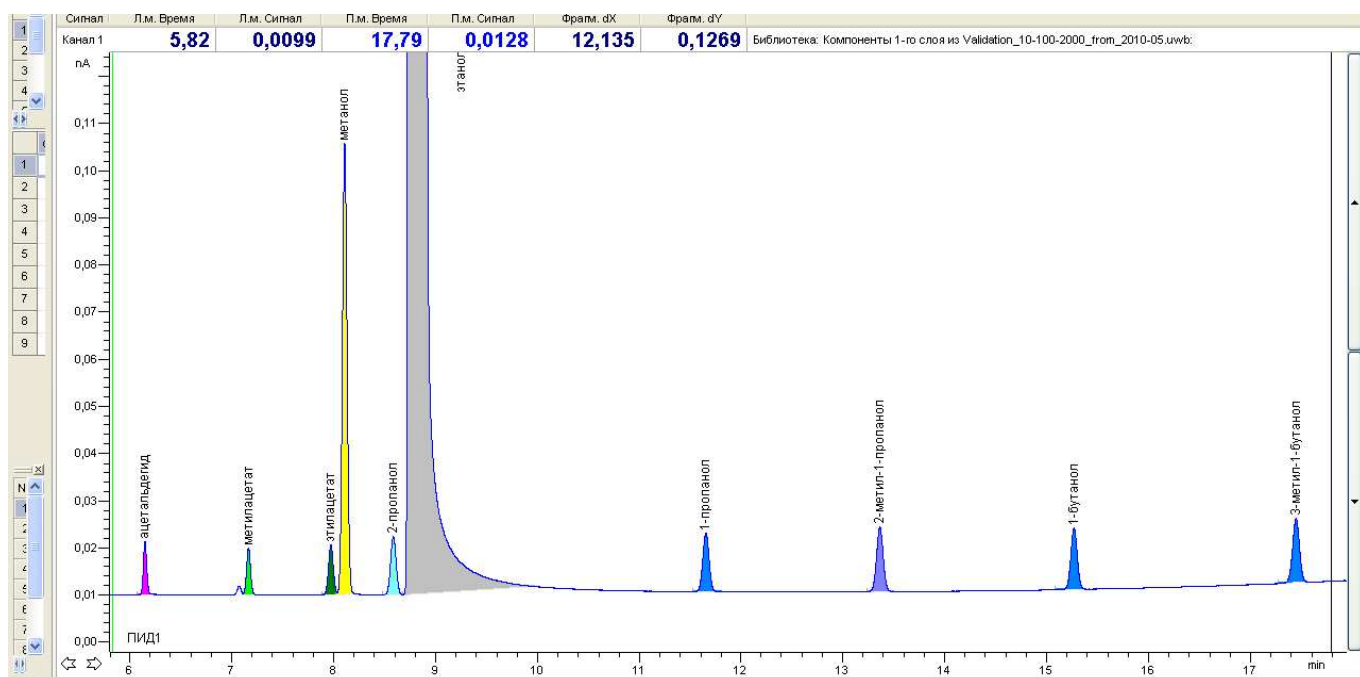


Рис. П4.158. Образец 6 изм. 8 - 0,5 мкл - Серия измерений 100 мг.

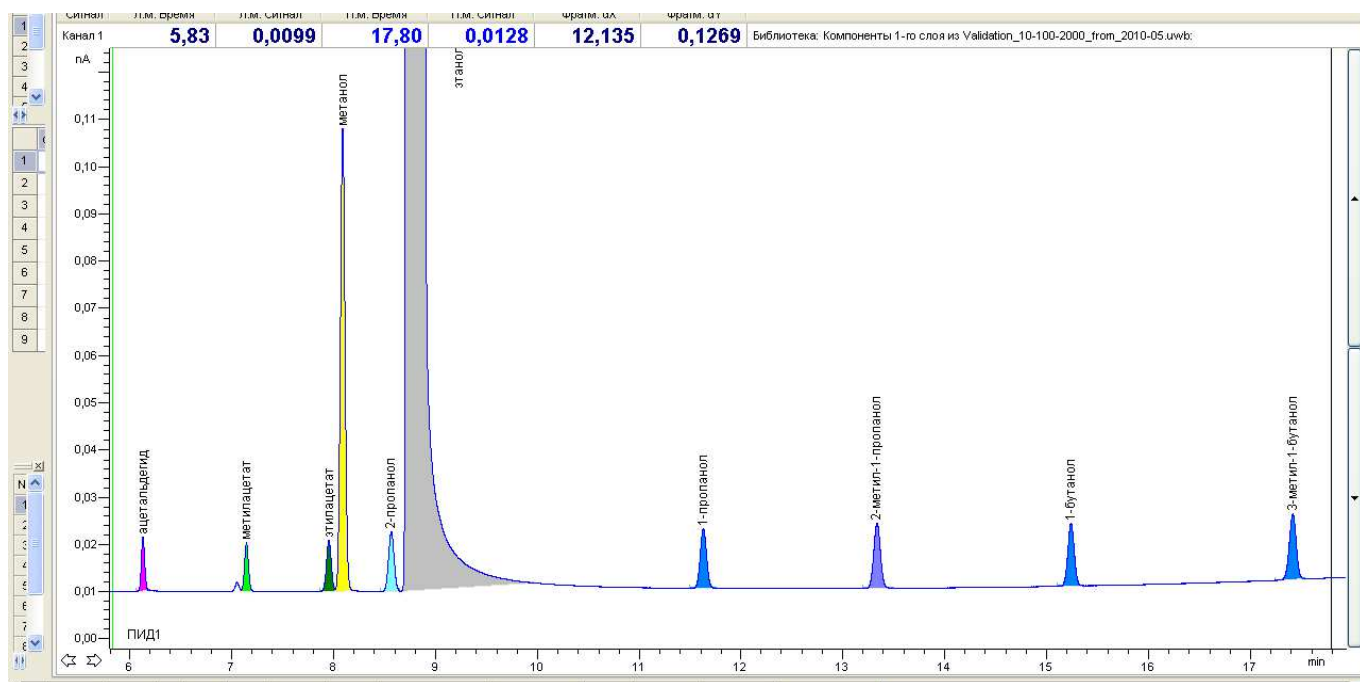


Рис. П4.159. Образец 6 изм. 9 - 0,5 мкл - Серия измерений 100 мг.

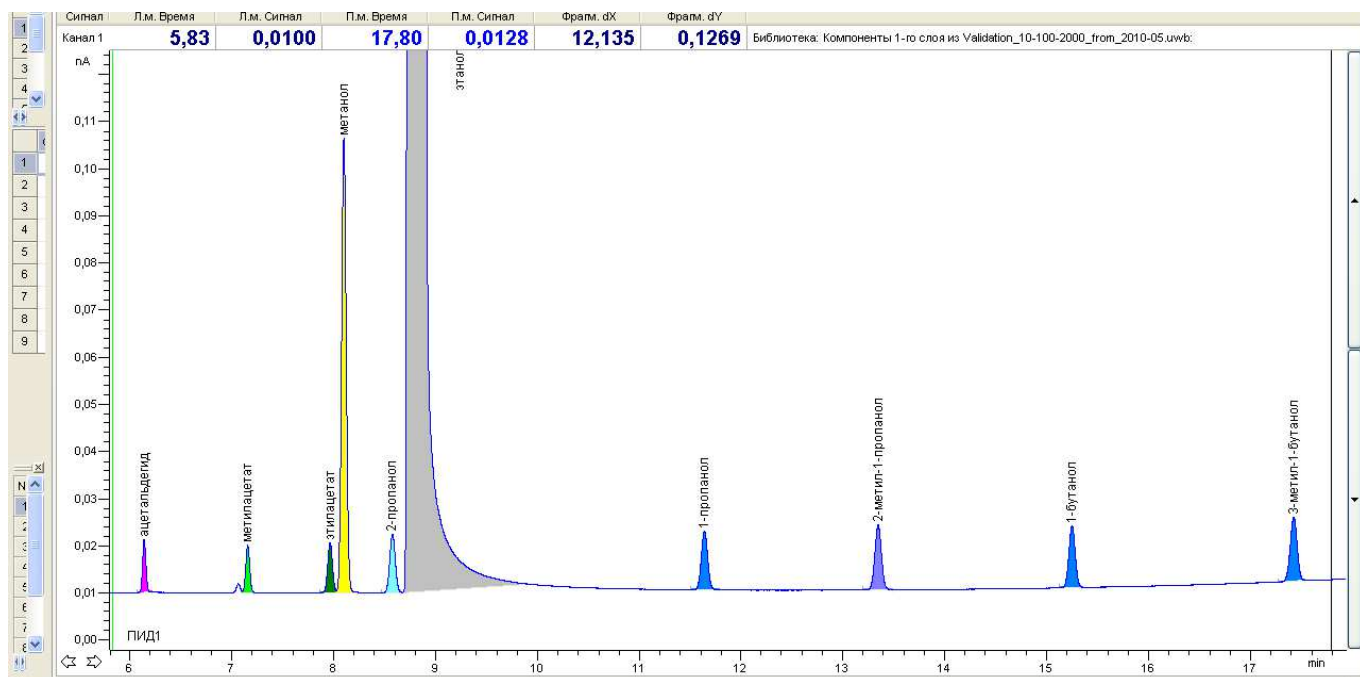


Рис. П4.160. Образец 6 изм. 10 - 0,5 мкл - Серия измерений 100 мг.

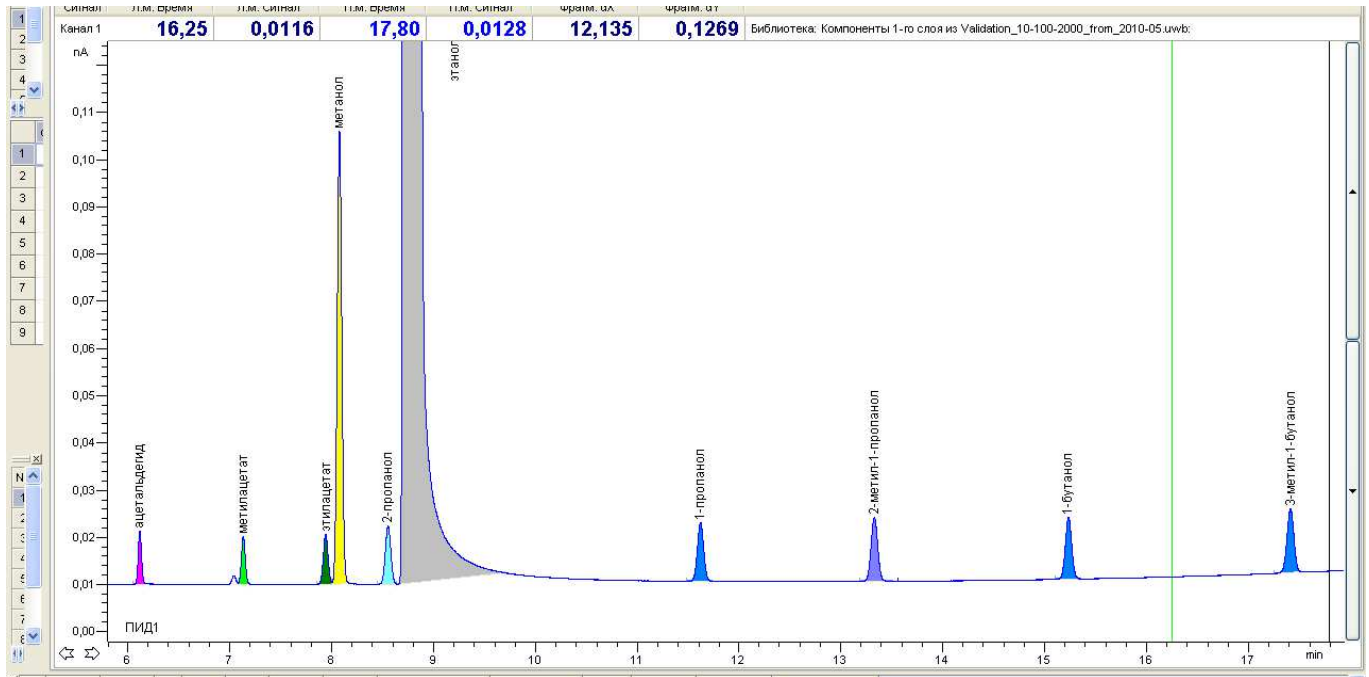


Рис. П4.161. Образец 6 изм. 11 - 0,5 мкл - Серия измерений 100 мг.

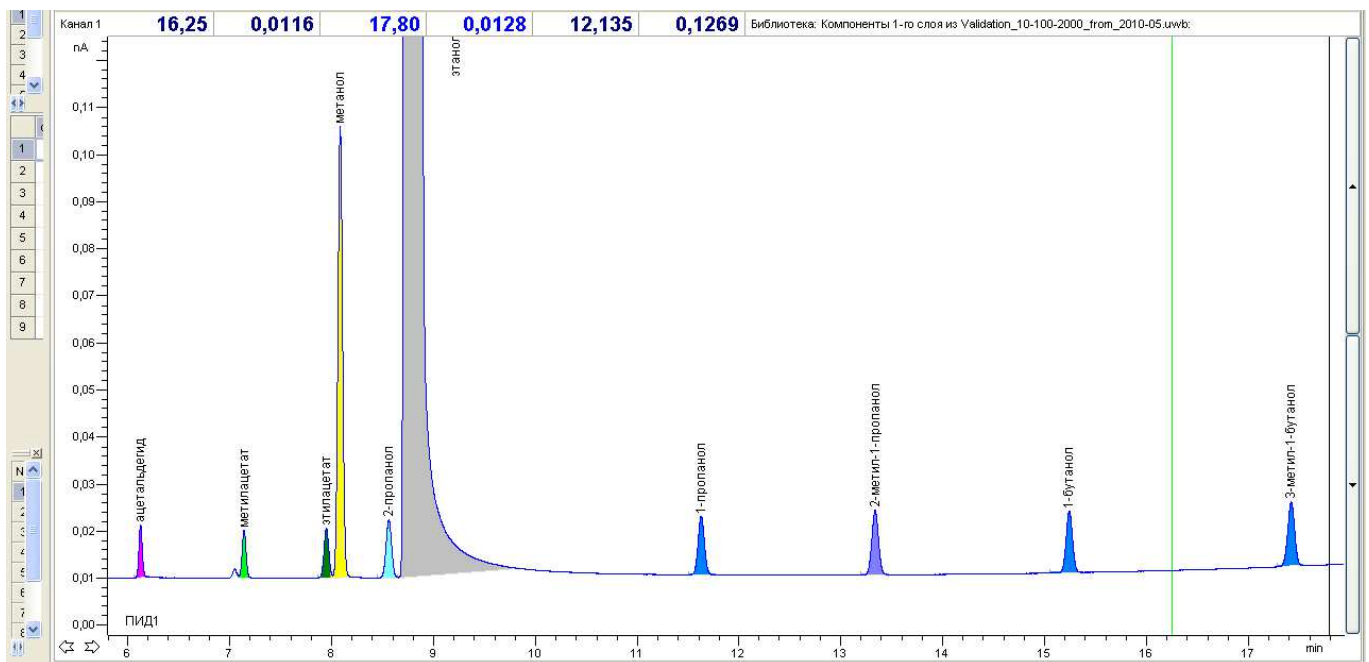


Рис. П4.162. Образец 6 изм. 12 - 0,5 мкл - Серия измерений 100 мг.

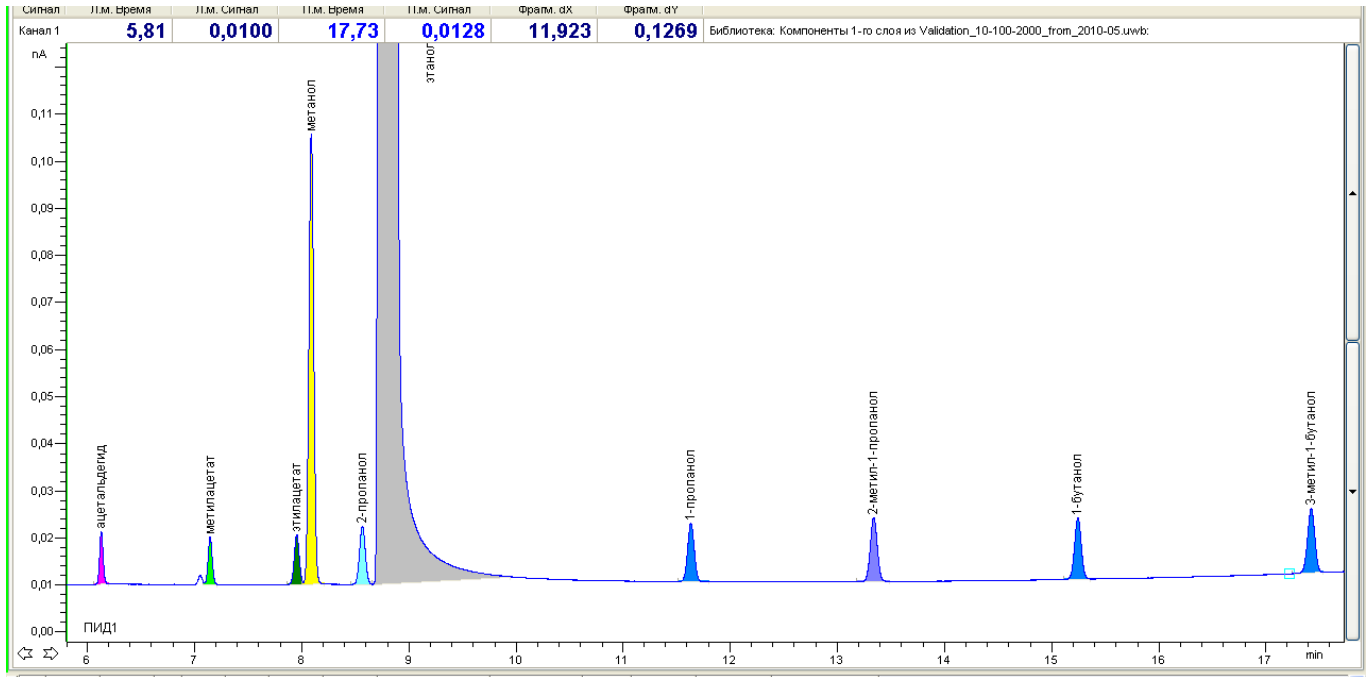


Рис. П4.163. Образец 6 изм. 13 - 0,5 мкл - Серия измерений 100 мг.

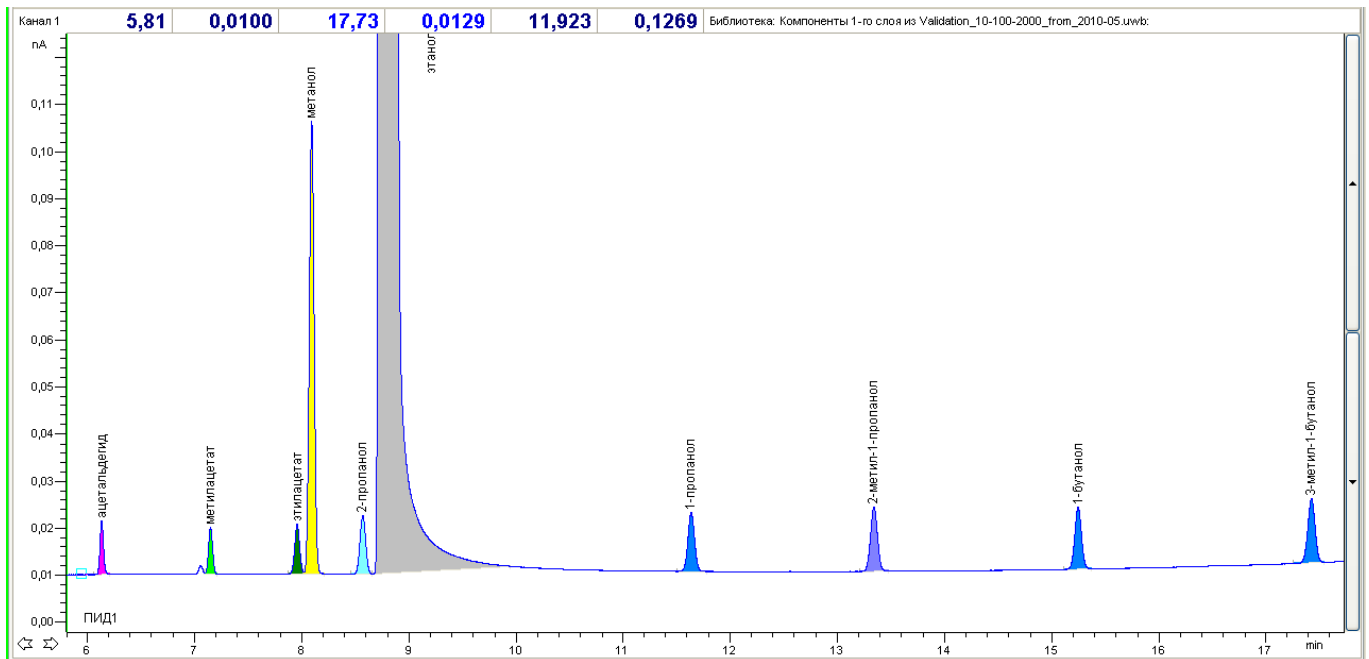


Рис. П4.164. Образец 6 изм. 14 - 0,5 мкл - Серия измерений 100 мг.

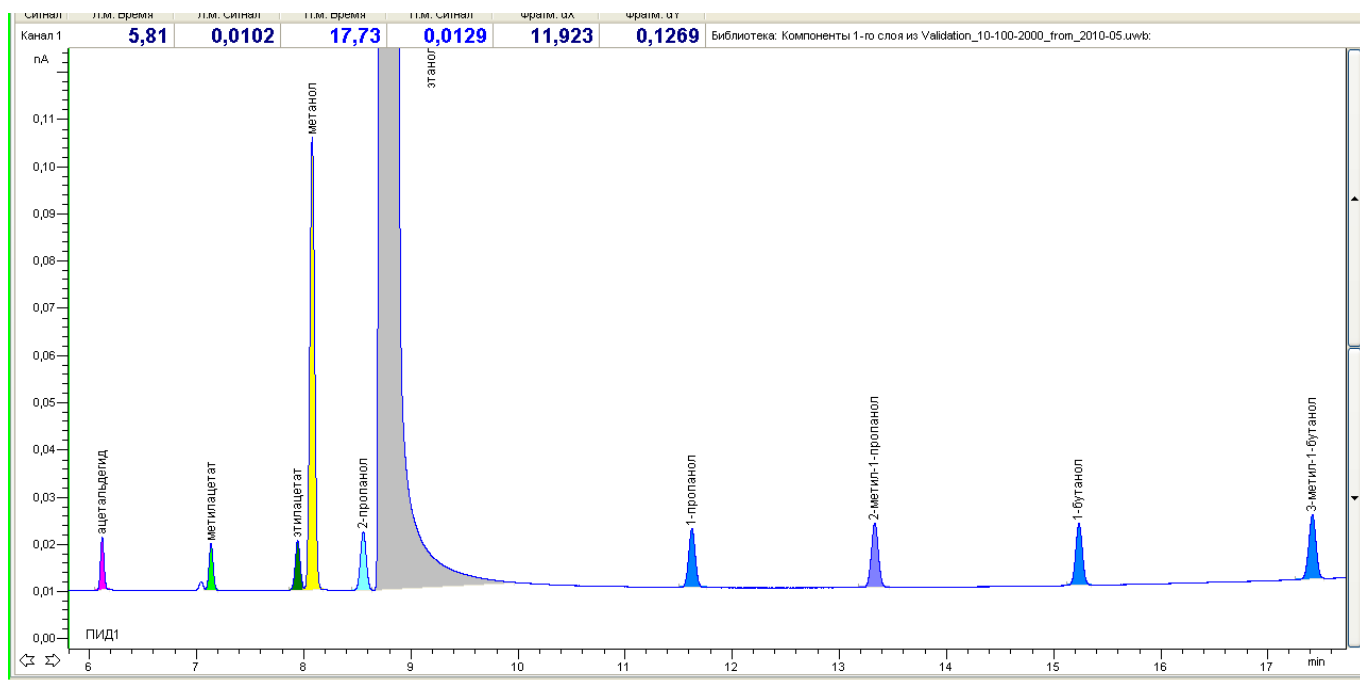


Рис. П4.165. Образец 6 изм. 15 - 0,5 мкл - Серия измерений 100 мг.

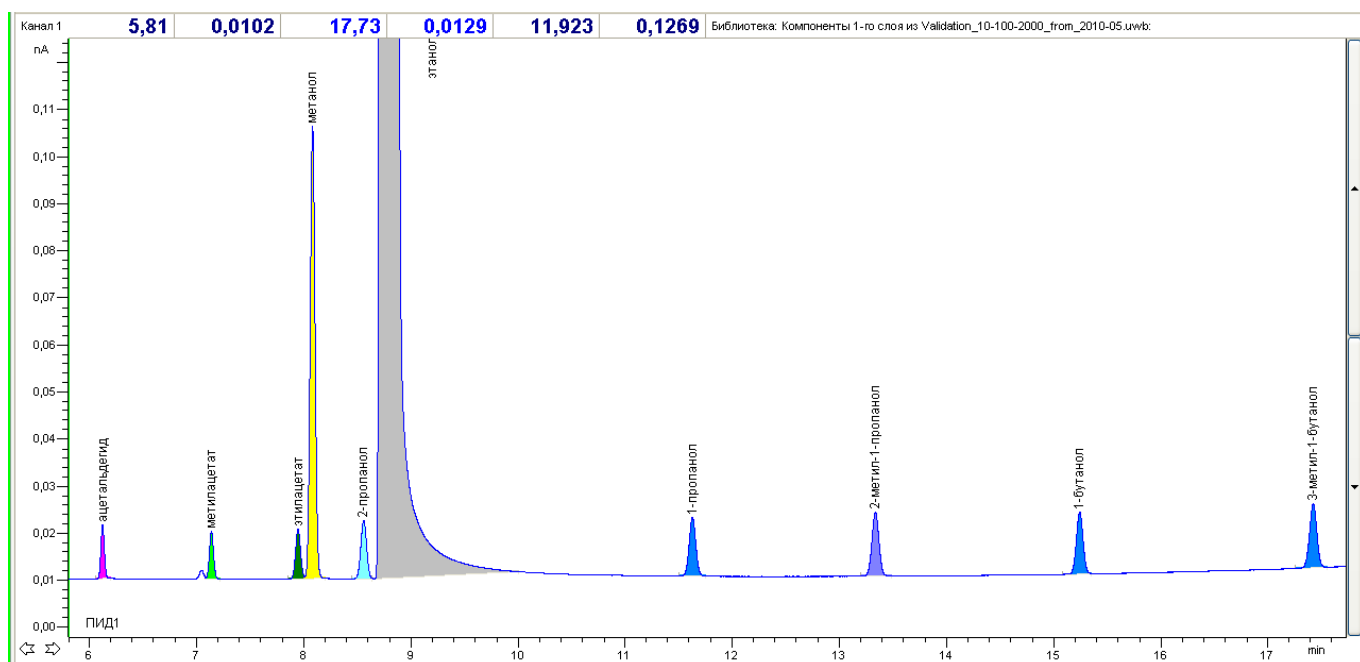


Рис. П4.166. Образец 6 изм. 16 - 0,5 мкл - Серия измерений 100 мг.

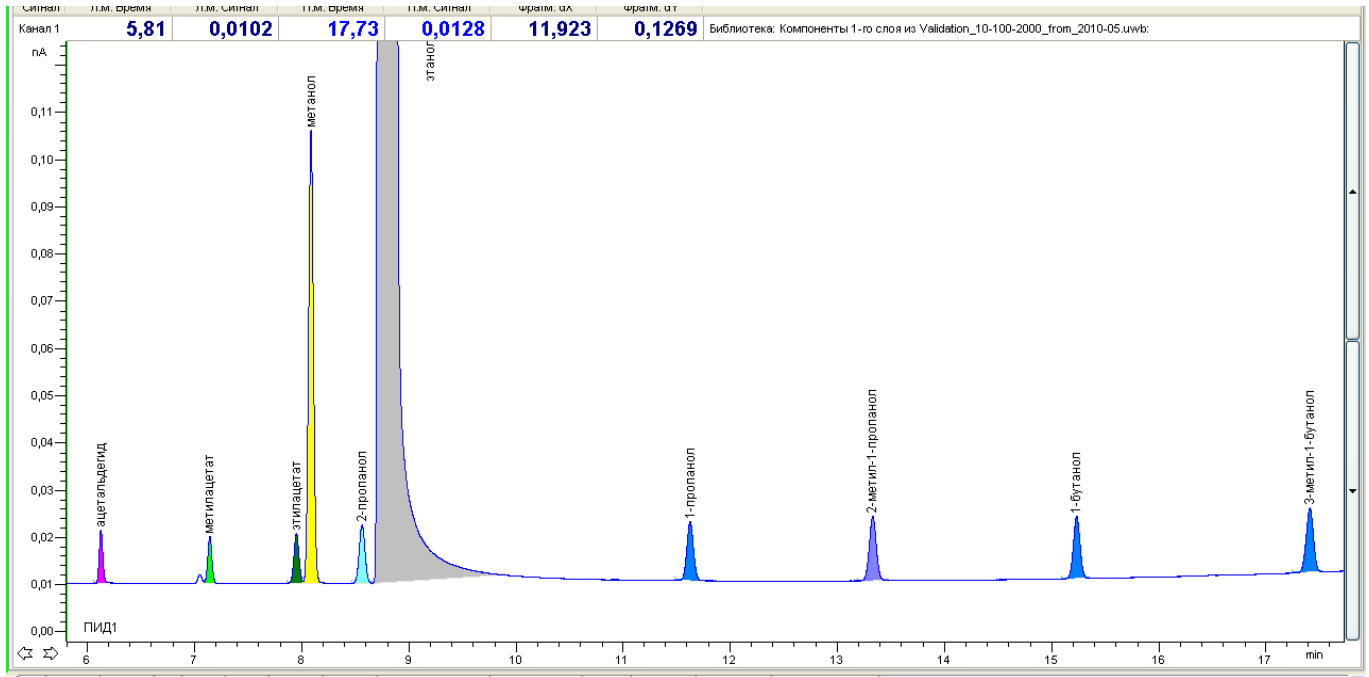


Рис. П4.167. Образец 6 изм. 17 - 0,5 мкл - Серия измерений 100 мг.

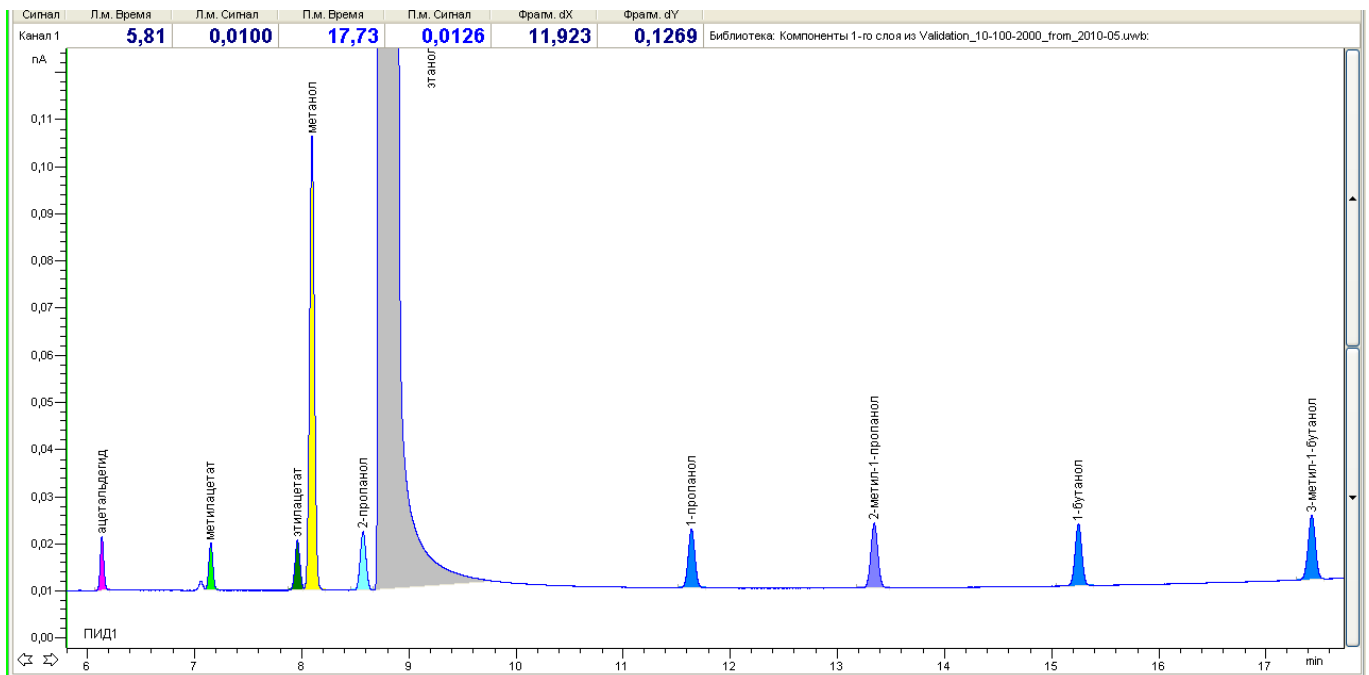


Рис. П4.168. Образец 6 изм. 18 - 0,5 мкл - Серия измерений 100 мг.

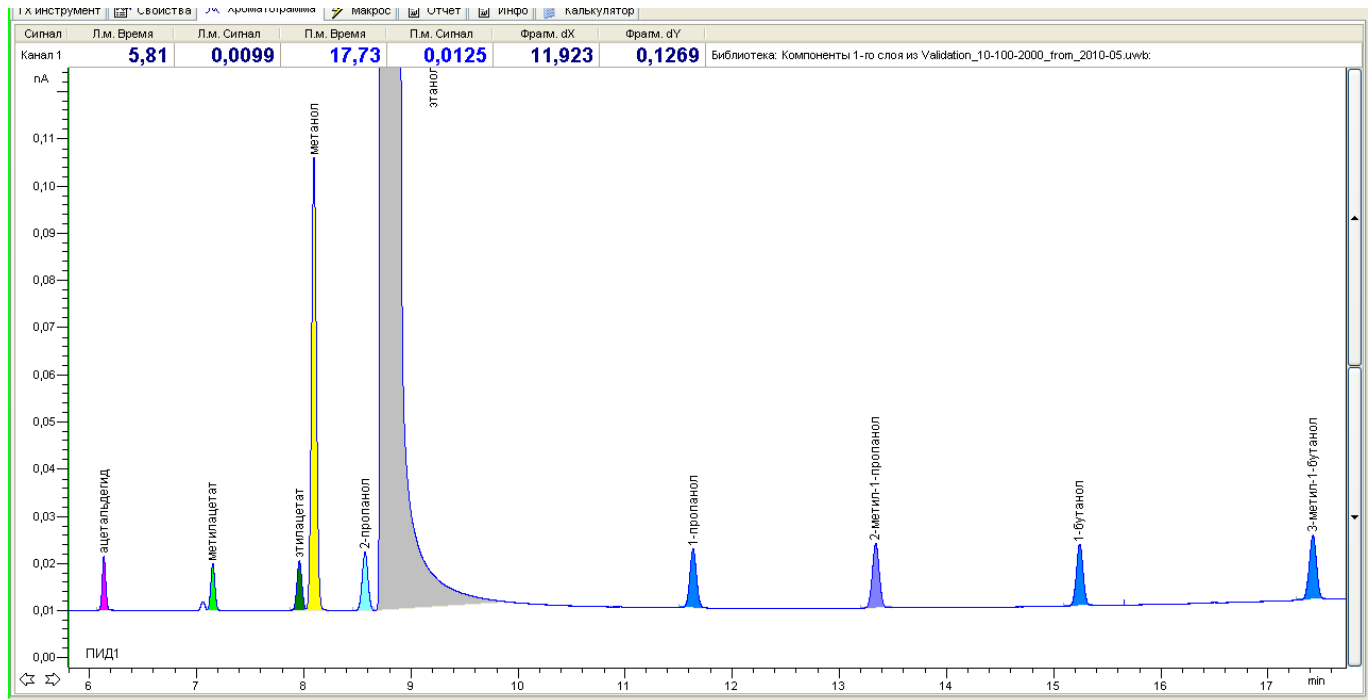


Рис. П4.169. Образец 6 изм. 19 - 0,5 мкл - Серия измерений 100 мг.

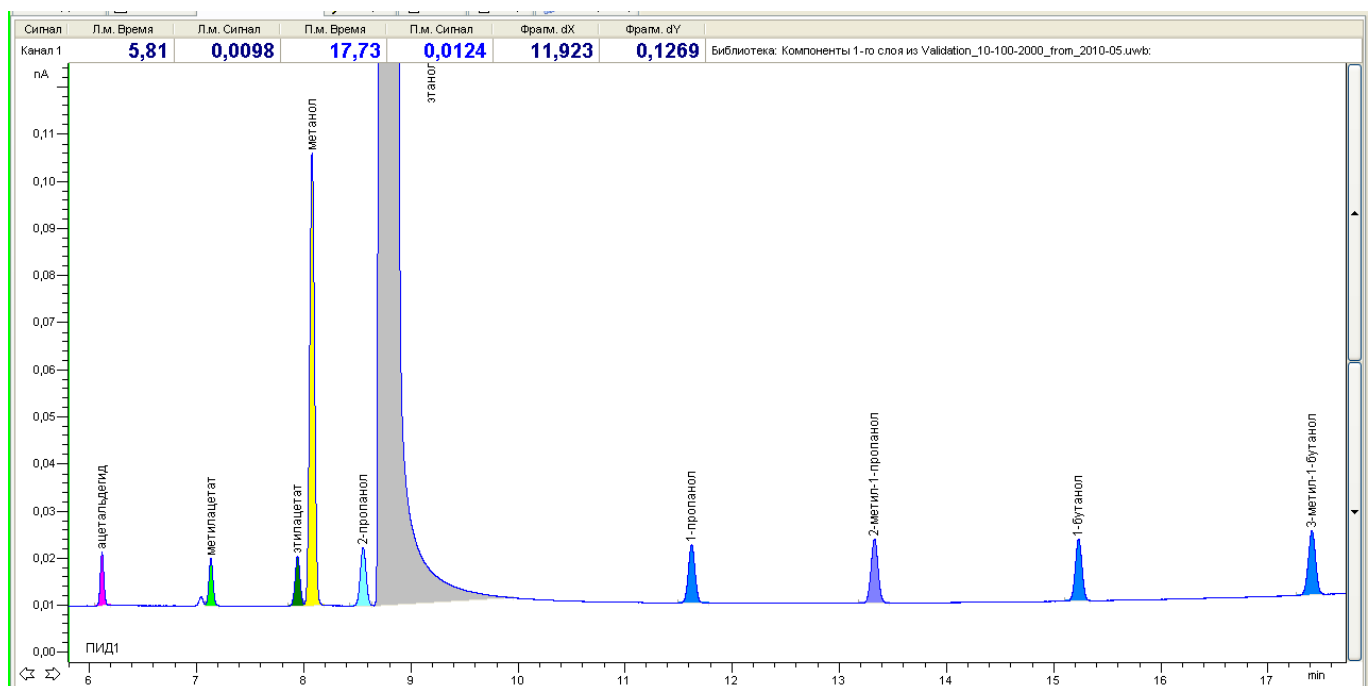


Рис. П4.170. Образец 6 изм. 20 - 0,5 мкл - Серия измерений 100 мг.

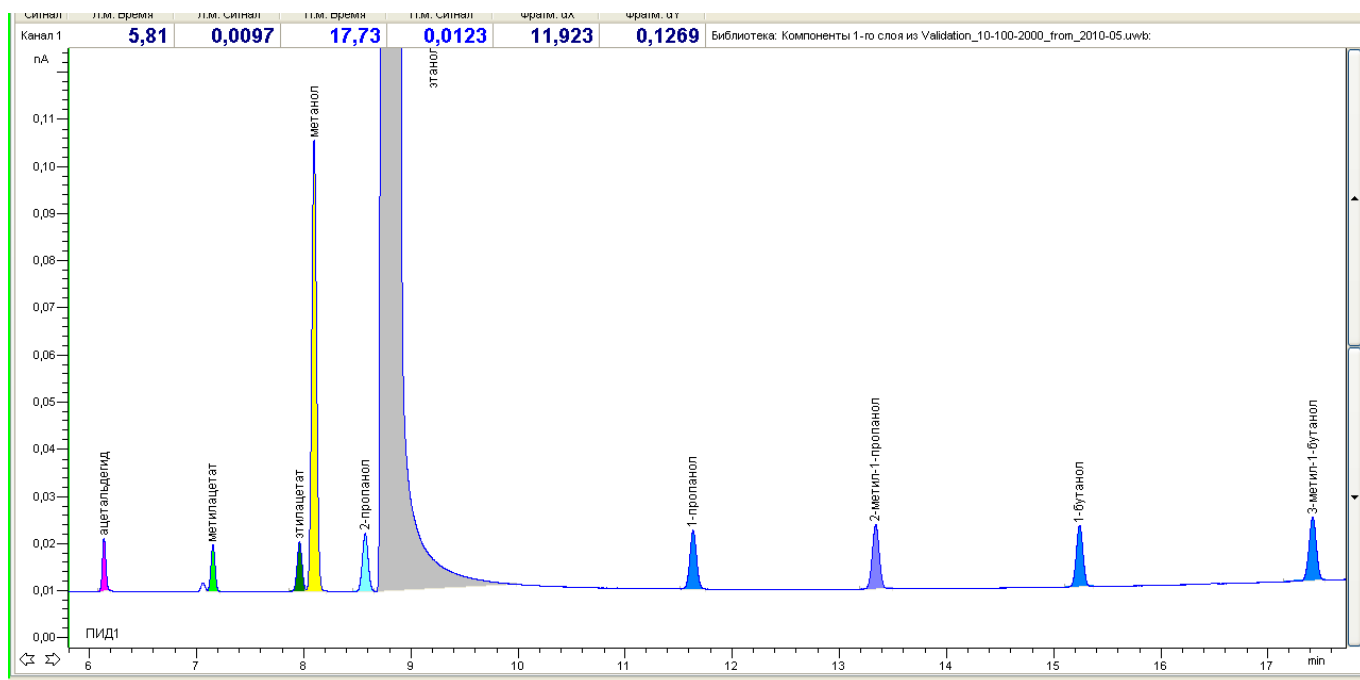


Рис. П4.171. Образец 6 изм. 21 - 0,5 мкл - Серия измерений 100 мг.

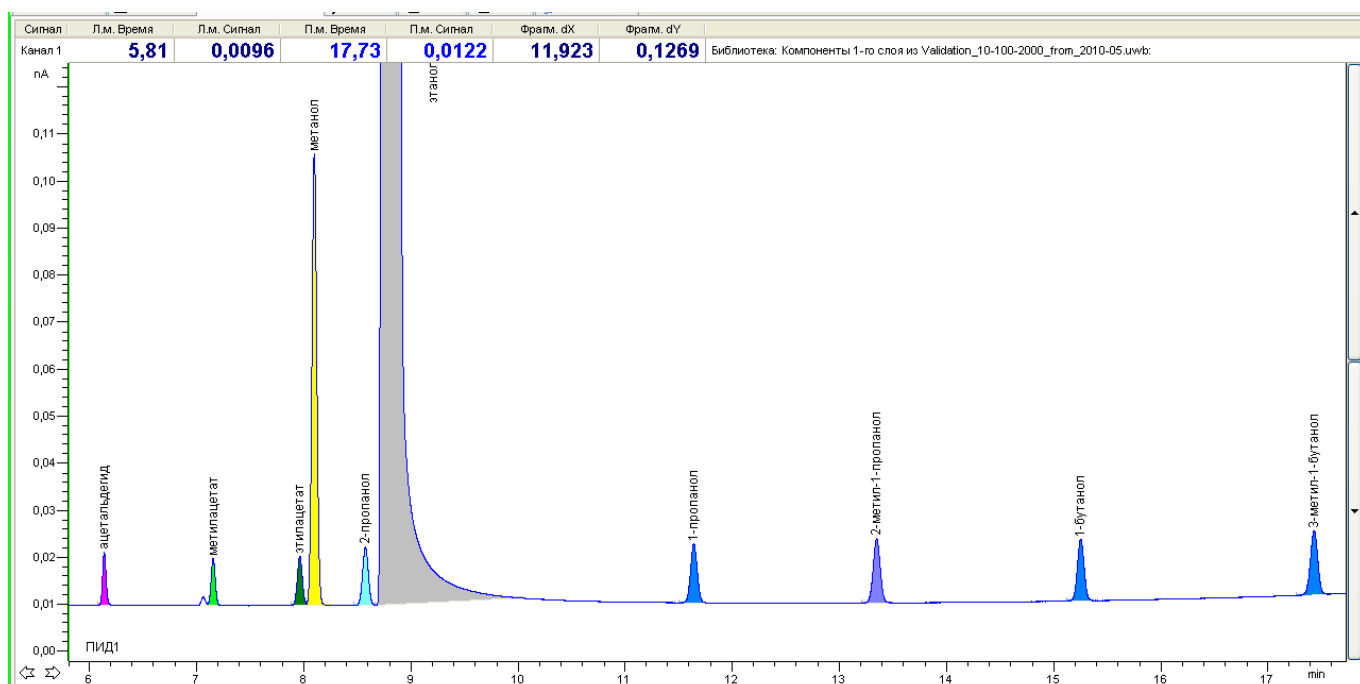


Рис. П4.172. Образец 6 изм. 22 - 0,5 мкл - Серия измерений 100 мг

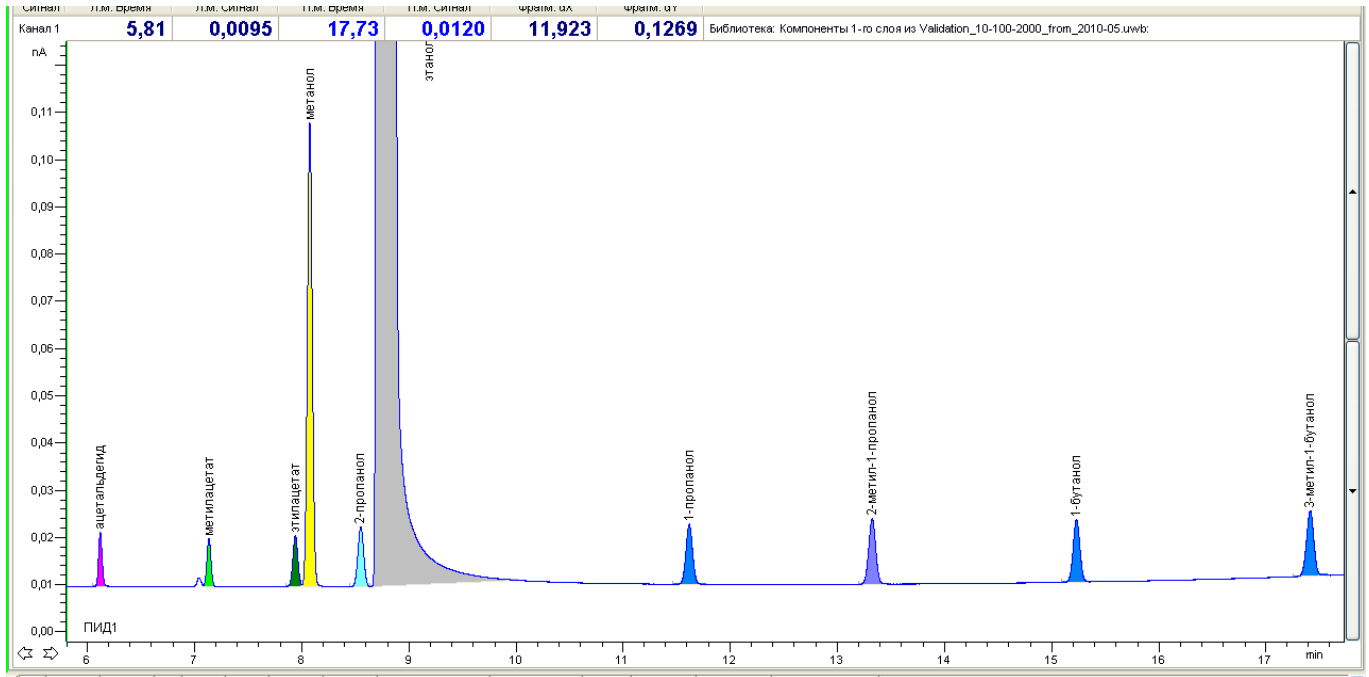


Рис. П4.173. Образец 6 изм. 23 - 0,5 мкл - Серия измерений 100 мг

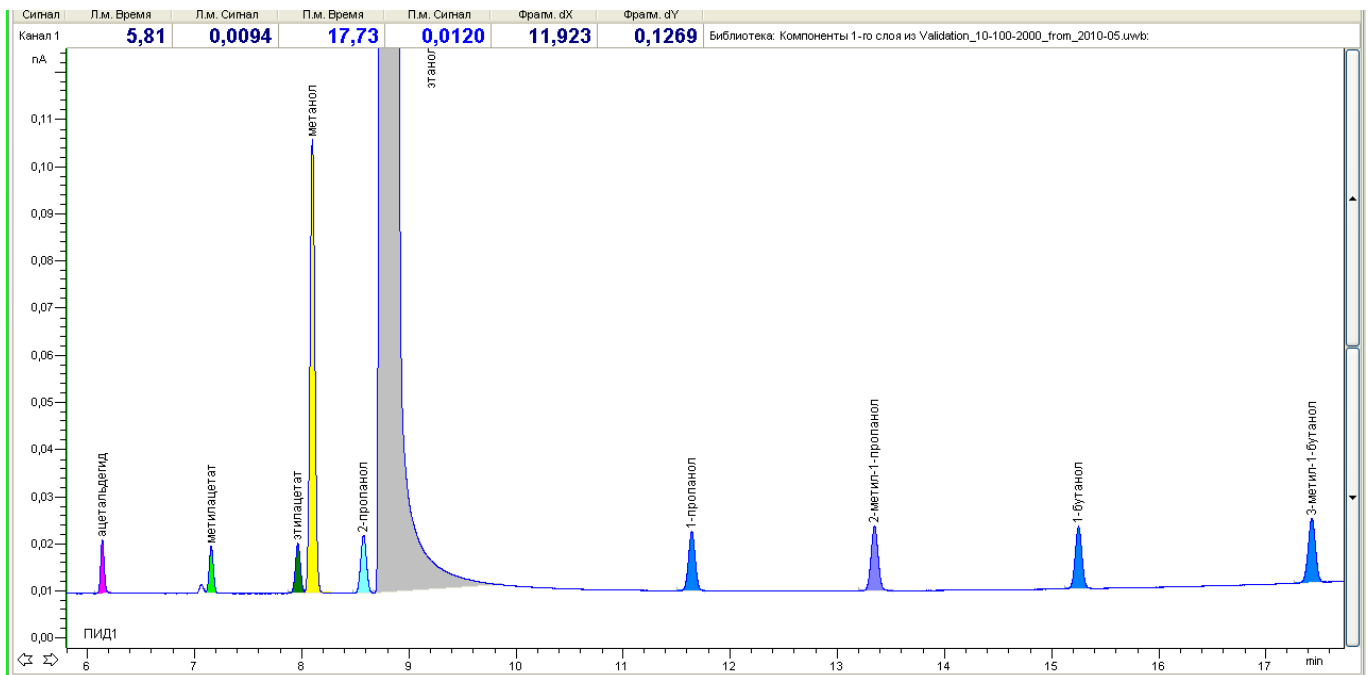


Рис. П4.174. Образец 6 изм. 24 - 0,5 мкл - Серия измерений 100 мг

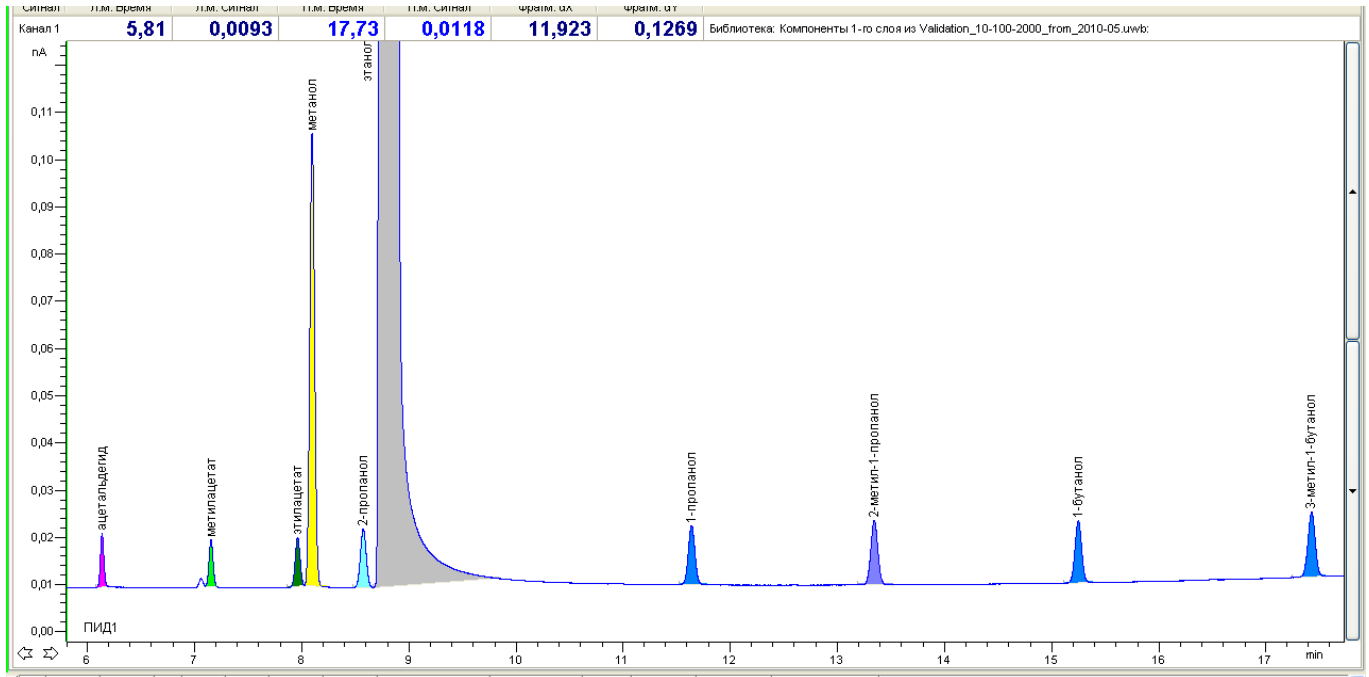


Рис. П4.175. Образец 6 изм. 25 - 0,5 мкл - Серия измерений 100 мг

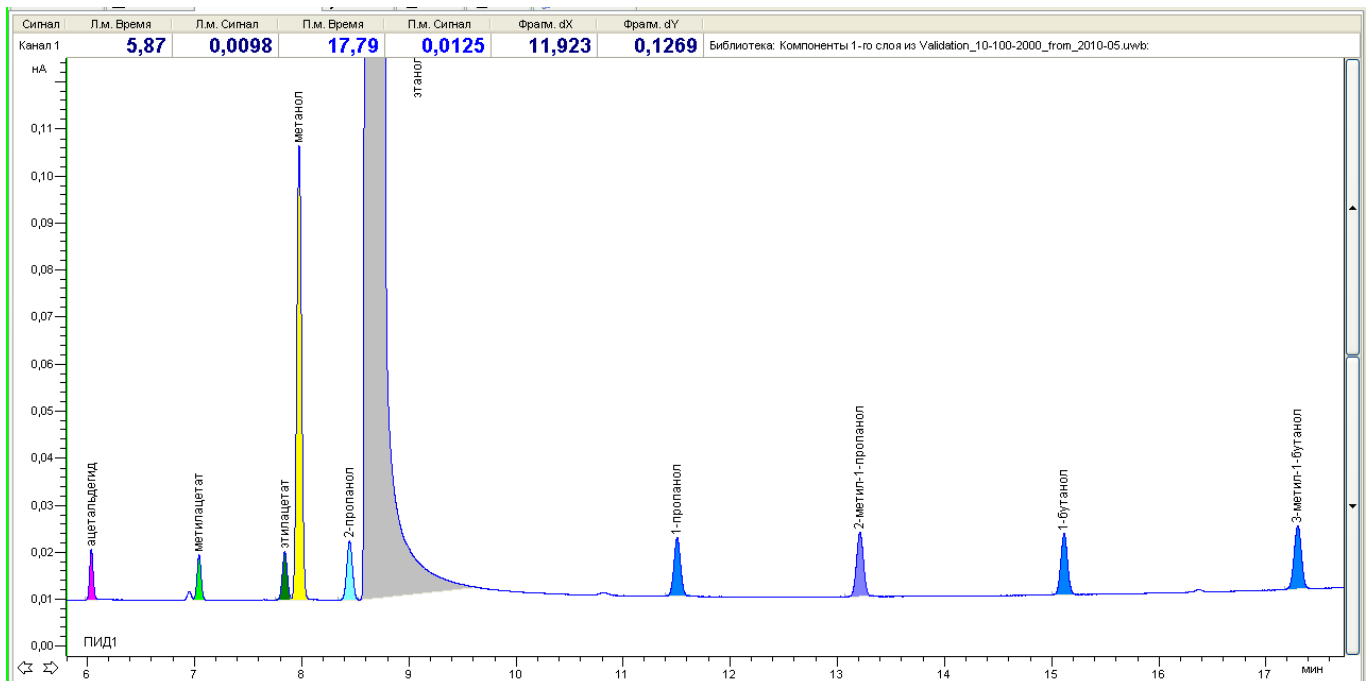


Рис. П4.176. Образец 6 изм. 26 - 0,5 мкл - Серия измерений 100 мг

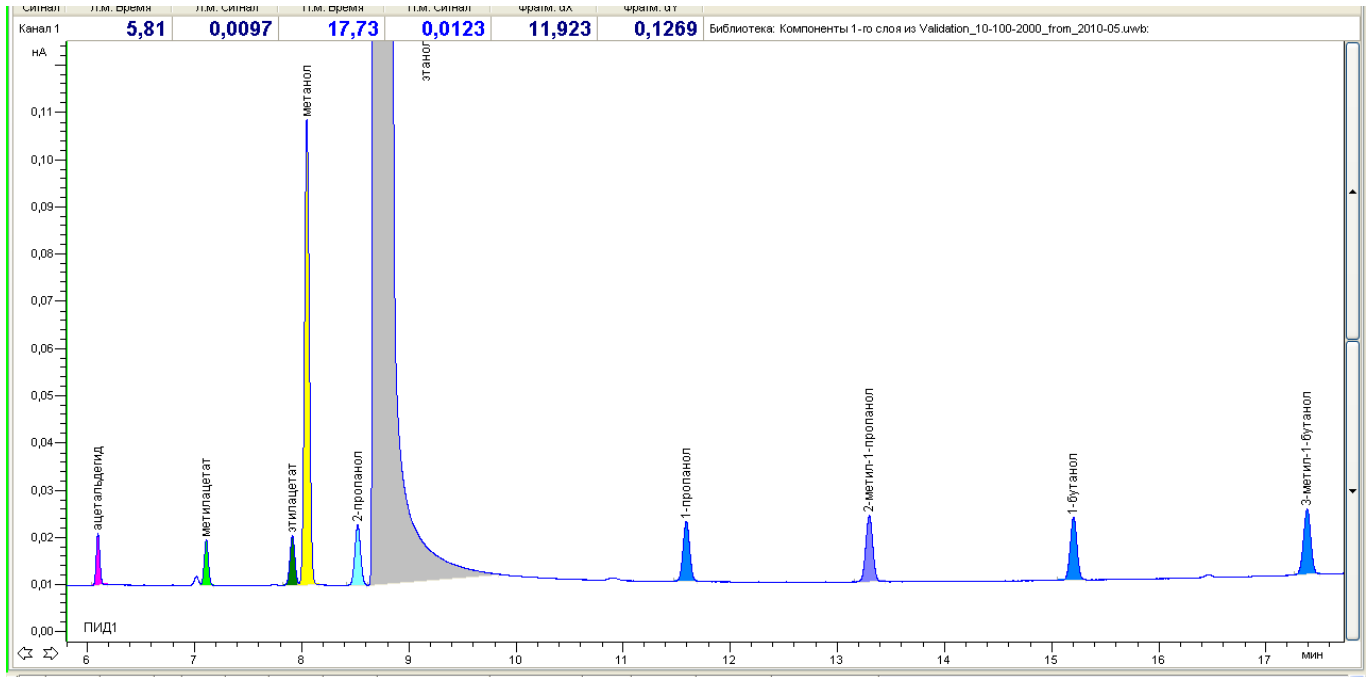


Рис. П4.177. Образец 6 изм. 27 - 0,5 мкл - Серия измерений 100 мг

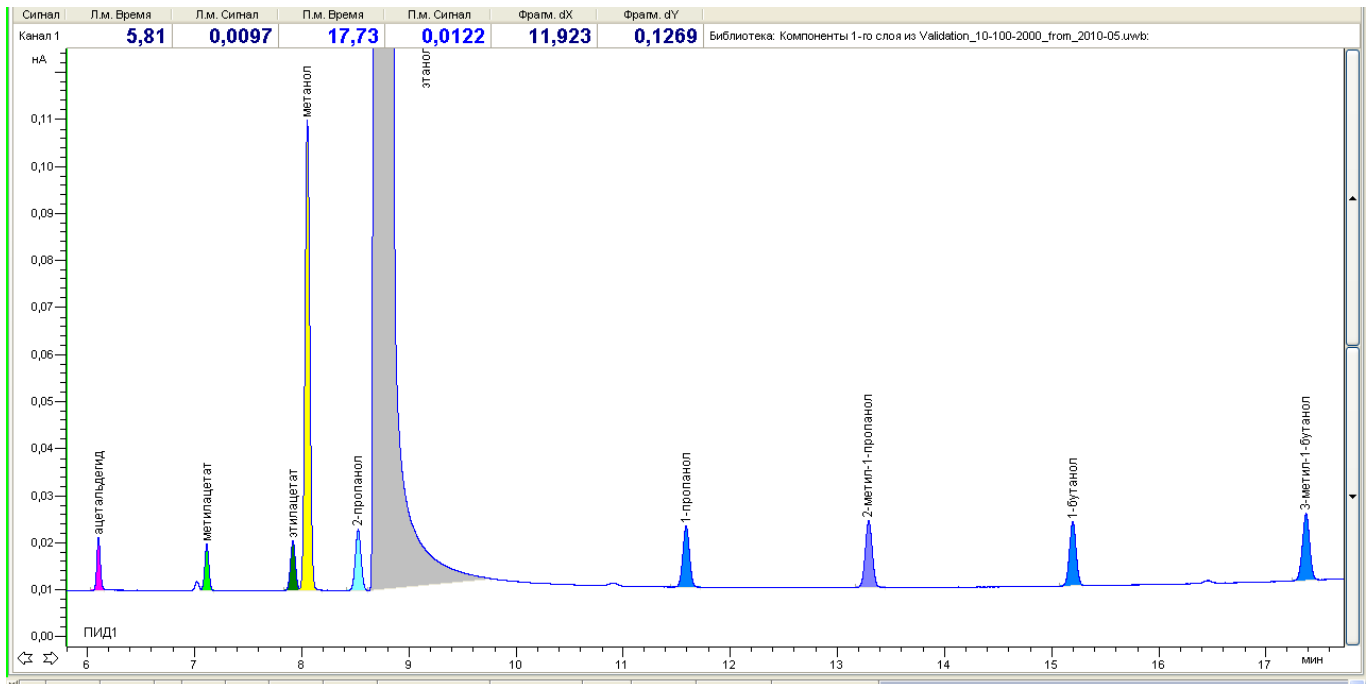


Рис. П4.178. Образец 6 изм. 28 - 0,5 мкл - Серия измерений 100 мг.

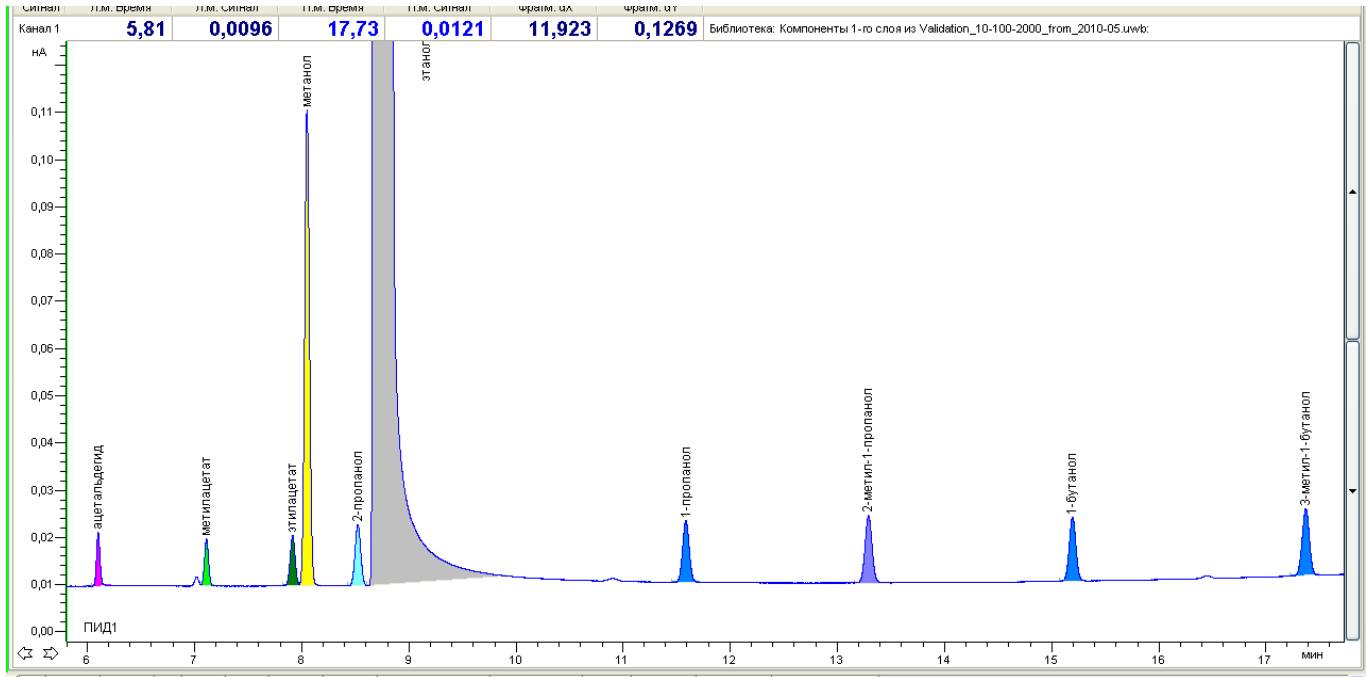


Рис. П4.179. Образец 6 изм. 29 - 0,5 мкл - Серия измерений 100 мг.

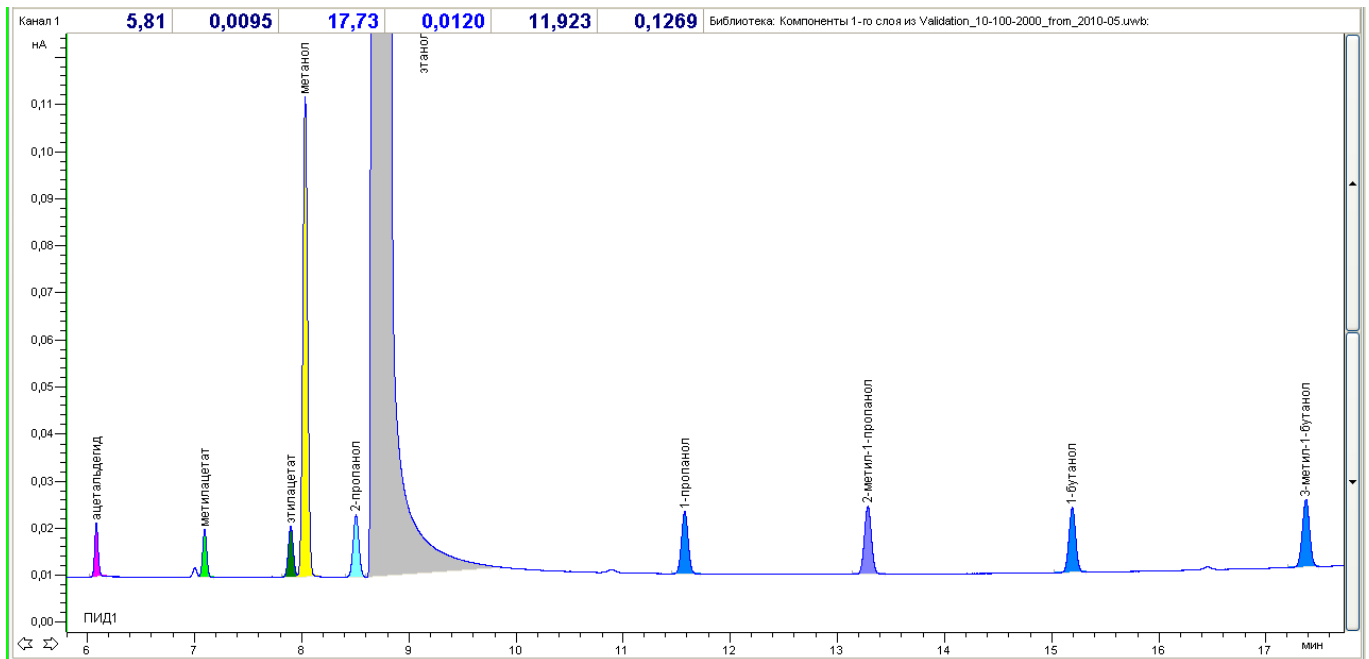


Рис. П4.180. Образец 6 изм. 30 - 0,5 мкл - Серия измерений 100 мг.

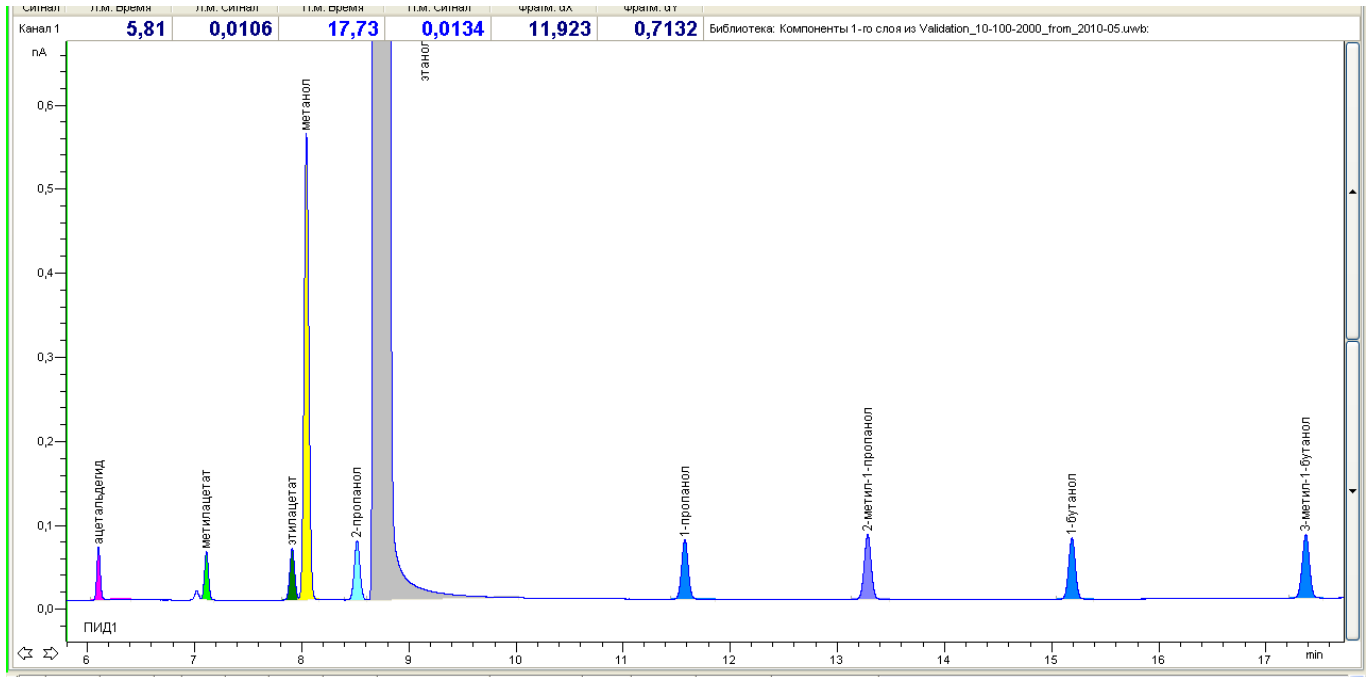


Рис. П4.181. Образец 7 изм. 1 - 0,5 мкл - Серия измерений 500 мг.

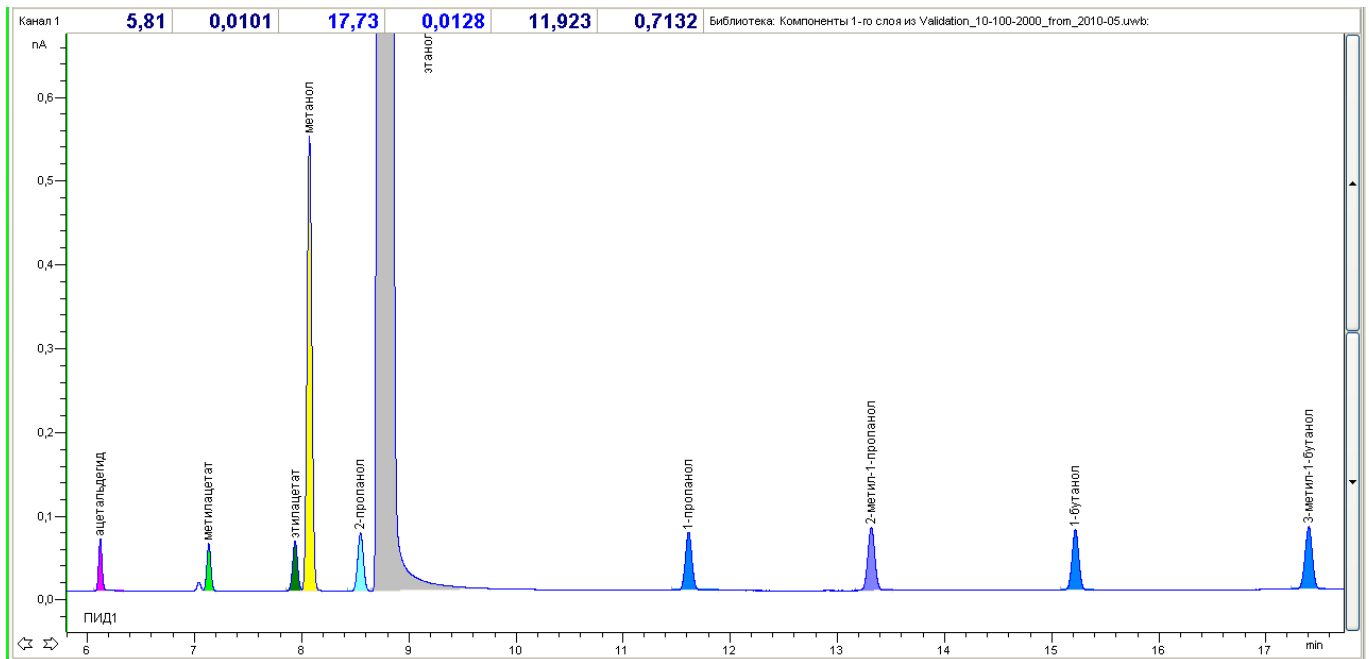


Рис. П4.182. Образец 7 изм. 2 - 0,5 мкл - Серия измерений 500 мг.

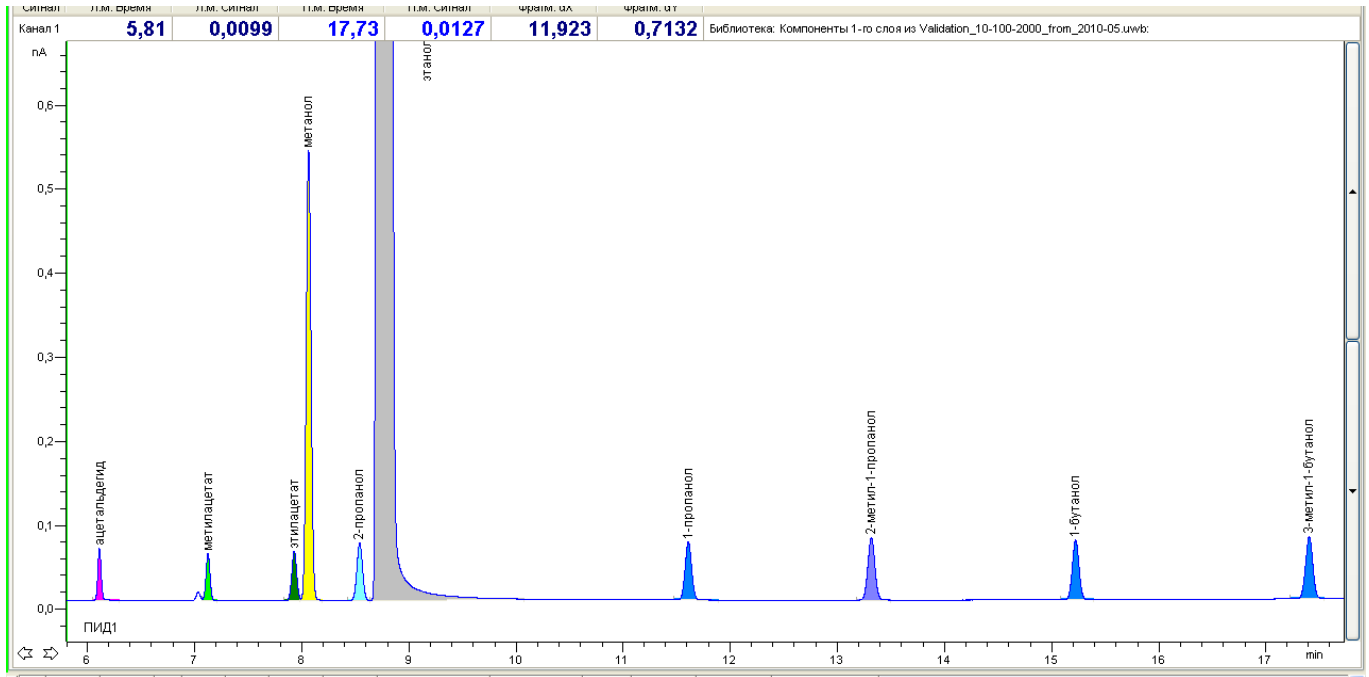


Рис. П4.183. Образец 7 изм. 3 - 0,5 мкл - Серия измерений 500 мг.

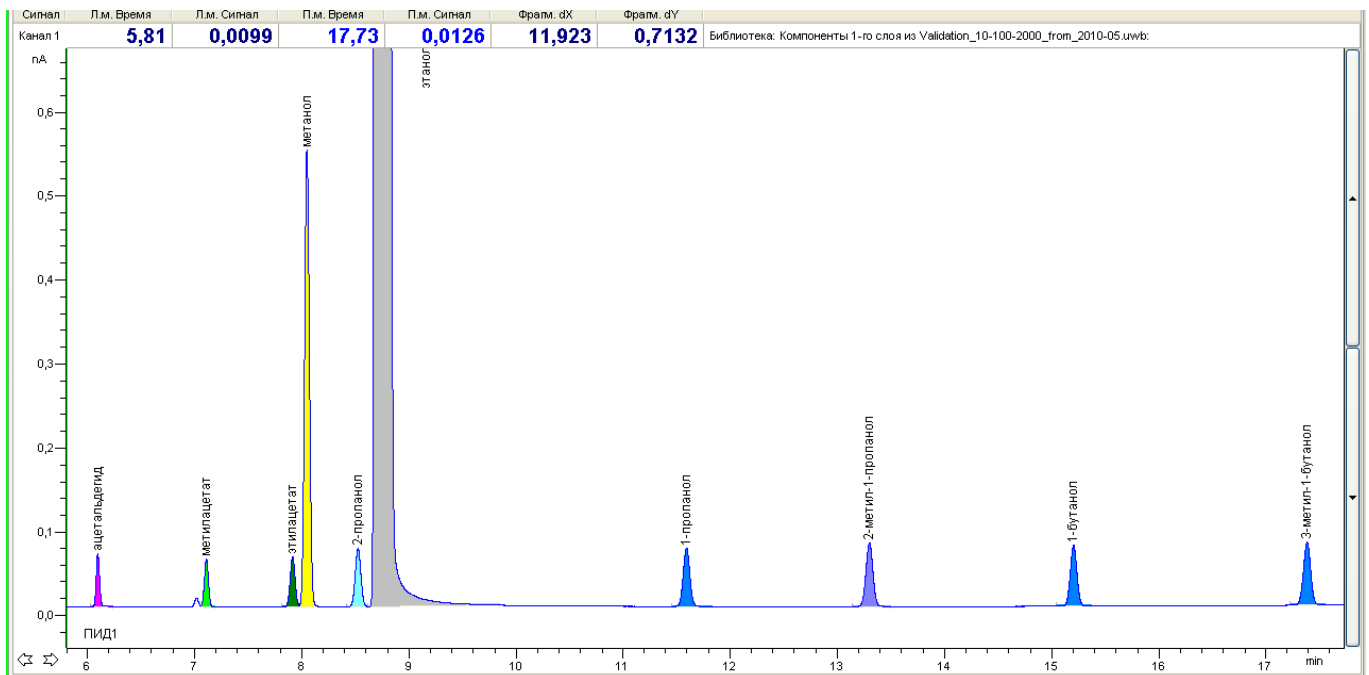


Рис. П4.184. Образец 7 изм. 4 - 0,5 мкл - Серия измерений 500 мг.

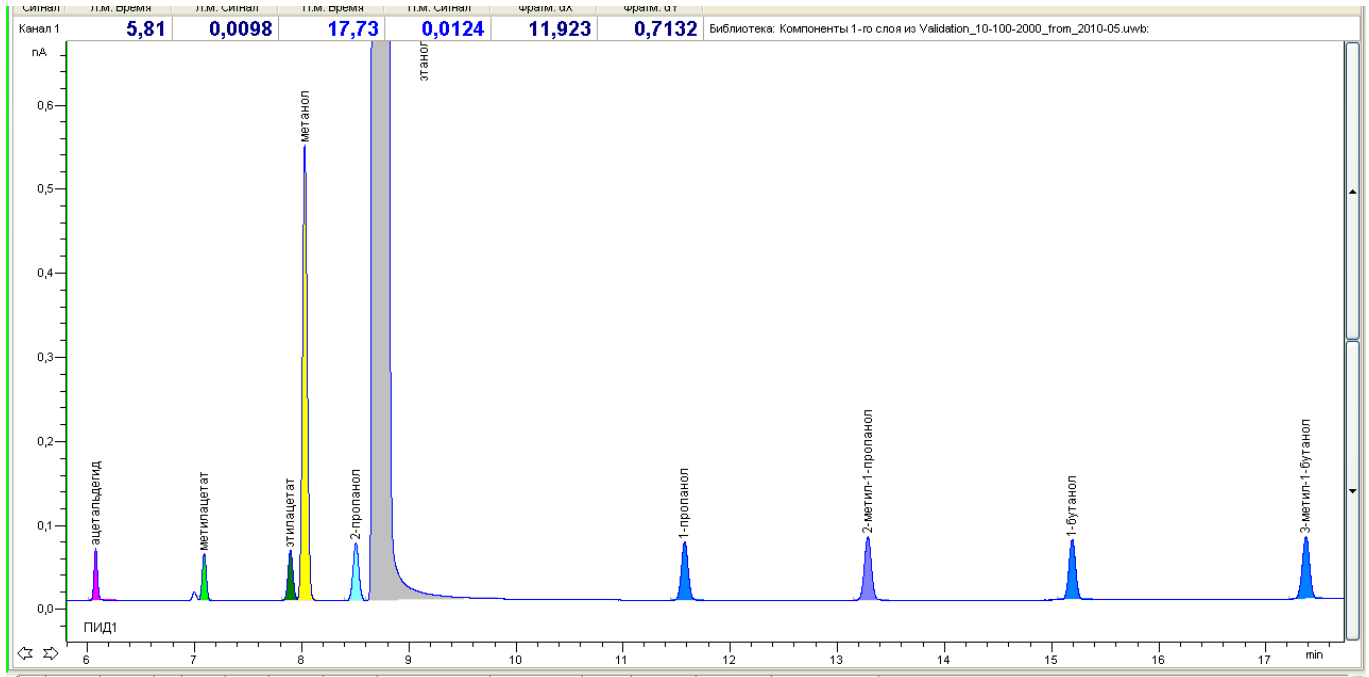


Рис. П4.185. Образец 7 изм. 5 - 0,5 мкл - Серия измерений 500 мг.

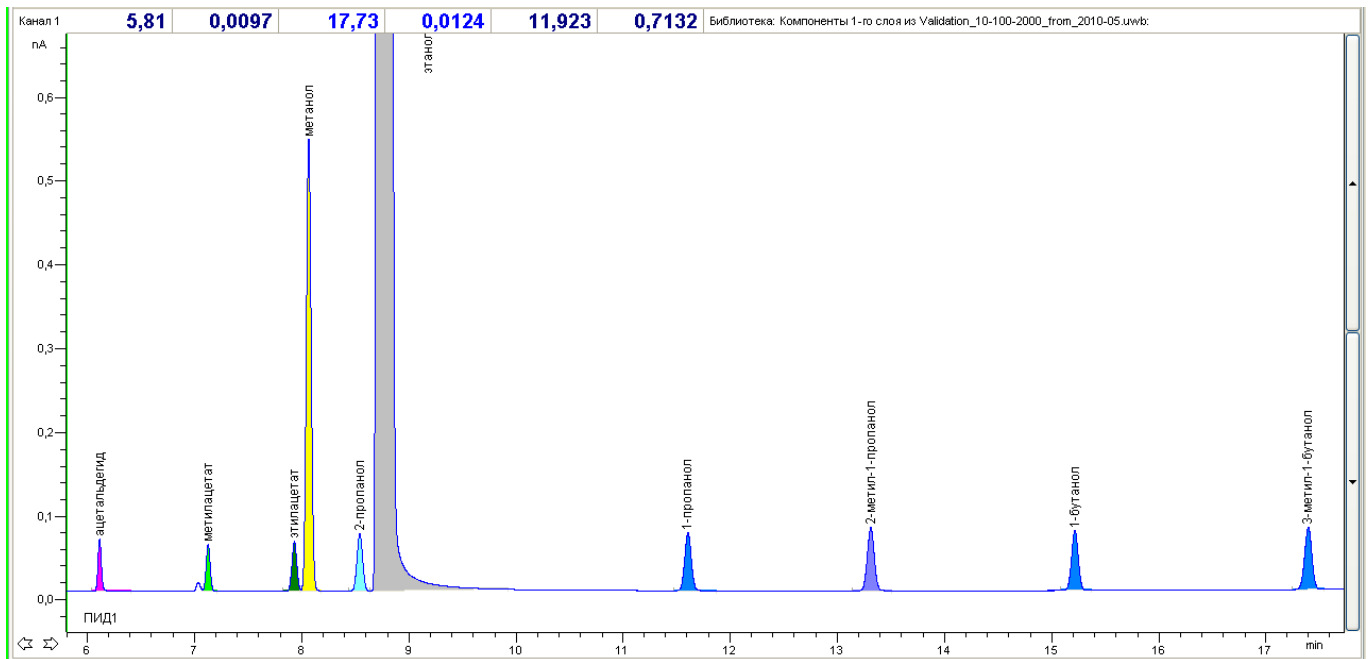


Рис. П4.186. Образец 7 изм. 6 - 0,5 мкл - Серия измерений 500 мг.

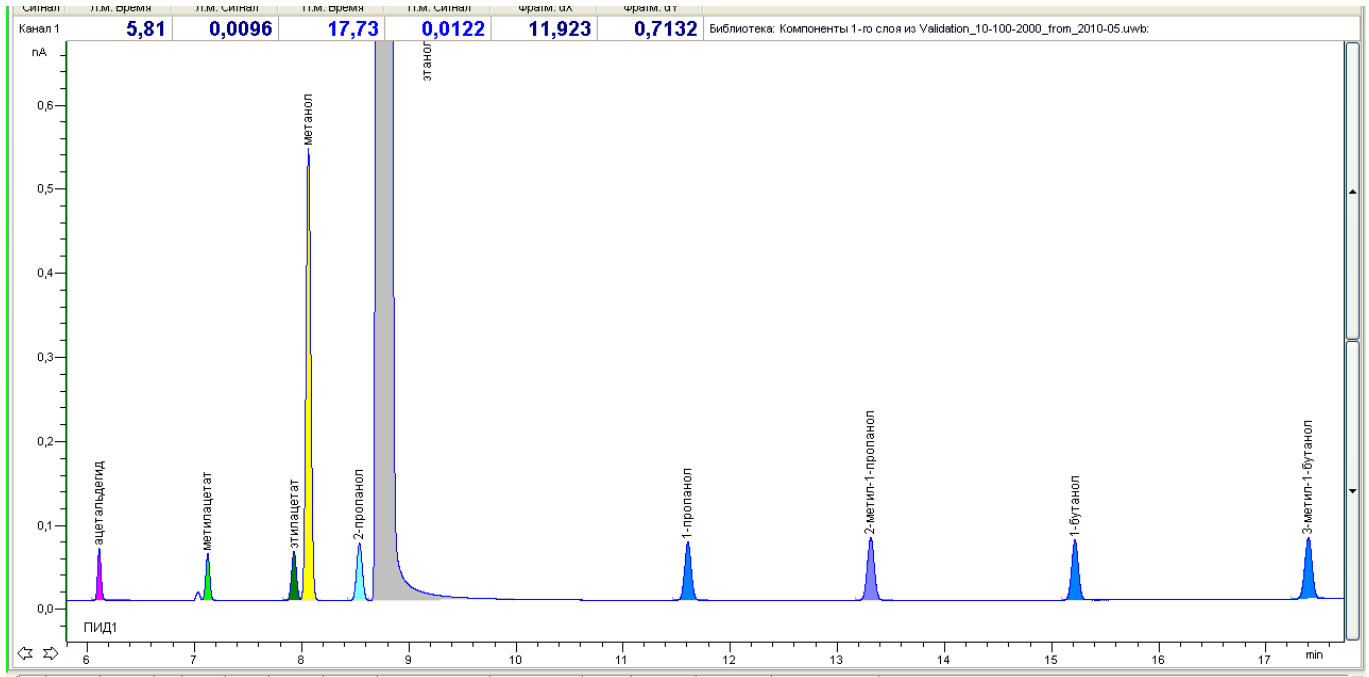


Рис. П4.187. Образец 7 изм. 7 - 0,5 мкл - Серия измерений 500 мг.

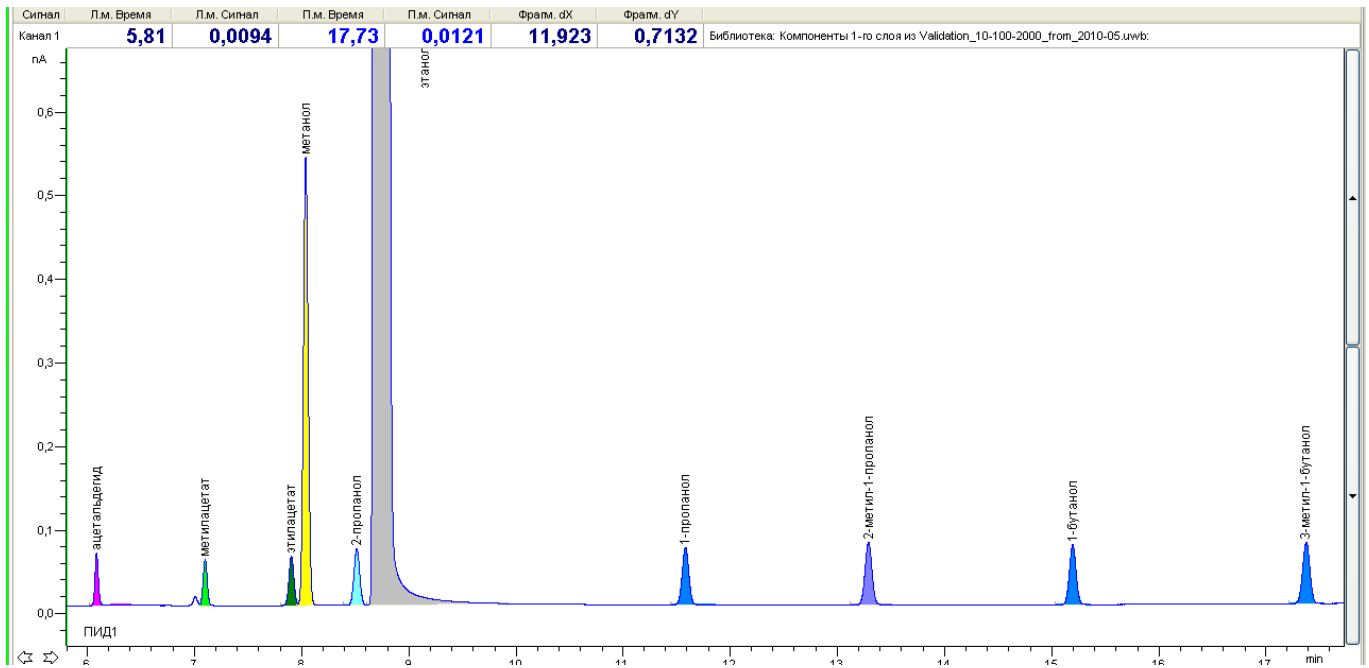


Рис. П4.188. Образец 7 изм. 8 - 0,5 мкл - Серия измерений 500 мг.

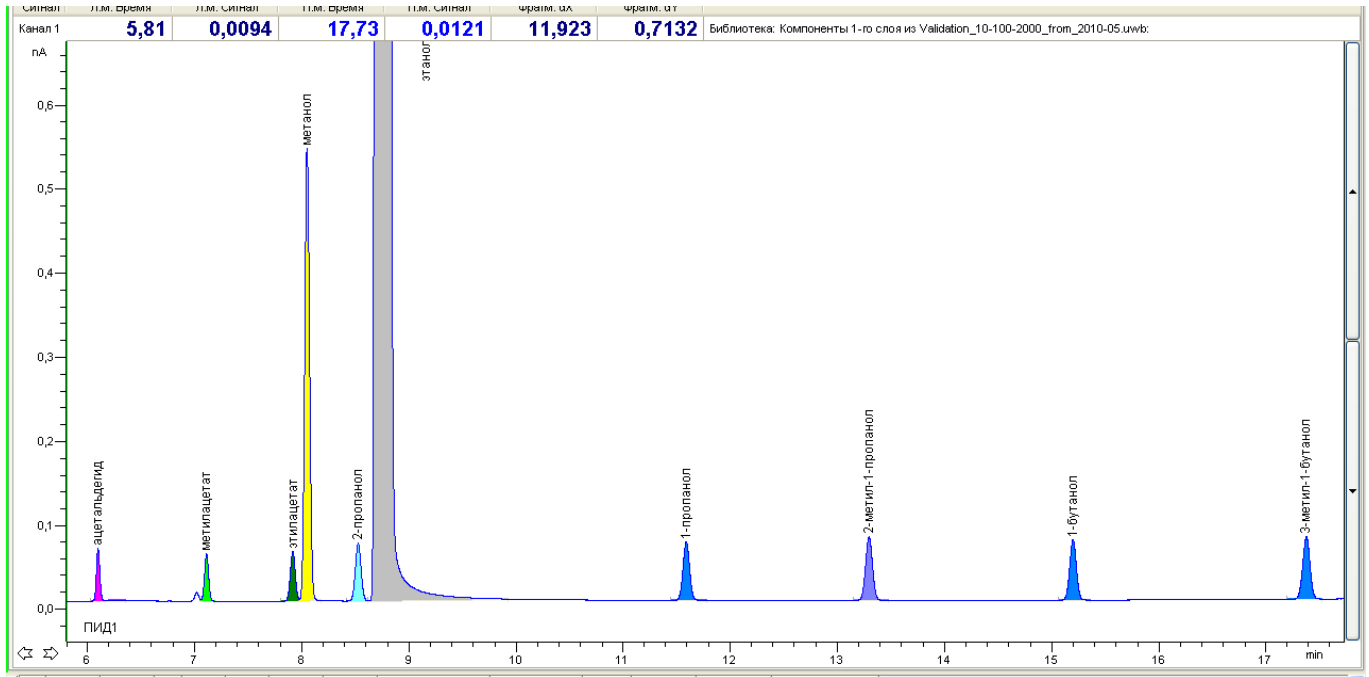


Рис. П4.189. Образец 7 изм. 9 - 0,5 мкл - Серия измерений 500 мг.

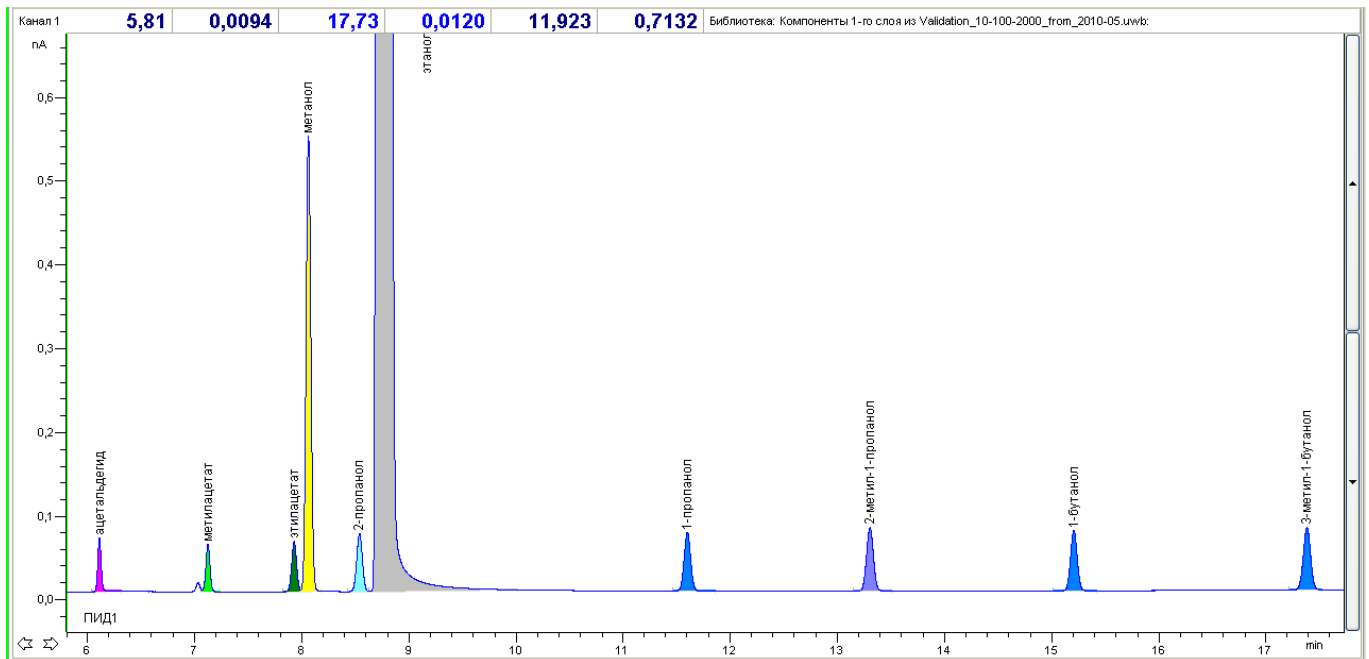


Рис. П4.190. Образец 7 изм. 10 - 0,5 мкл - Серия измерений 500 мг.

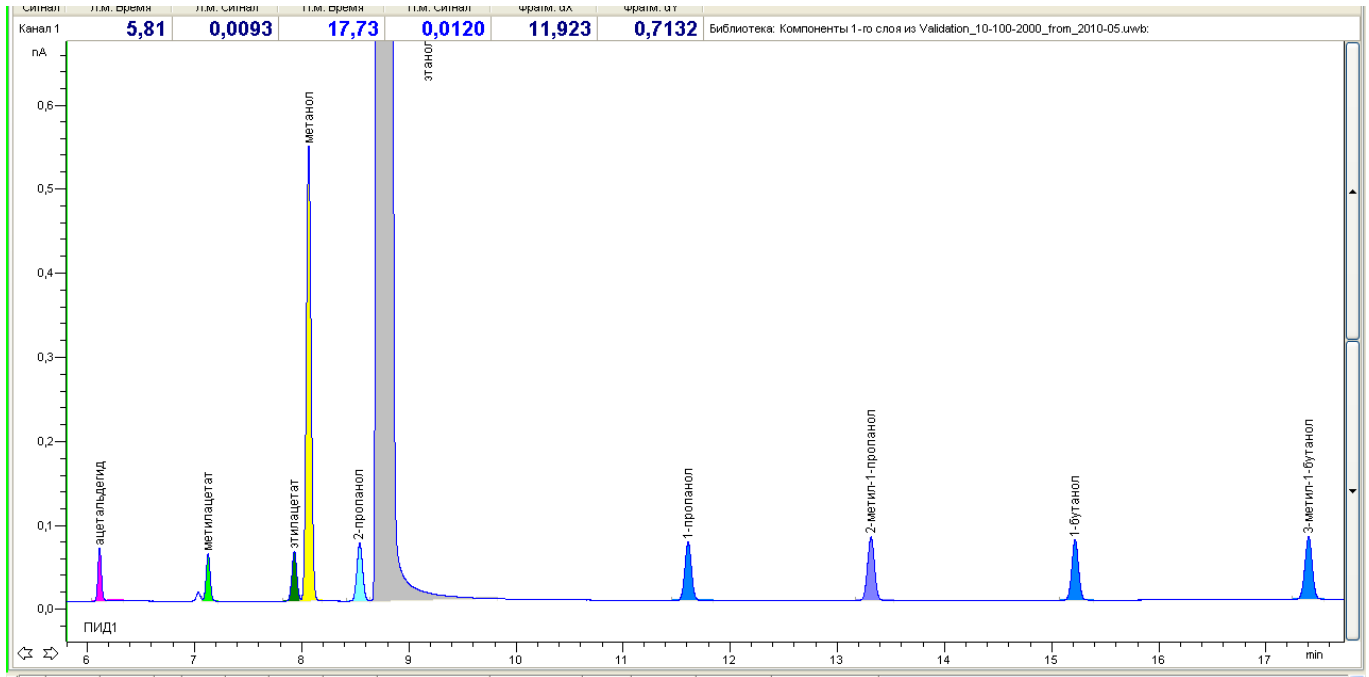


Рис. П4.191. Образец 7 изм. 11 - 0,5 мкл - Серия измерений 500 мг.

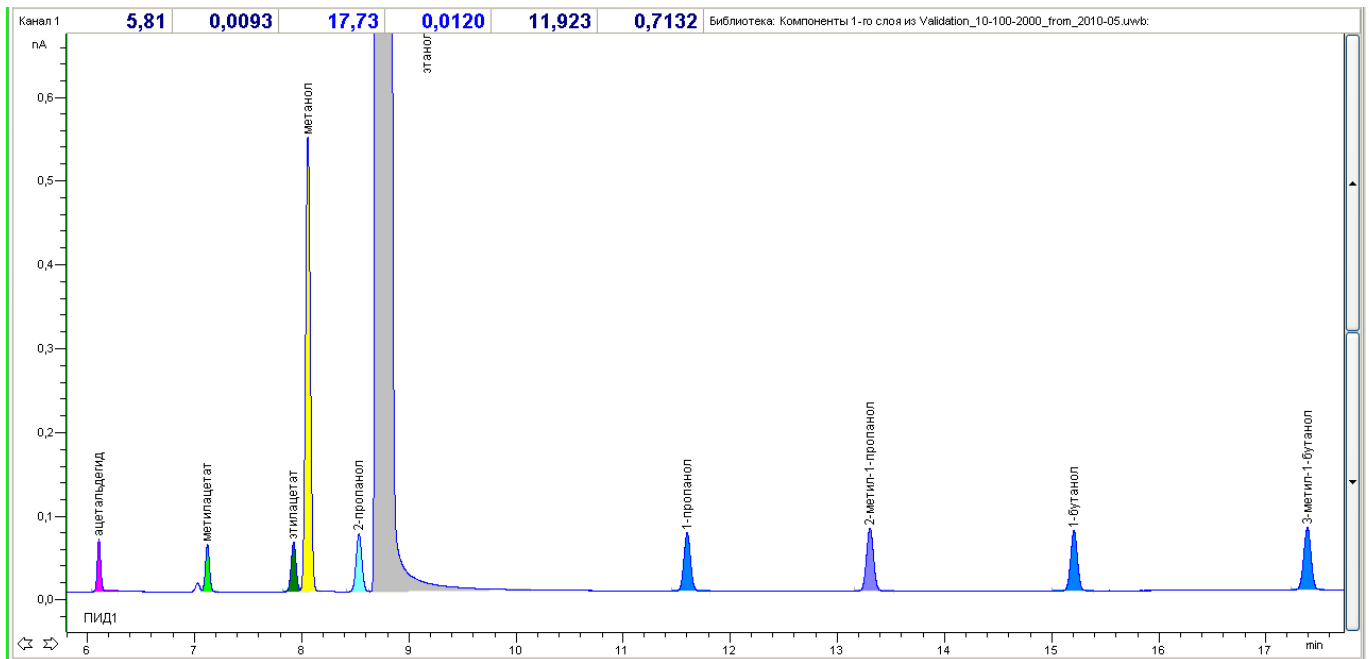


Рис. П4.192. Образец 7 изм. 12 - 0,5 мкл - Серия измерений 500 мг.

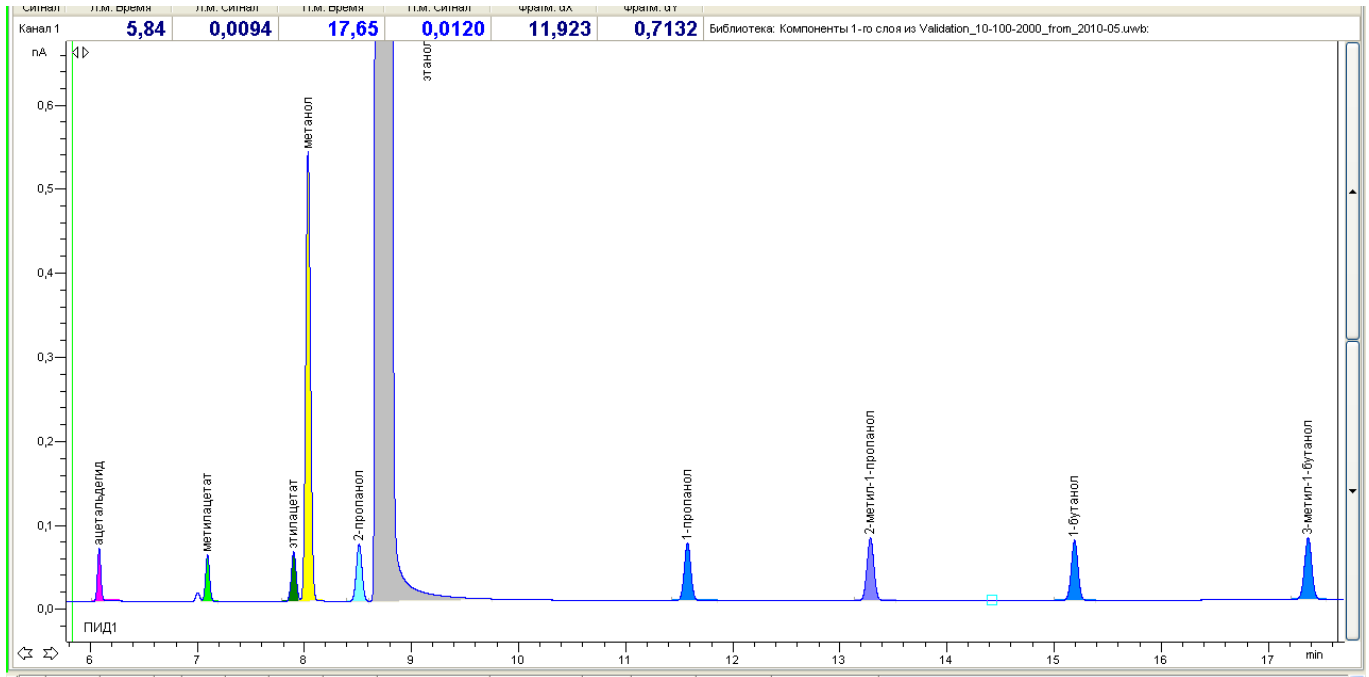


Рис. П4.193. Образец 7 изм. 13 - 0,5 мкл - Серия измерений 500 мг.

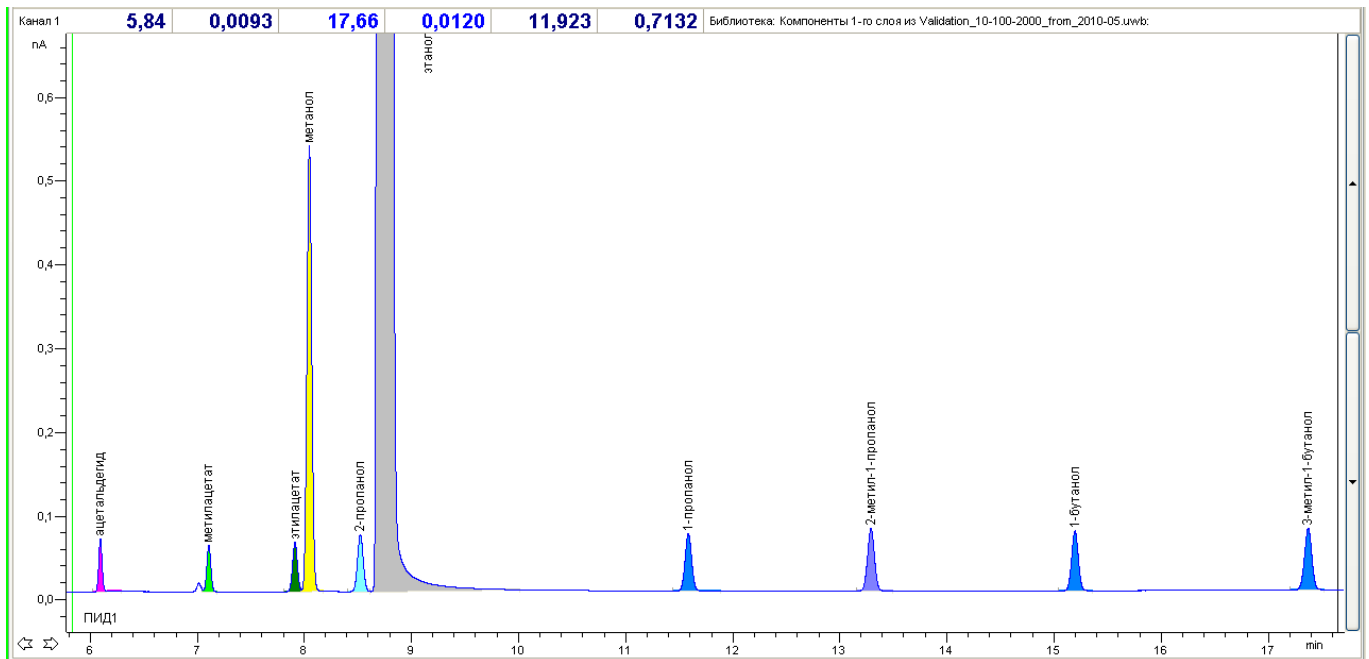


Рис. П4.194. Образец 7 изм. 14 - 0,5 мкл - Серия измерений 500 мг.

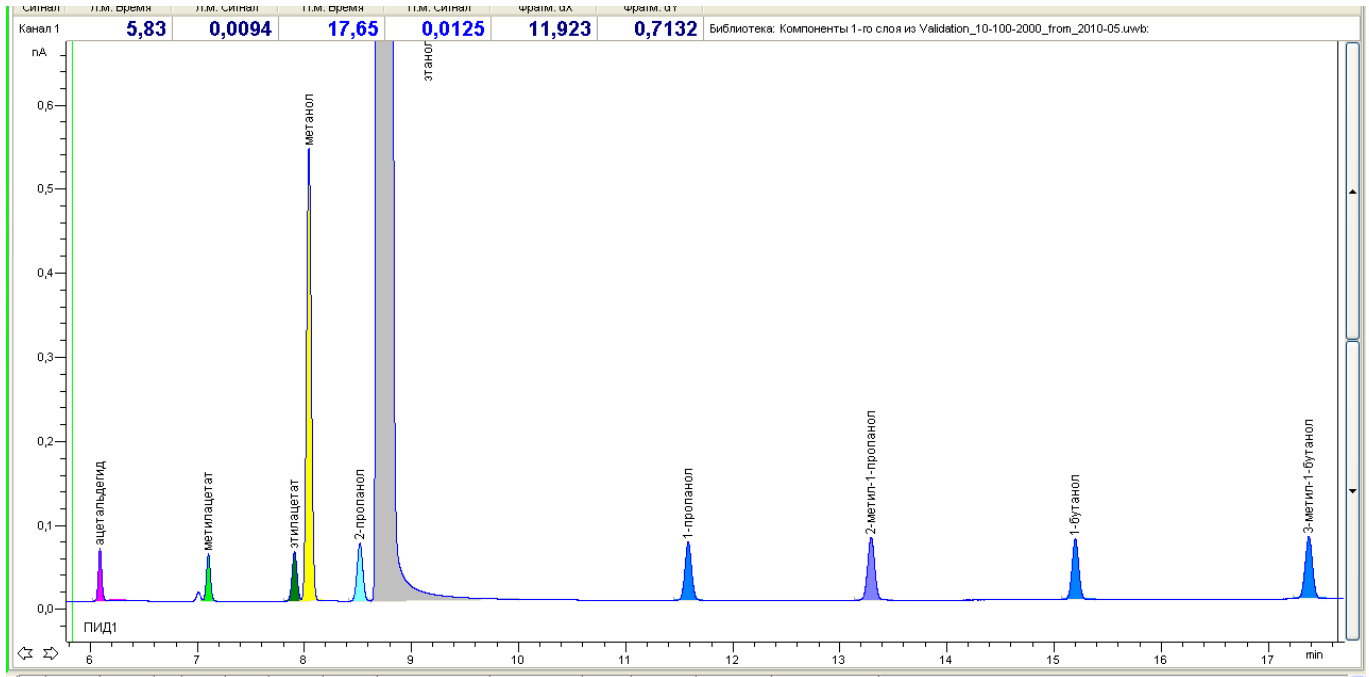


Рис. П4.195. Образец 7 изм. 15 - 0,5 мкл - Серия измерений 500 мг.

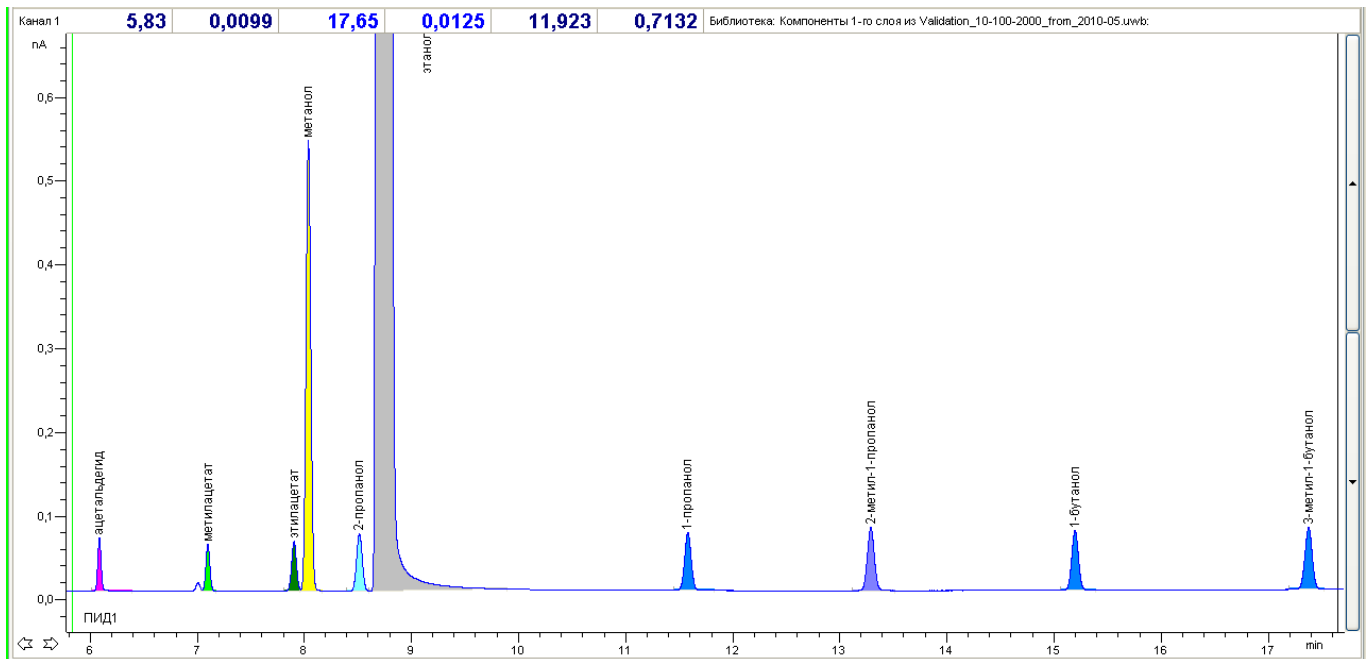


Рис. П4.196. Образец 7 изм. 16 - 0,5 мкл - Серия измерений 500 мг.

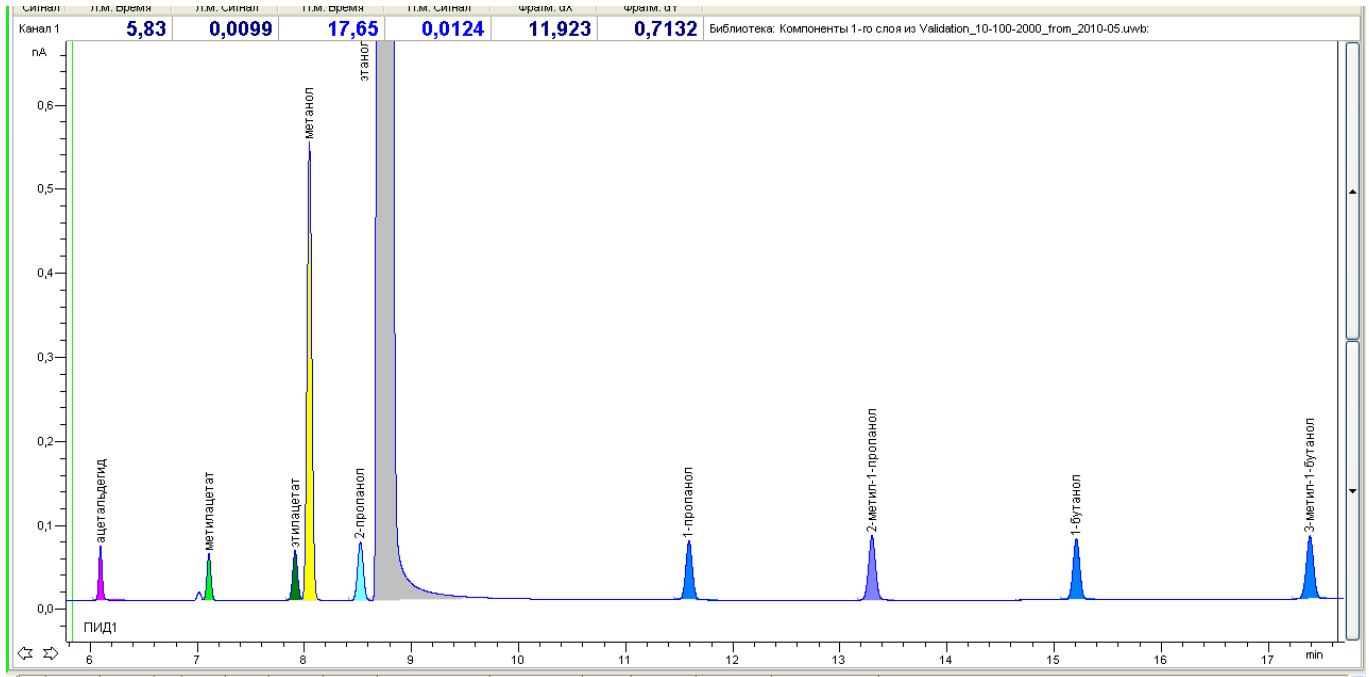


Рис. П4.197. Образец 7 изм. 17 - 0,5 мкл - Серия измерений 500 мг.

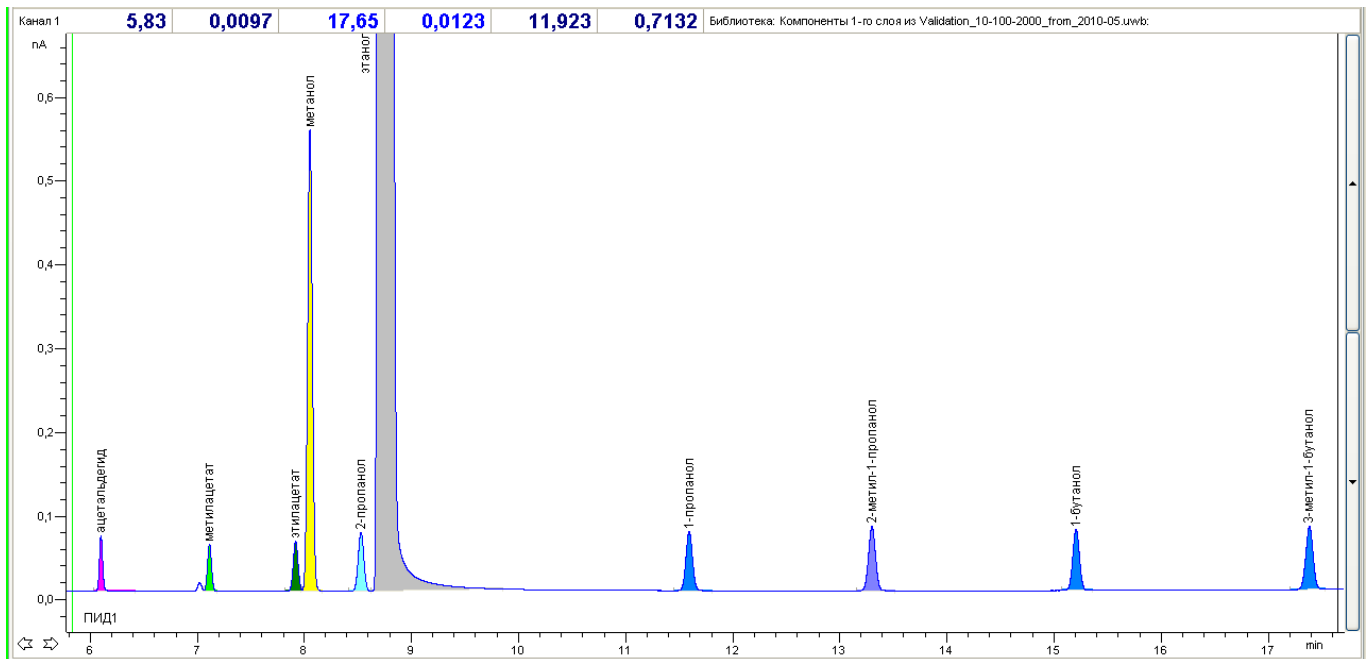


Рис. П4.198. Образец 7 изм. 18 - 0,5 мкл - Серия измерений 500 мг.

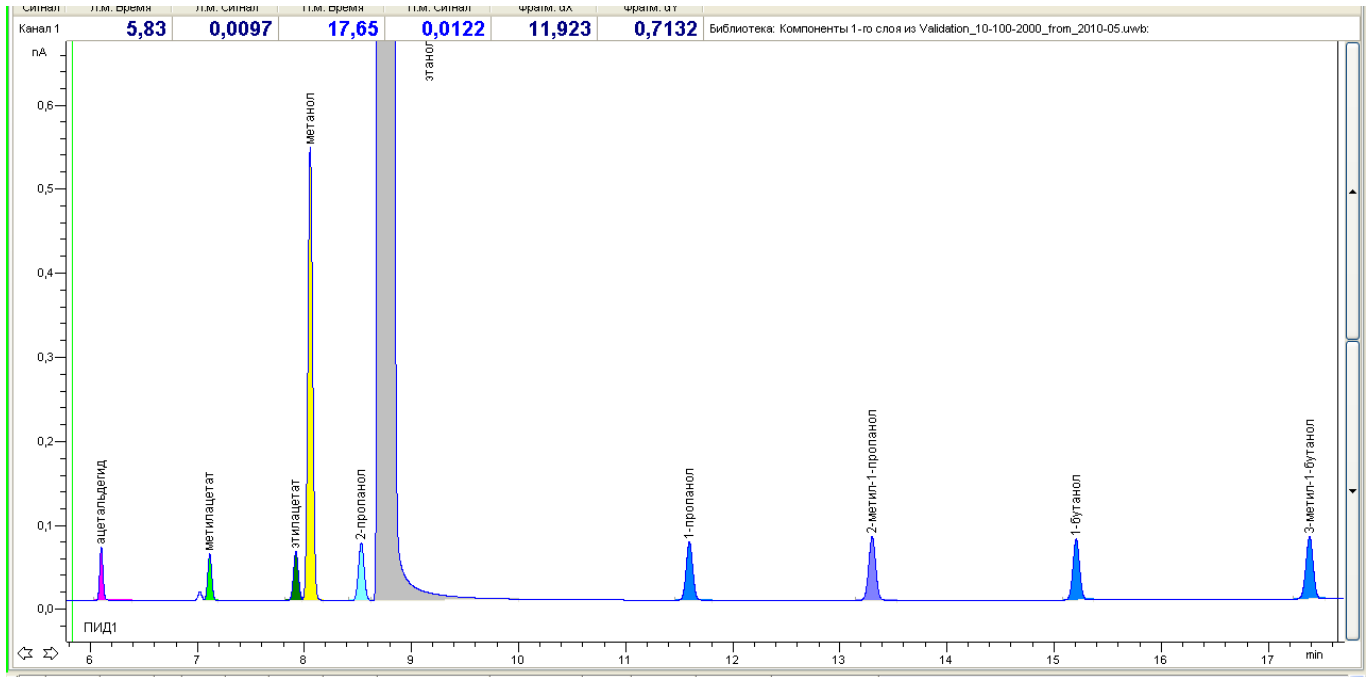


Рис. П4.199. Образец 7 изм. 19 - 0,5 мкл - Серия измерений 500 мг.

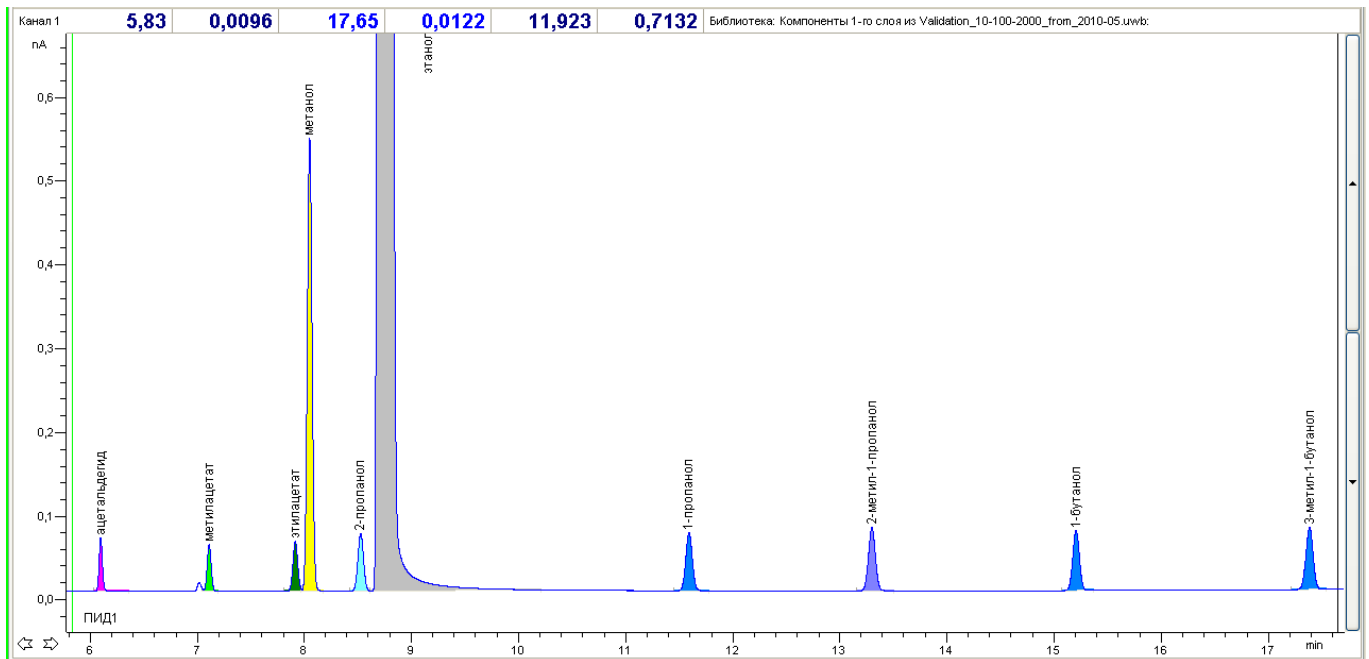


Рис. П4.200. Образец 7 изм. 20 - 0,5 мкл - Серия измерений 500 мг.

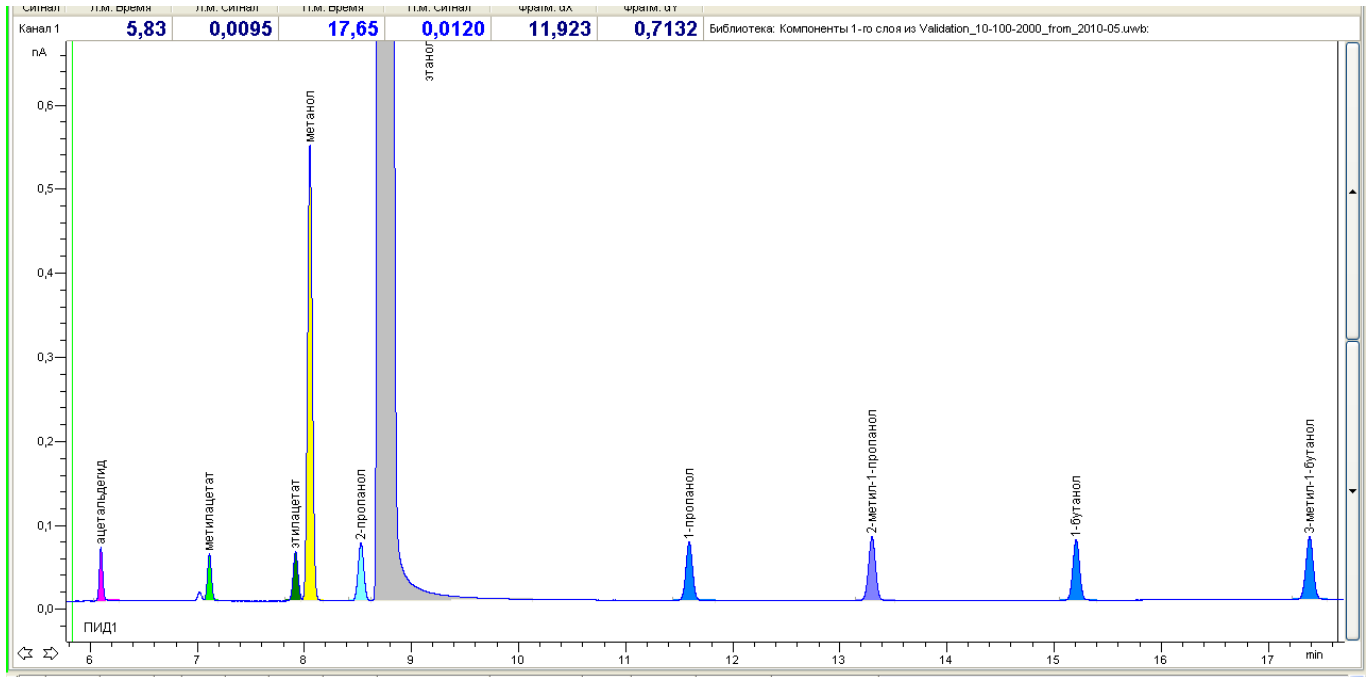


Рис. П4.201. Образец 7 изм. 21 - 0,5 мкл - Серия измерений 500 мг.

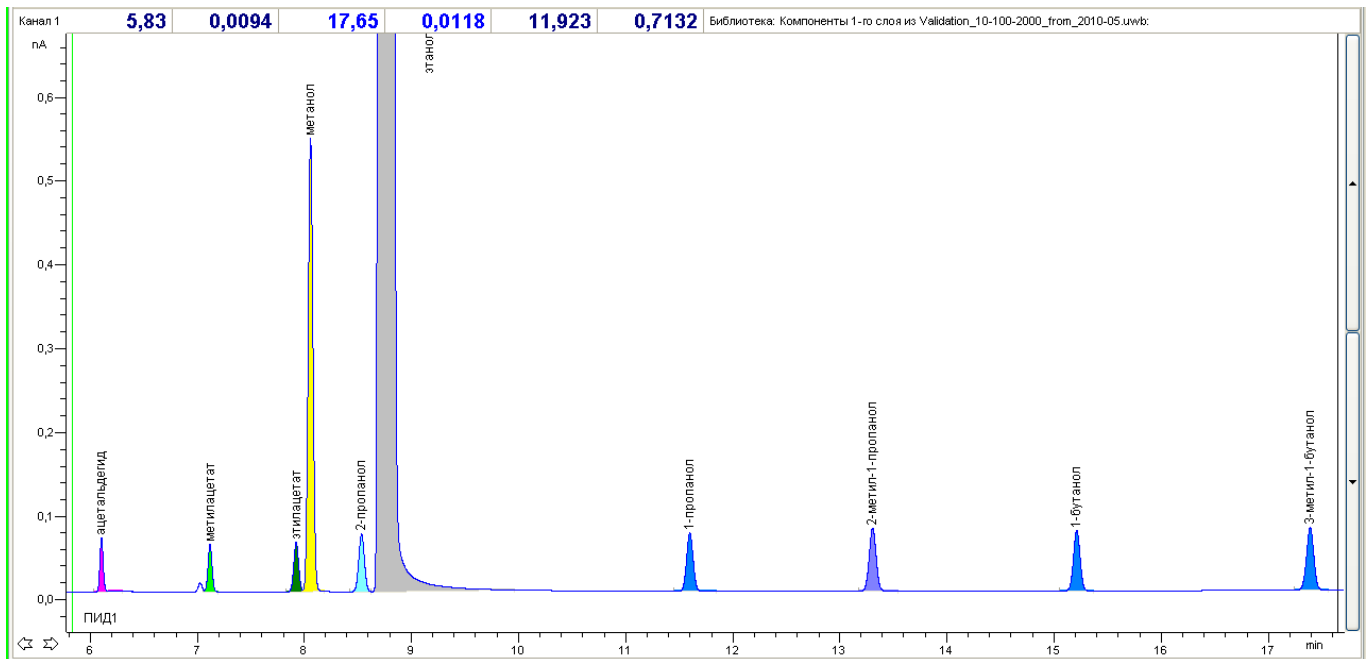


Рис. П4.202. Образец 7 изм. 22 - 0,5 мкл - Серия измерений 500 мг.

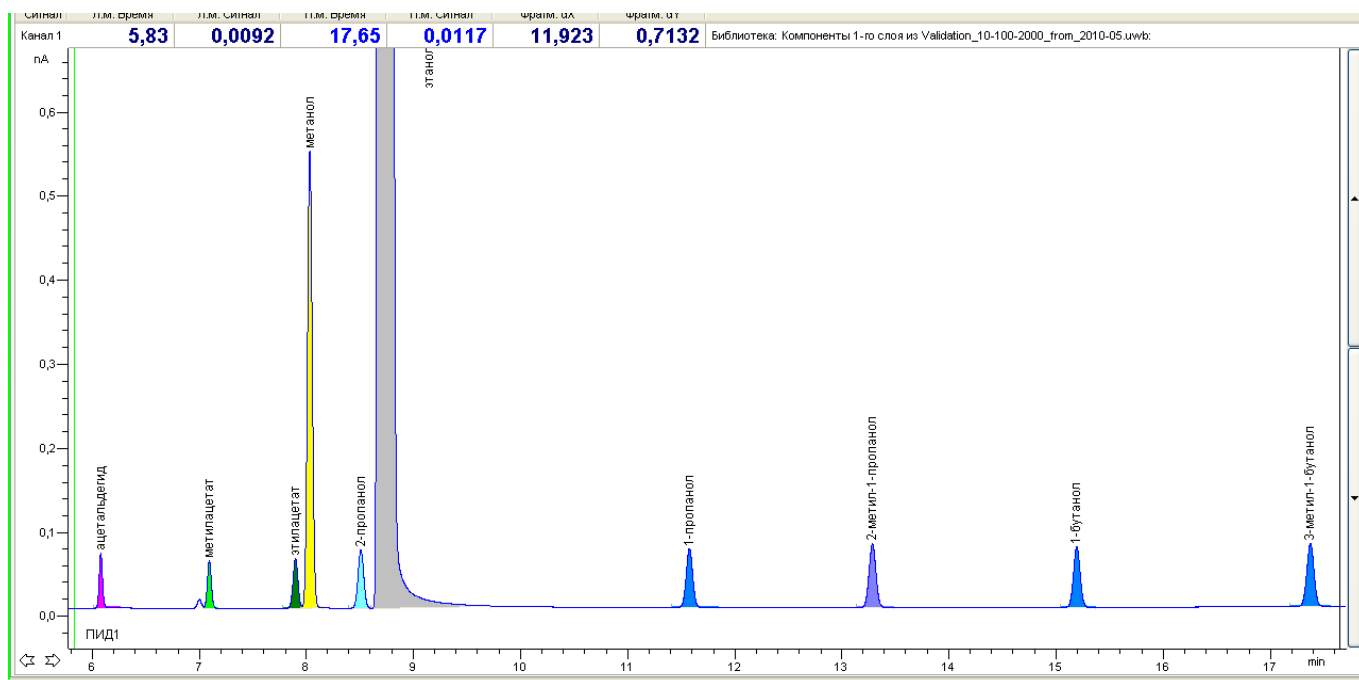


Рис. П4.203. Образец 7 изм. 23 - 0,5 мкл - Серия измерений 500 мг.

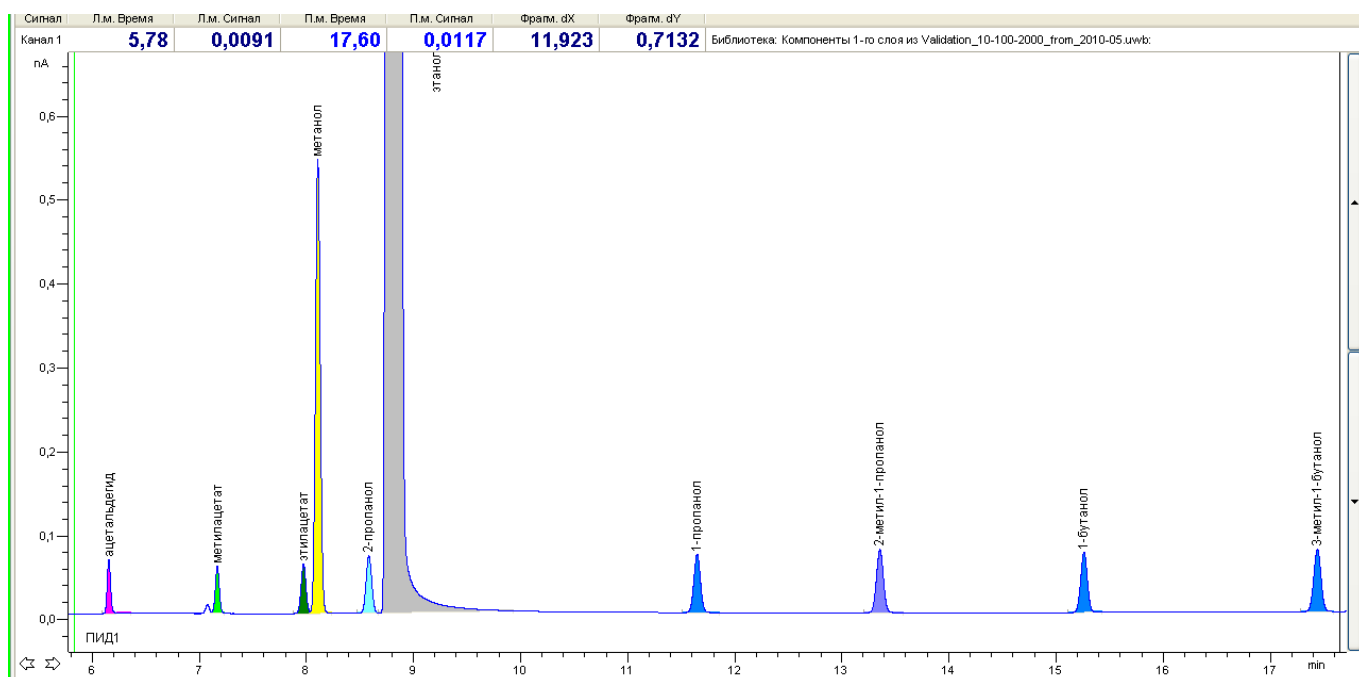


Рис. П4.204. Образец 7 изм. 24 - 0,5 мкл - Серия измерений 500 мг.

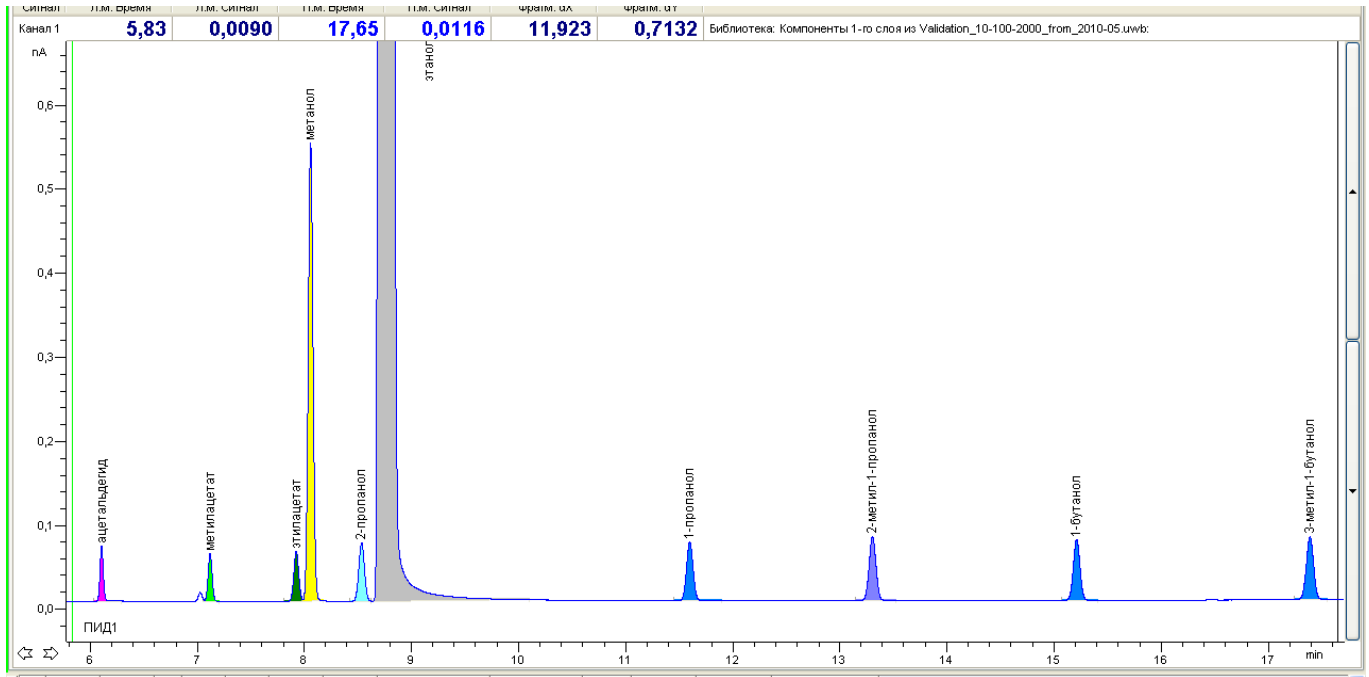


Рис. П4.205. Образец 7 изм. 25 - 0,5 мкл - Серия измерений 500 мг.

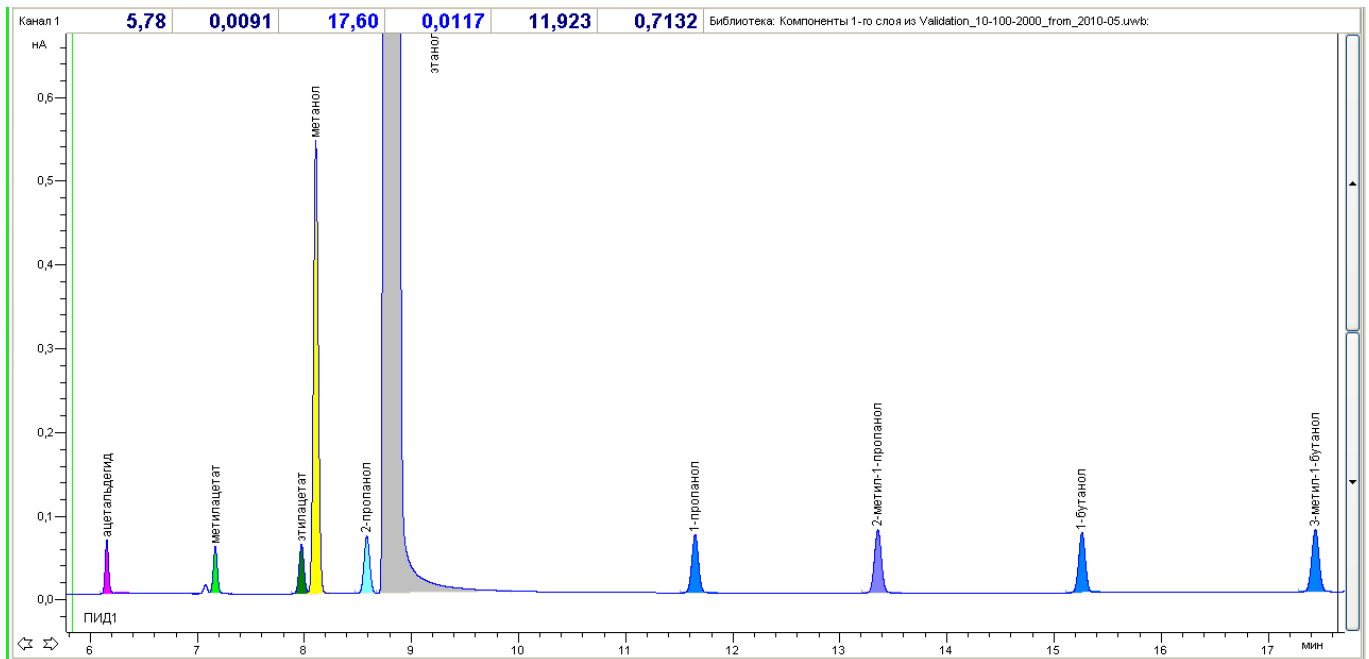


Рис. П4.206. Образец 7 изм. 26 - 0,5 мкл - Серия измерений 500 мг.

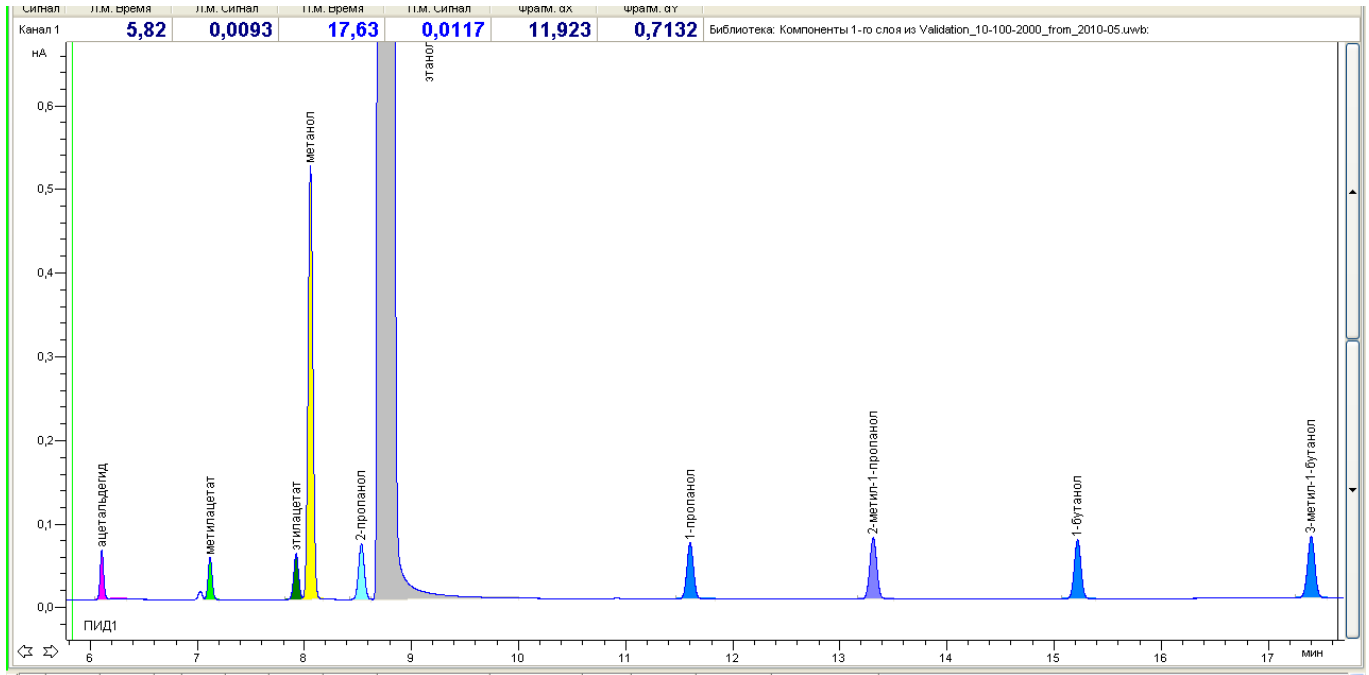


Рис. П4.207. Образец 7 изм. 27 - 0,5 мкл - Серия измерений 500 мг.

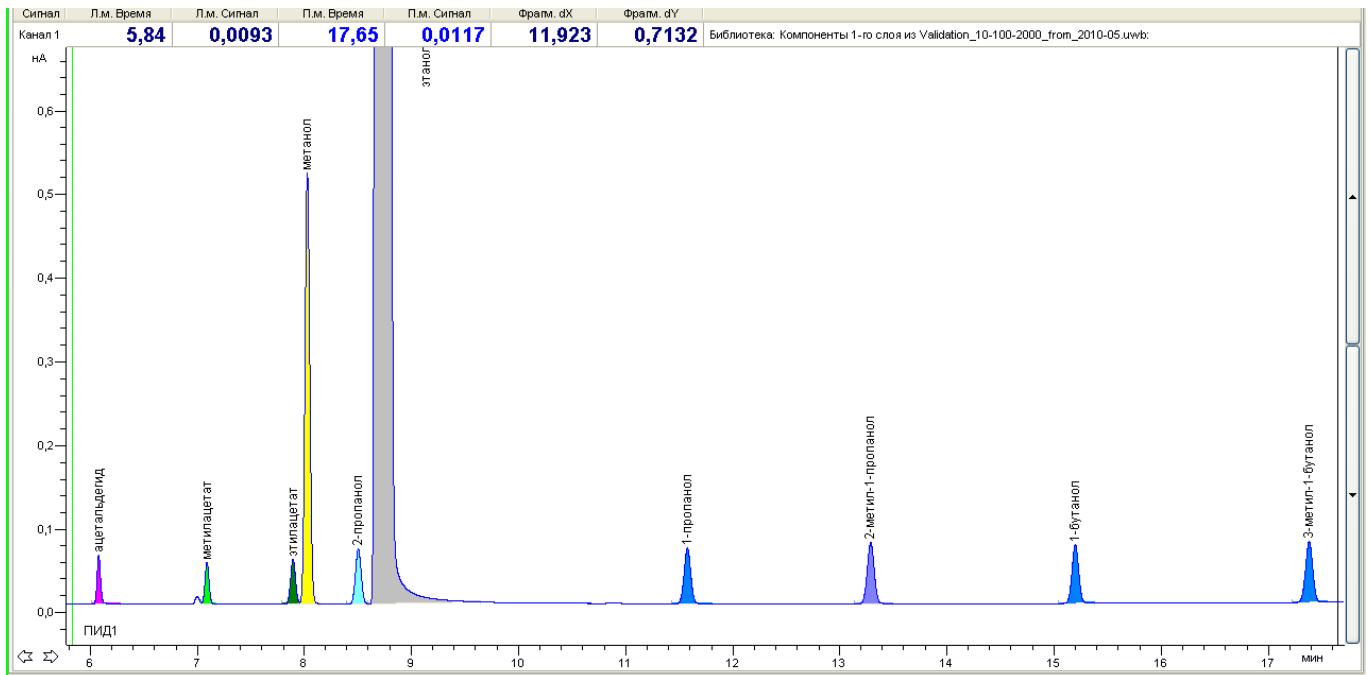


Рис. П4.208. Образец 7 изм. 28 - 0,5 мкл - Серия измерений 500 мг.

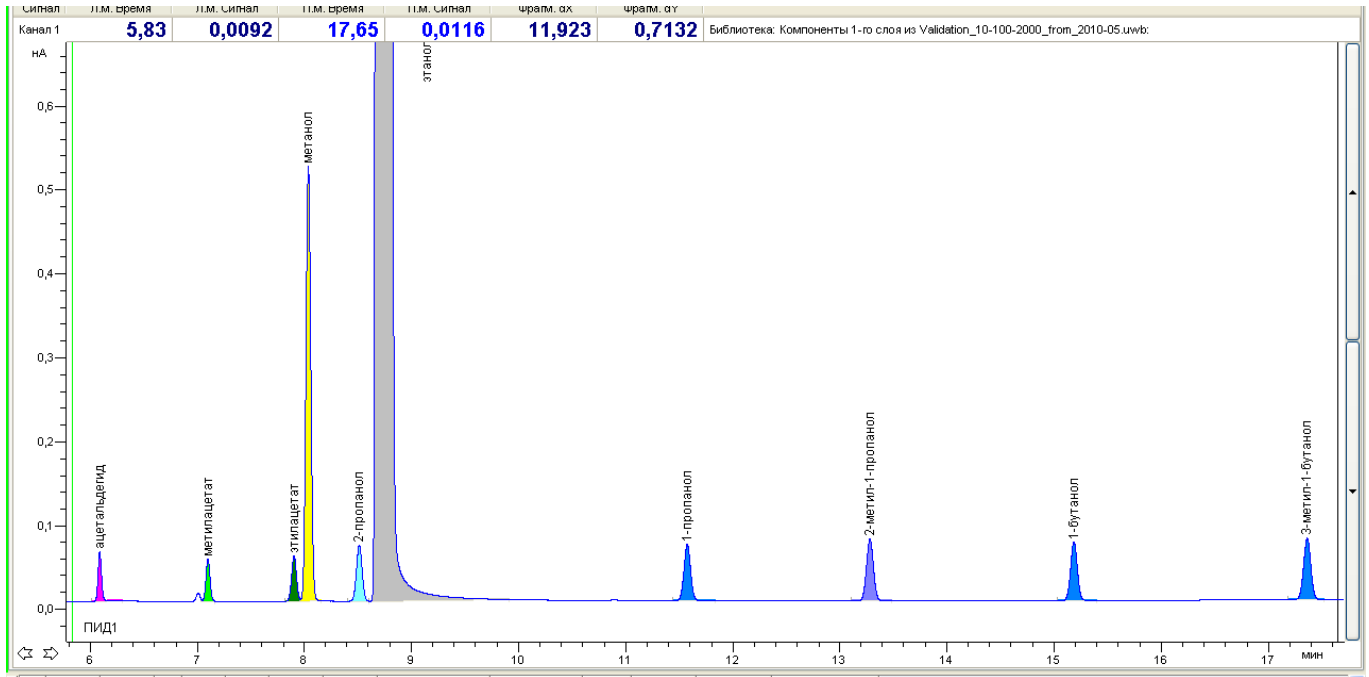


Рис. П4.209. Образец 7 изм. 29 - 0,5 мкл - Серия измерений 500 мг.

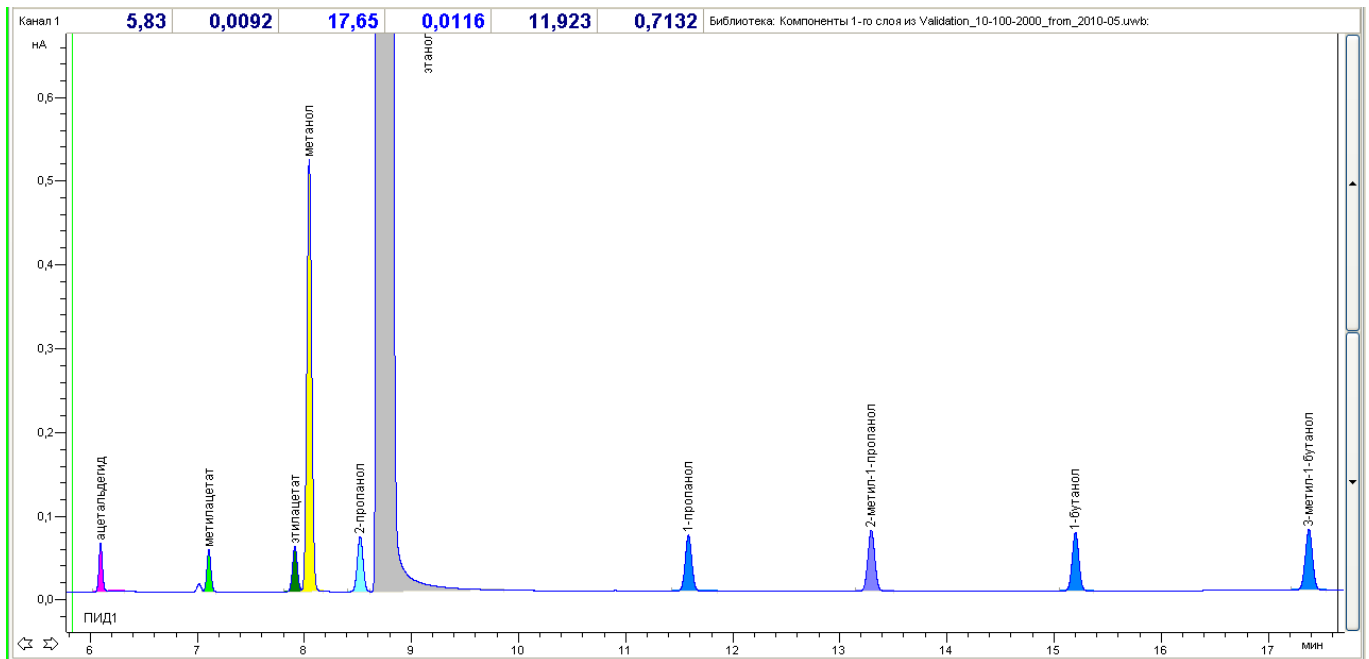


Рис. П4.210. Образец 7 изм. 30 - 0,5 мкл - Серия измерений 500 мг.

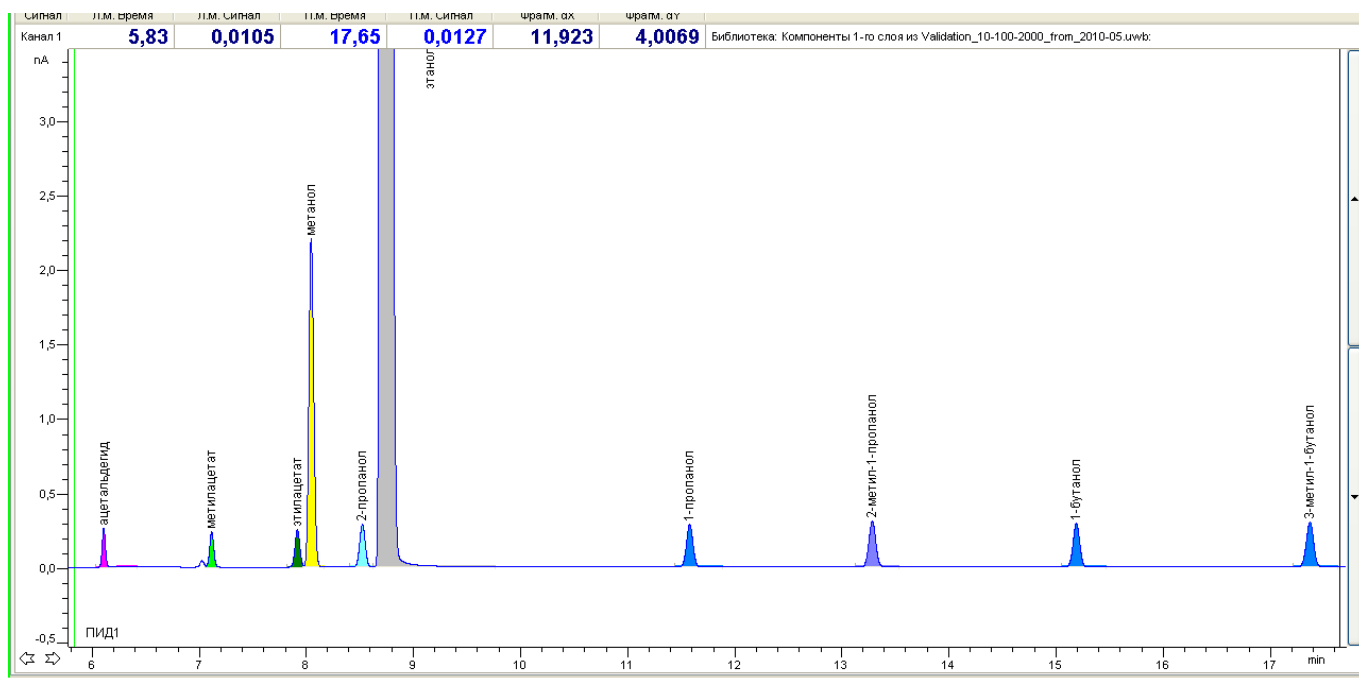


Рис. П4.211. Образец 8 изм. 1 - 0,5 мкл - Серия измерений 2000 мг.

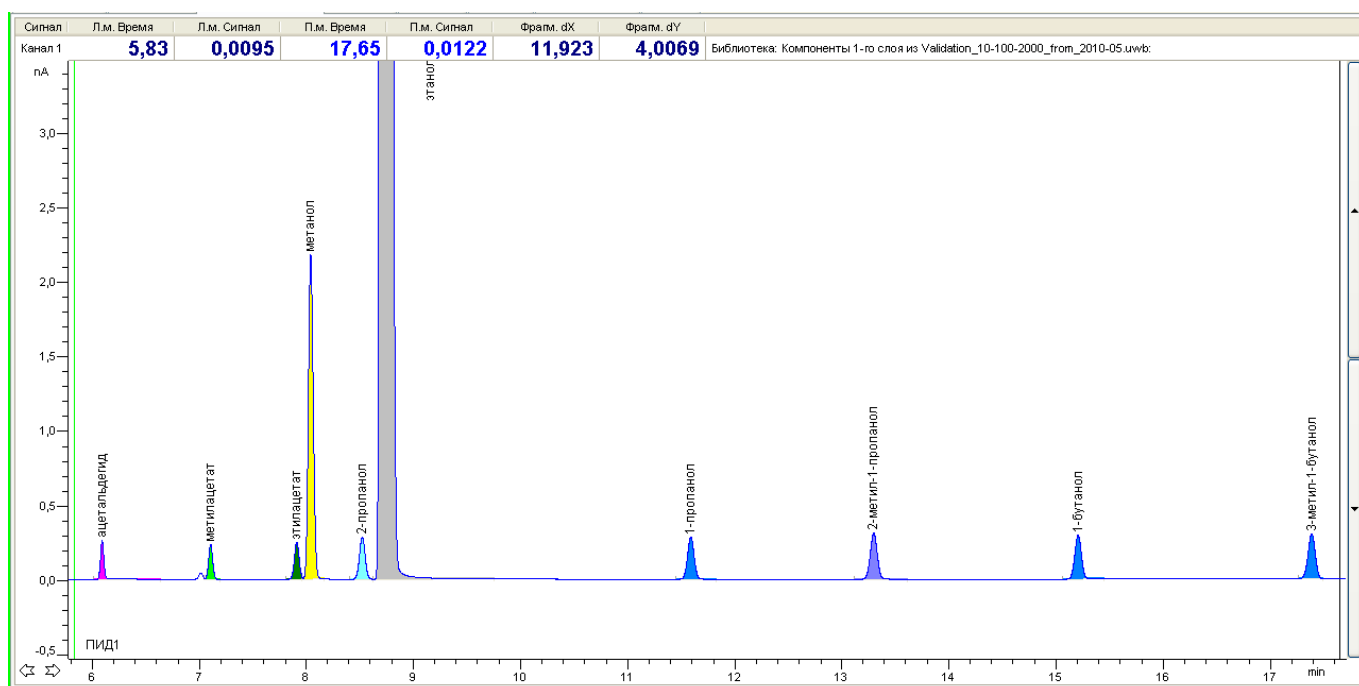


Рис. П4.212. Образец 8 изм. 2 - 0,5 мкл - Серия измерений 2000 мг.

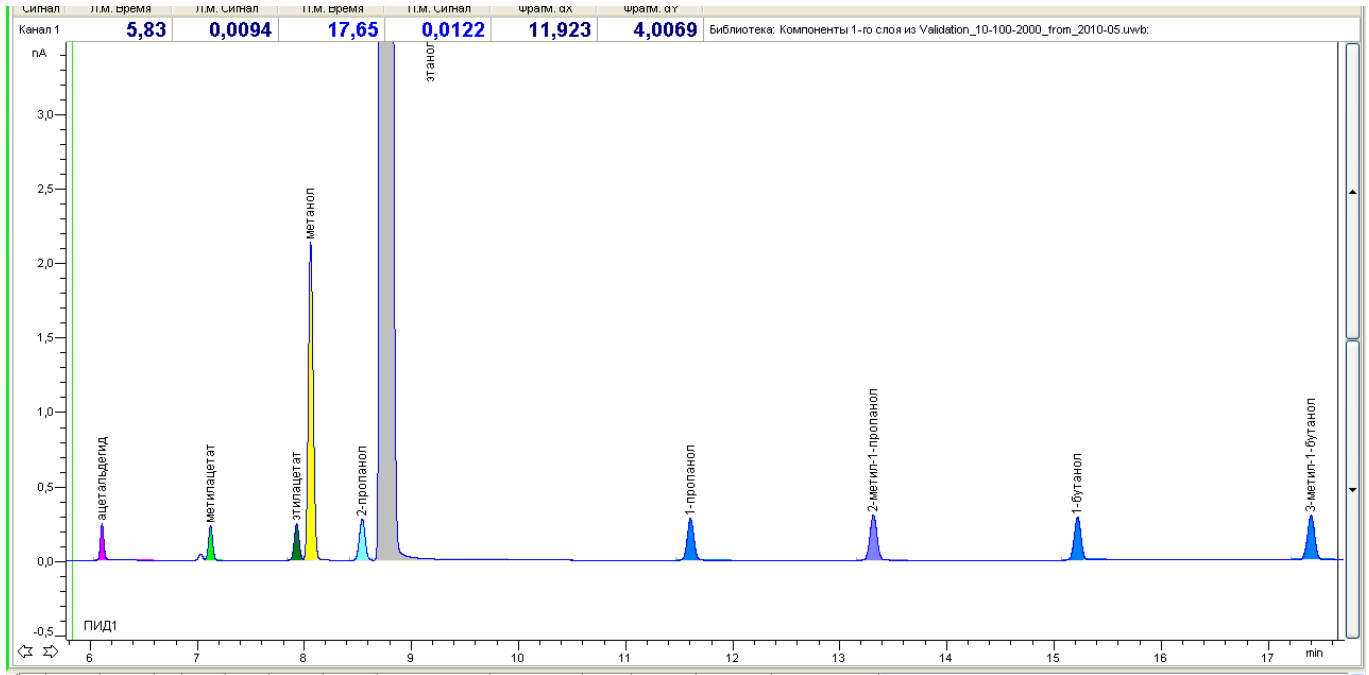


Рис. П4.213. Образец 8 изм. 3 - 0,5 мкл - Серия измерений 2000 мг.

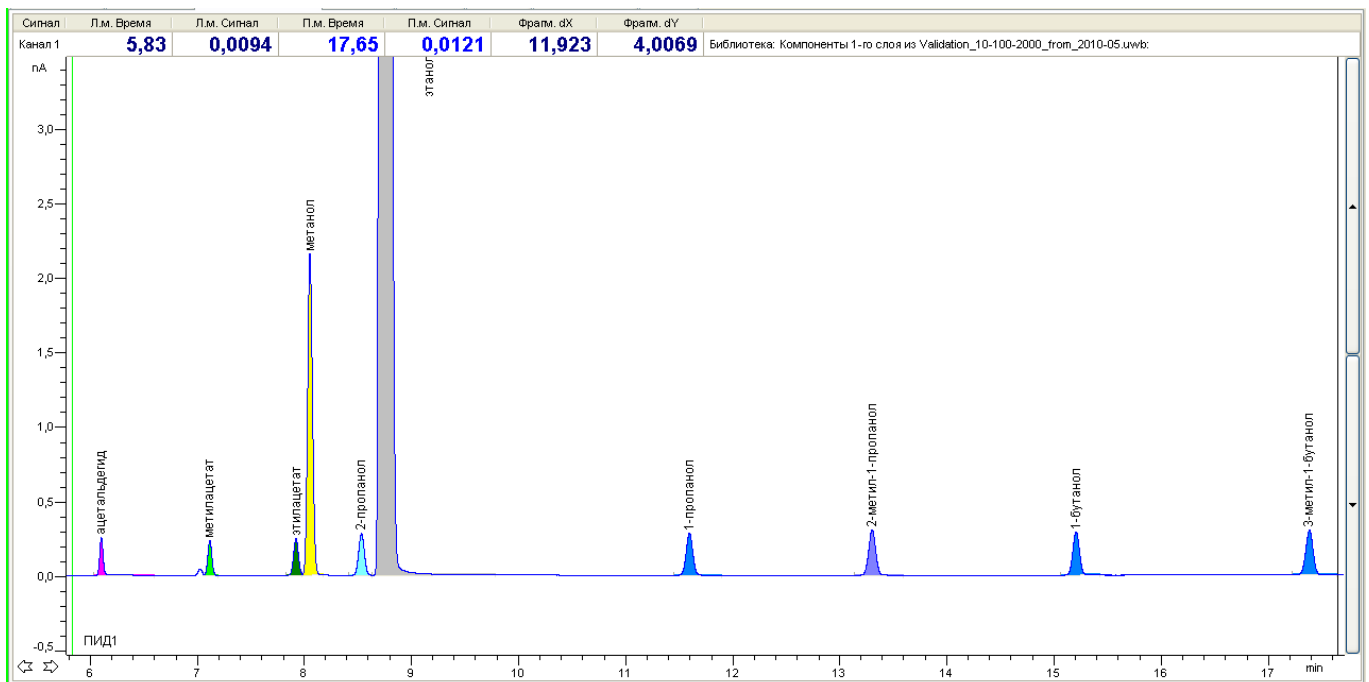


Рис. П4.214. Образец 8 изм. 4 - 0,5 мкл - Серия измерений 2000 мг.

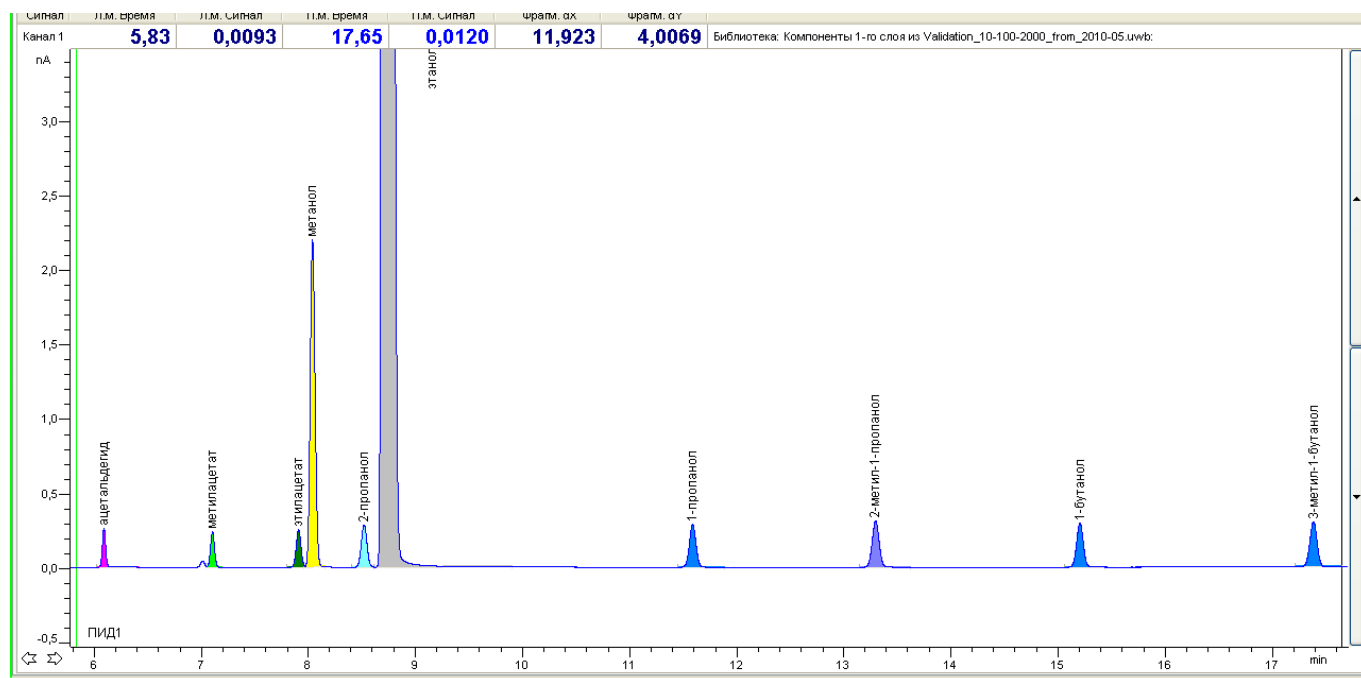


Рис. П4.215. Образец 8 изм. 5 - 0,5 мкл - Серия измерений 2000 мг.

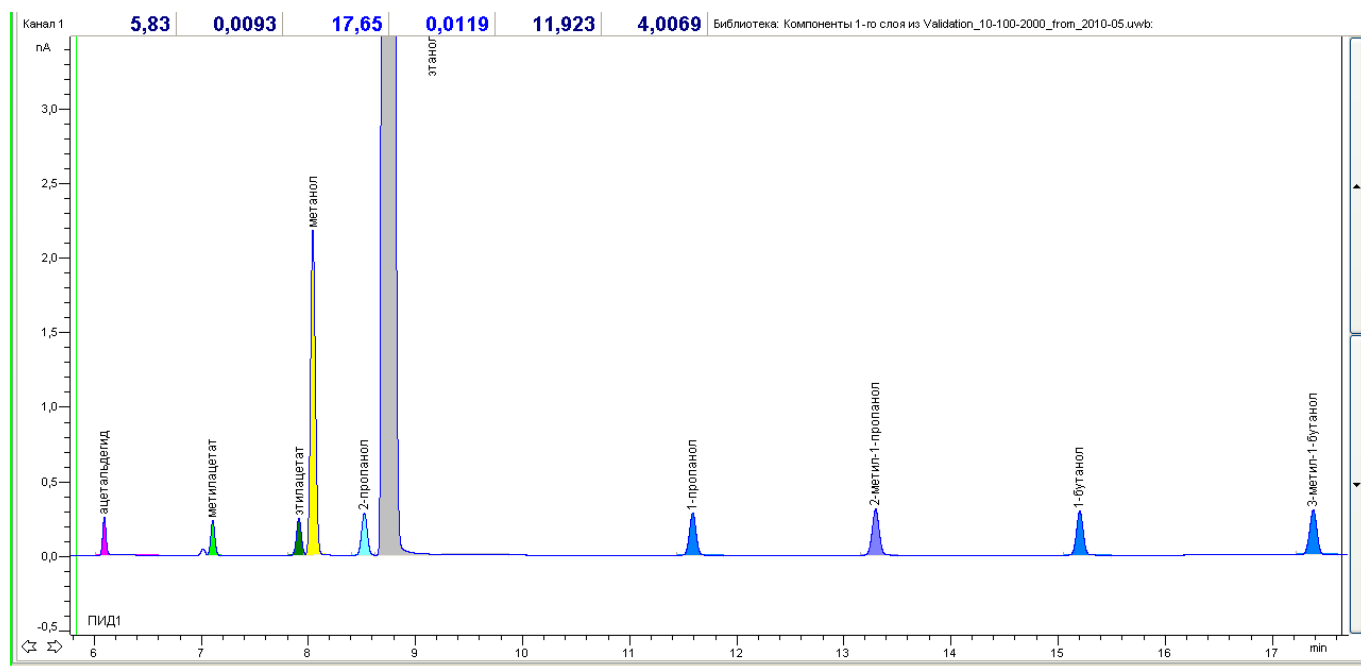


Рис. П4.216. Образец 8 изм. 6 - 0,5 мкл - Серия измерений 2000 мг.

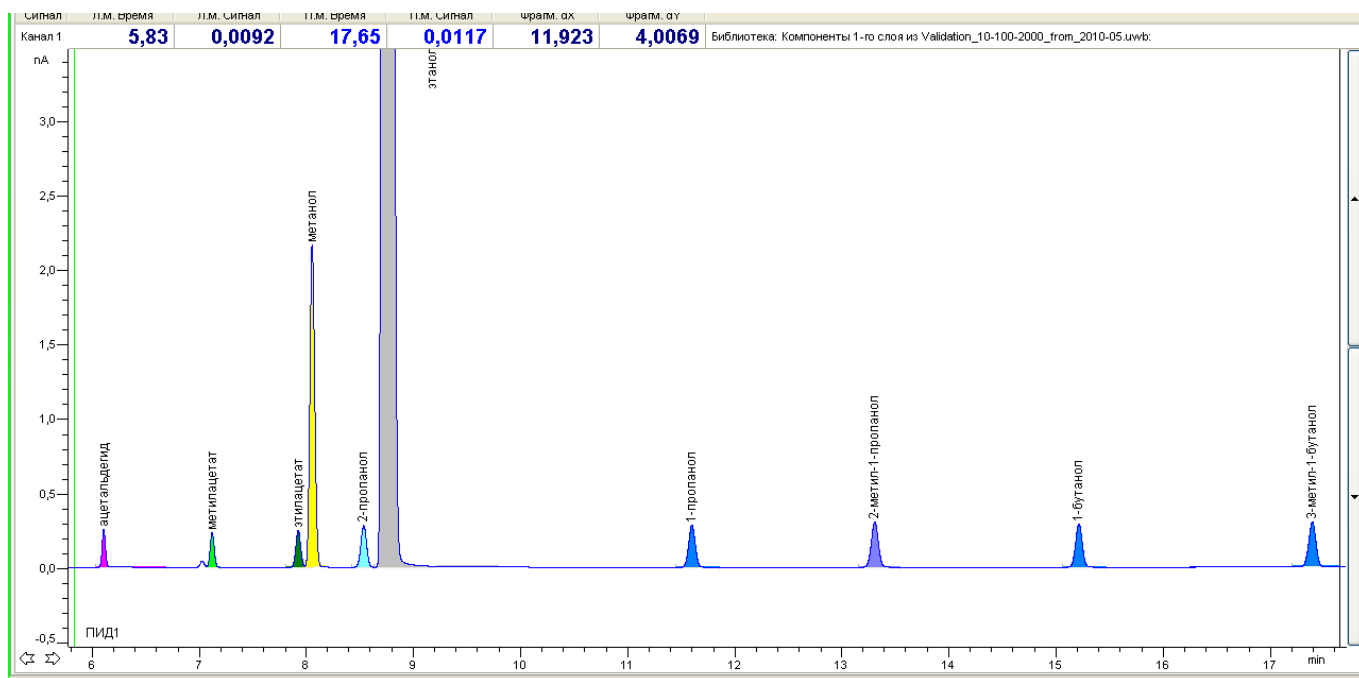


Рис. П4.217. Образец 8 изм. 7 - 0,5 мкл - Серия измерений 2000 мг.

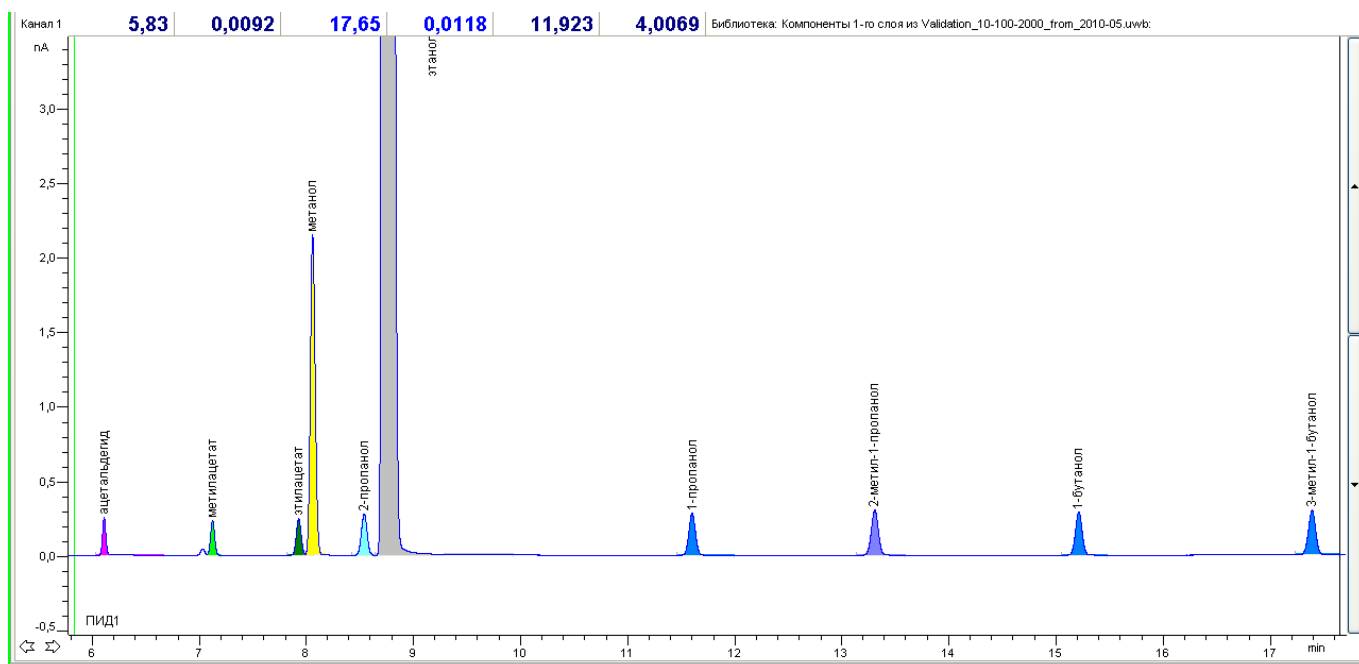


Рис. П4.218. Образец 8 изм. 8 - 0,5 мкл - Серия измерений 2000 мг.

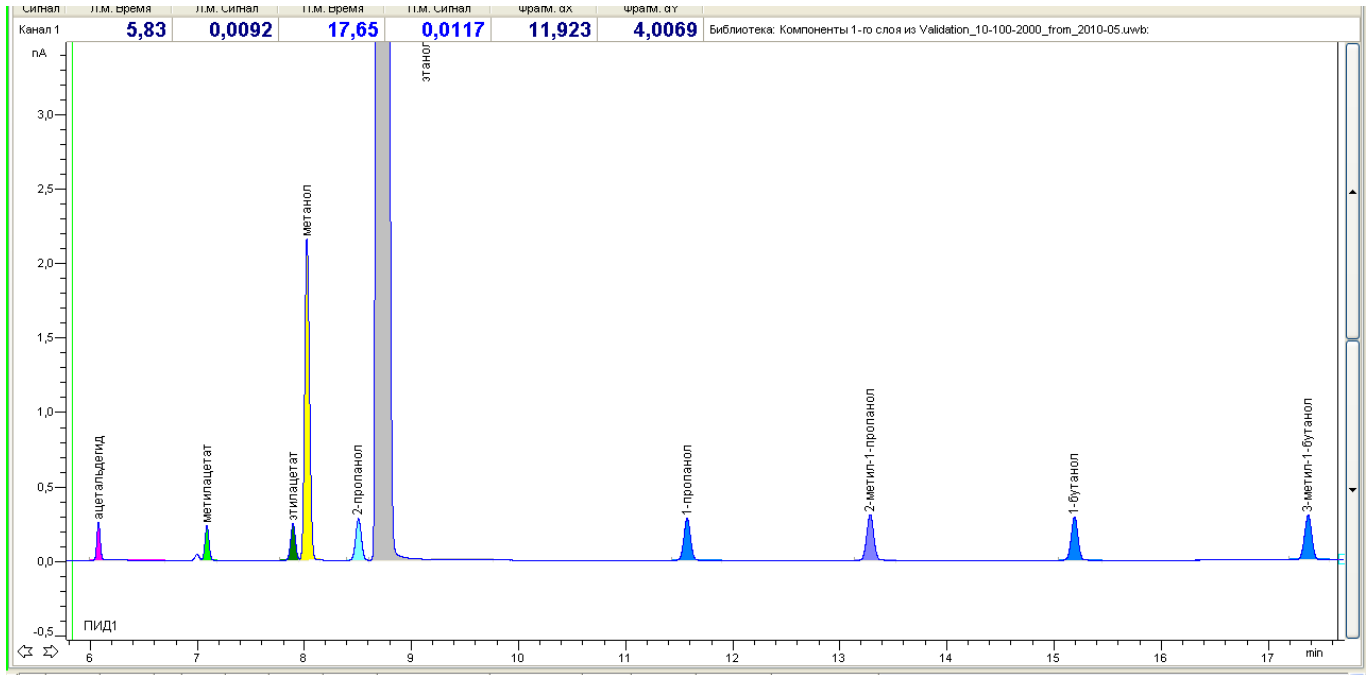


Рис. П4.219. Образец 8 изм. 9 - 0,5 мкл - Серия измерений 2000 мг.

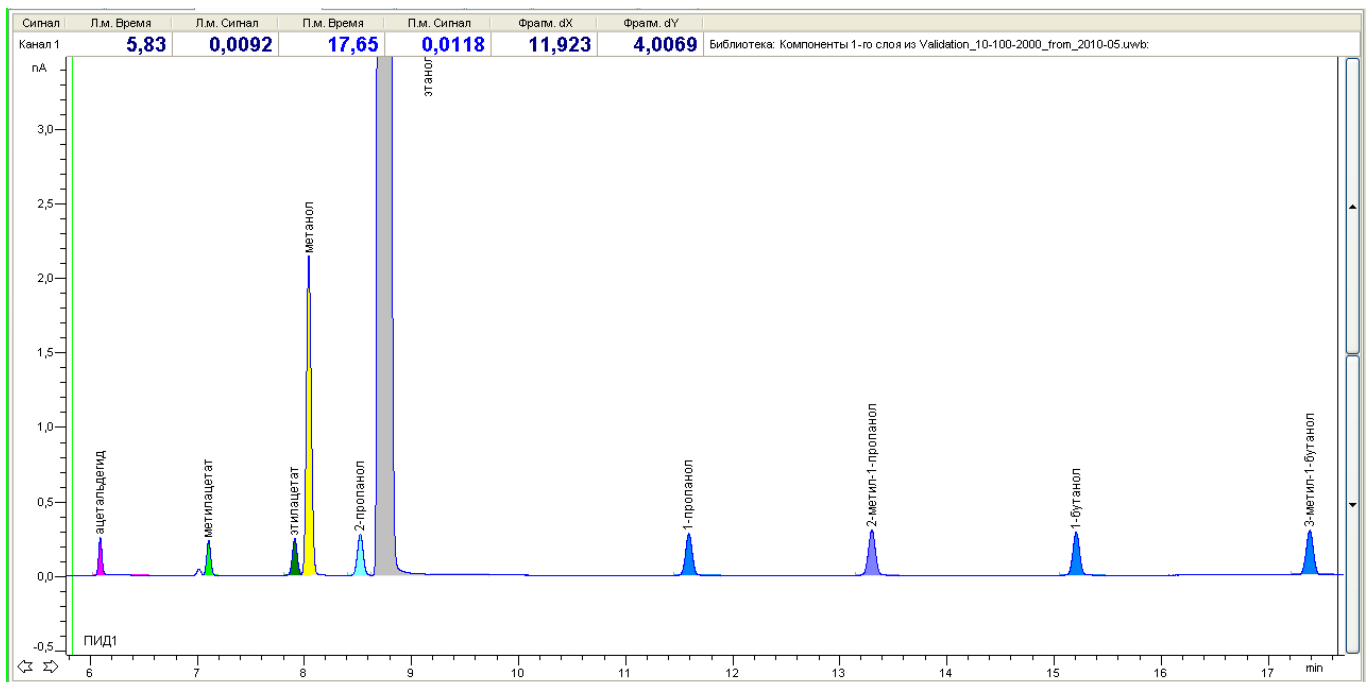


Рис. П4.220. Образец 8 изм. 10 - 0,5 мкл - Серия измерений 2000 мг.

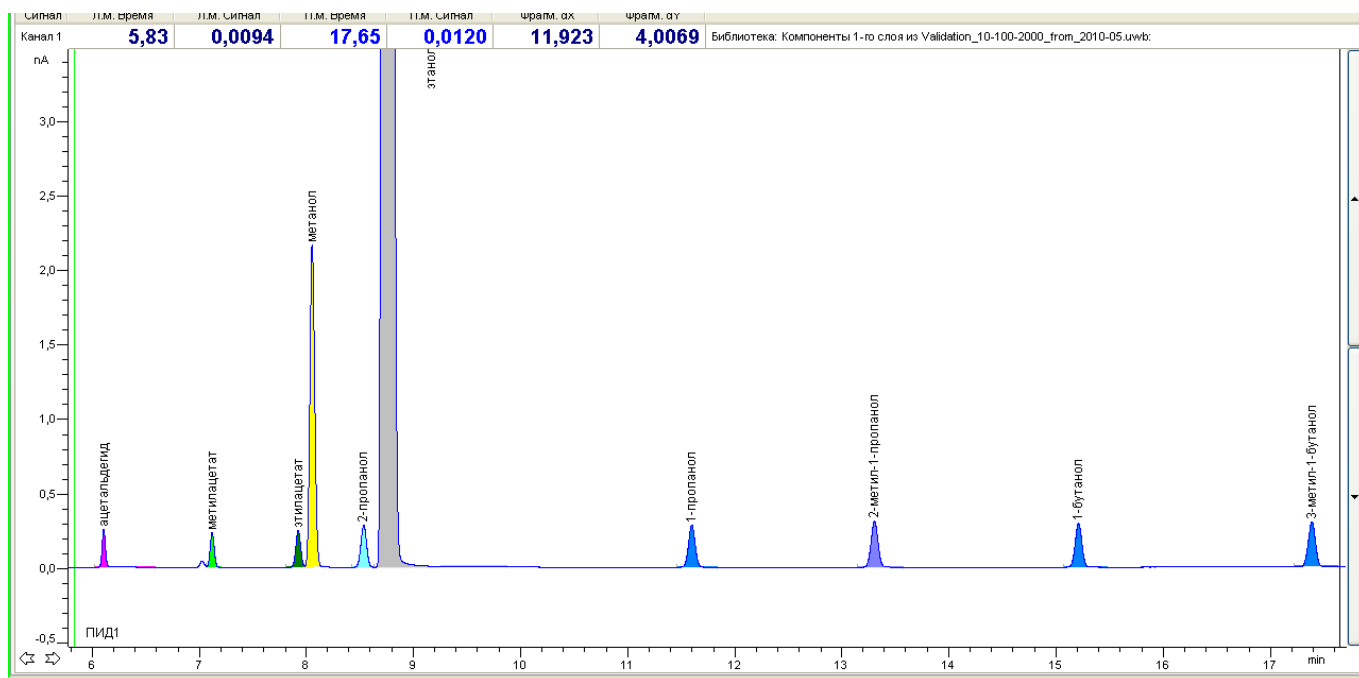


Рис. П4.221. Образец 8 изм. 11 - 0,5 мкл - Серия измерений 2000 мг.

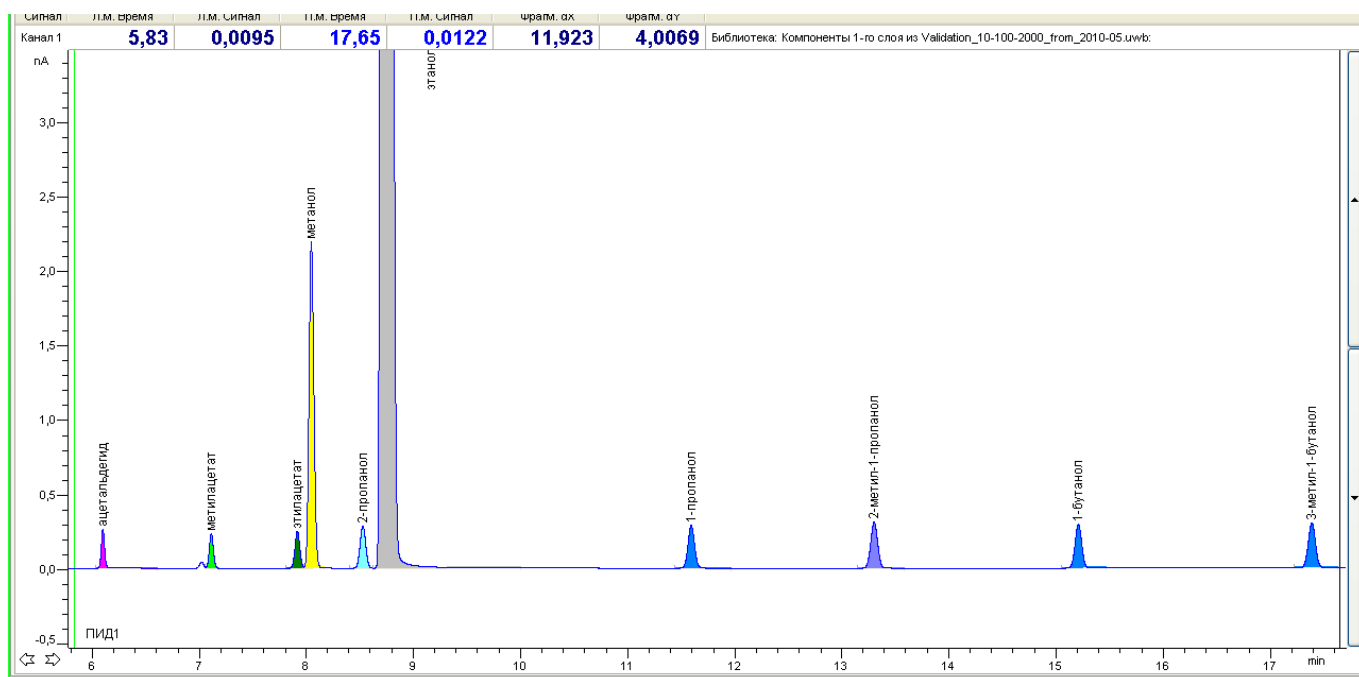


Рис. П4.222. Образец 8 изм. 12 - 0,5 мкл - Серия измерений 2000 мг.

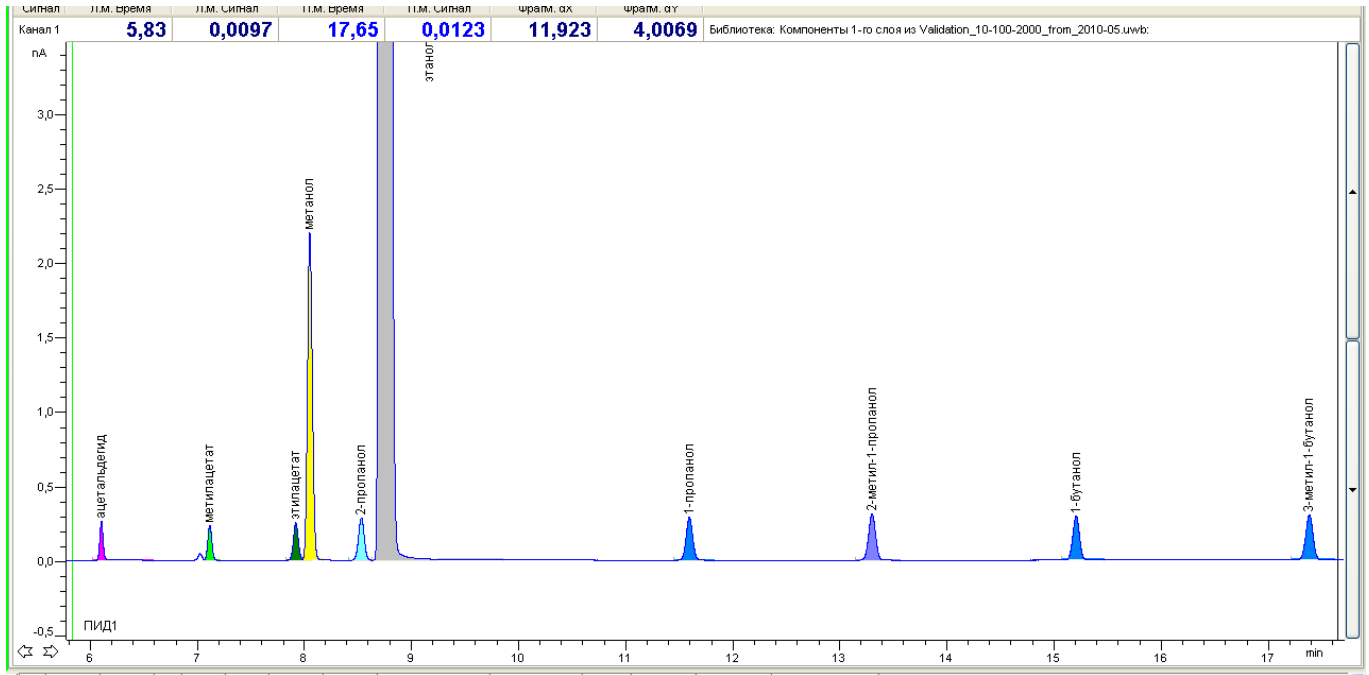


Рис. П4.223. Образец 8 изм. 13 - 0,5 мкл - Серия измерений 2000 мг.

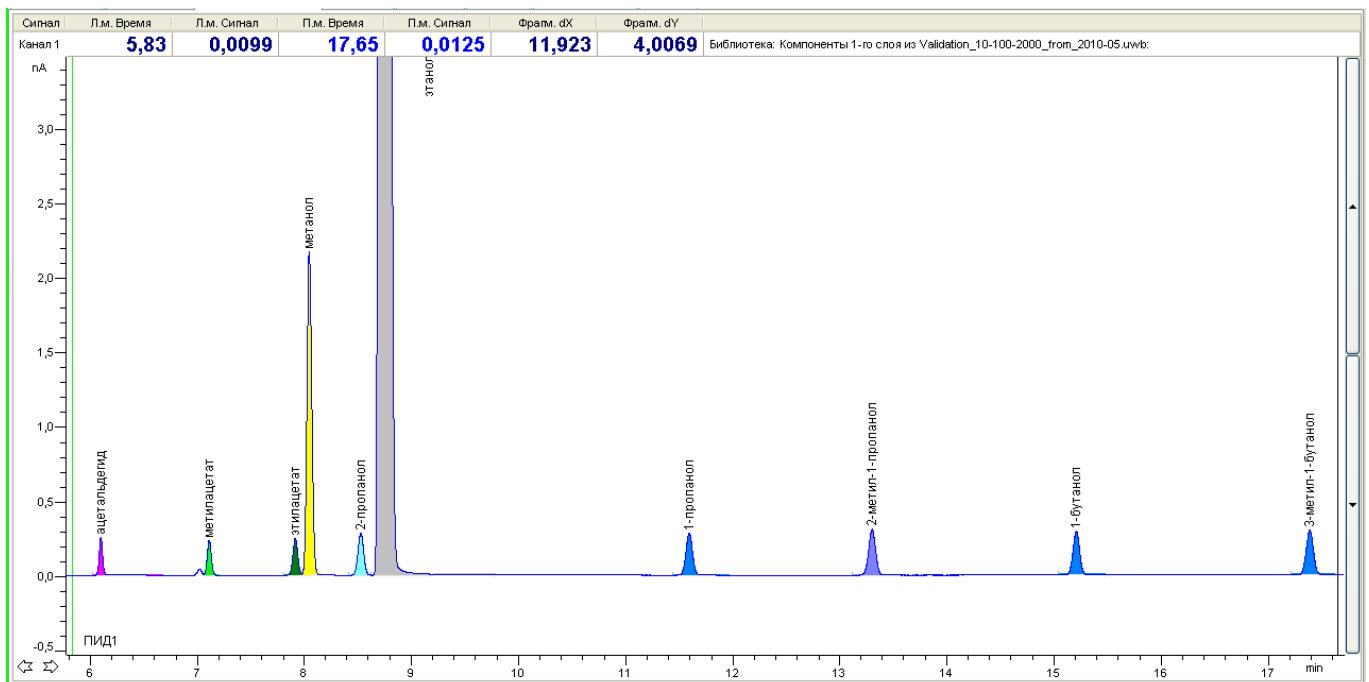


Рис. П4.224. Образец 8 изм. 14 - 0,5 мкл - Серия измерений 2000 мг.

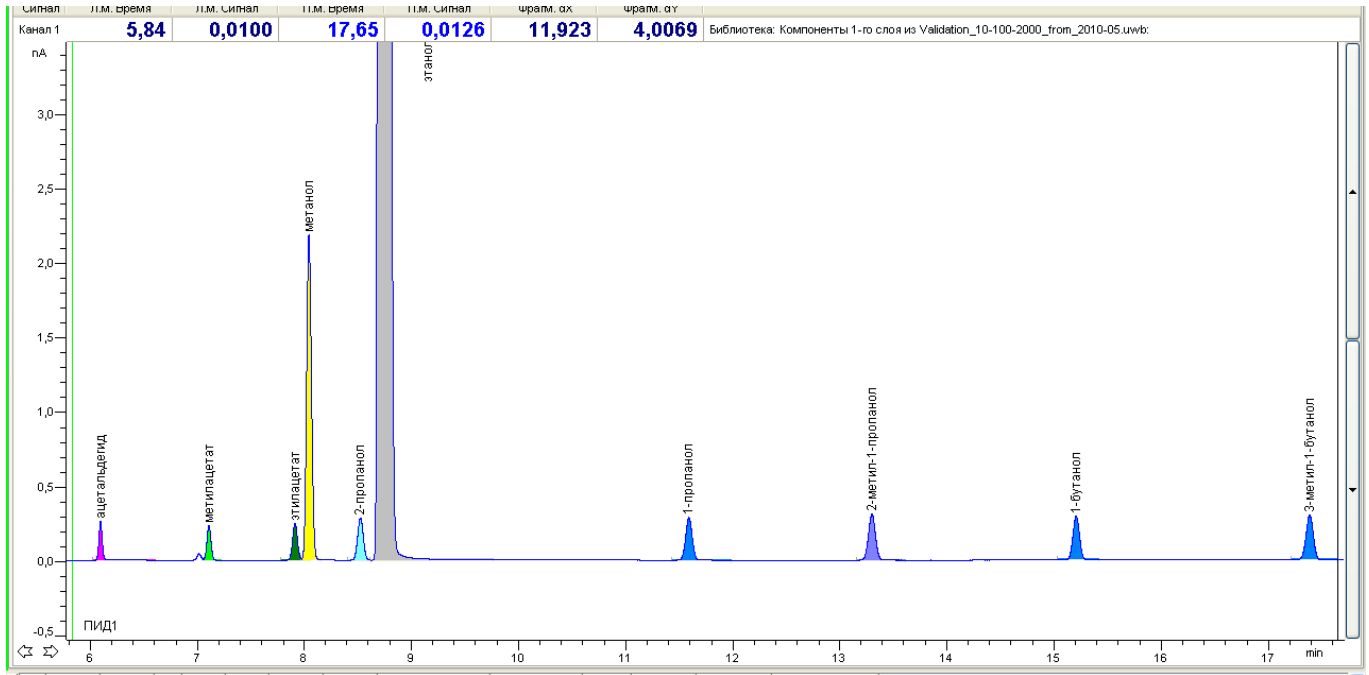


Рис. П4.225. Образец 8 изм. 15 - 0,5 мкл - Серия измерений 2000 мг.

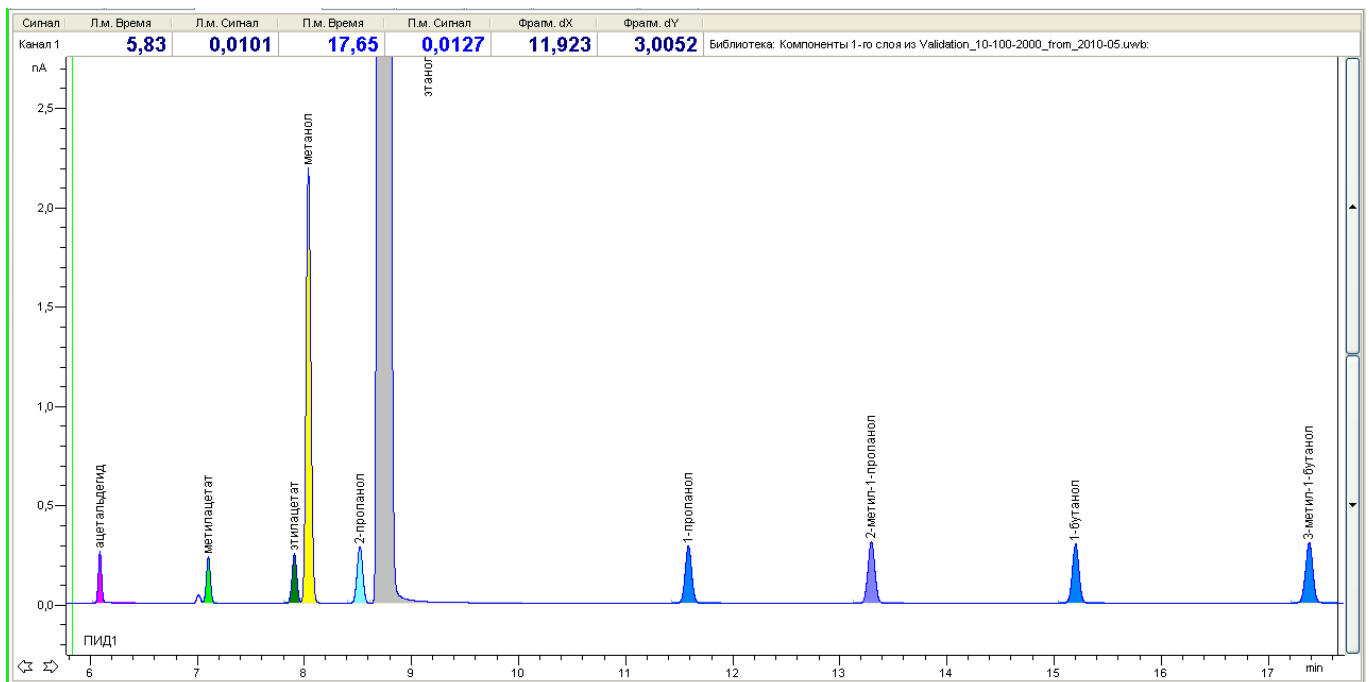


Рис. П4.226. Образец 8 изм. 16 - 0,5 мкл - Серия измерений 2000 мг.

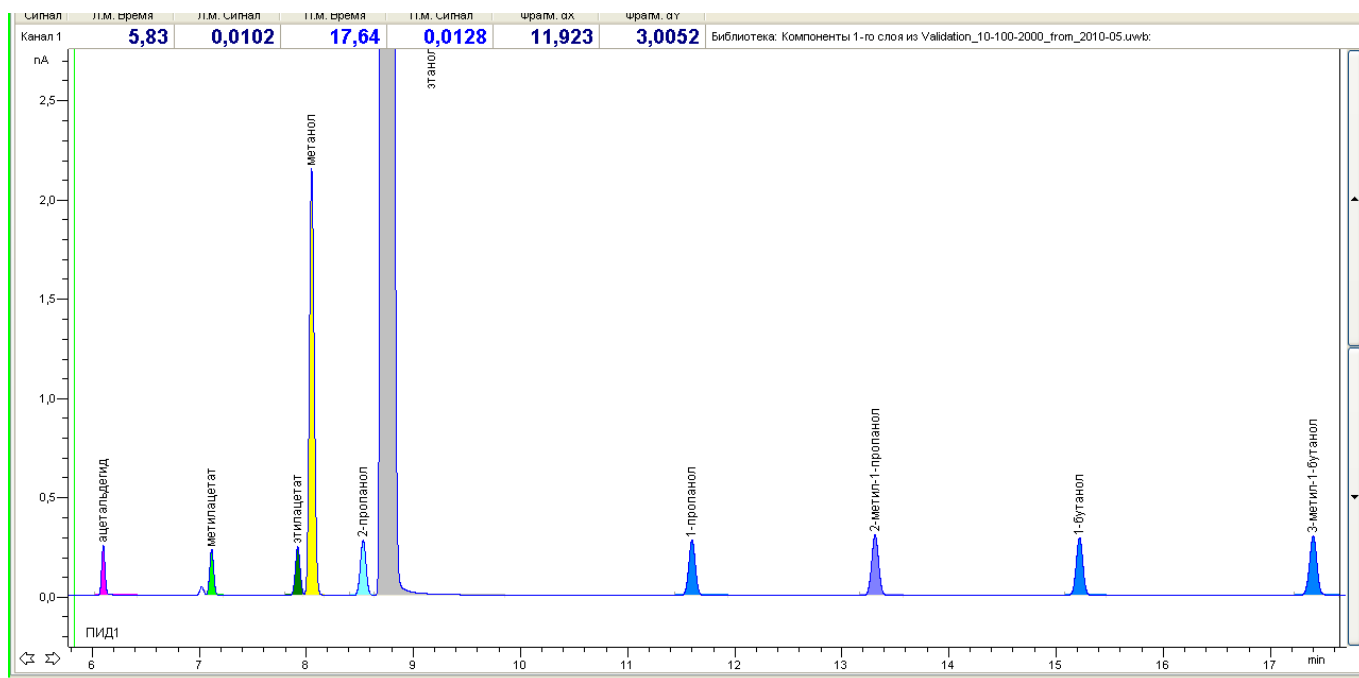


Рис. П4.227. Образец 8 изм. 17 - 0,5 мкл - Серия измерений 2000 мг.

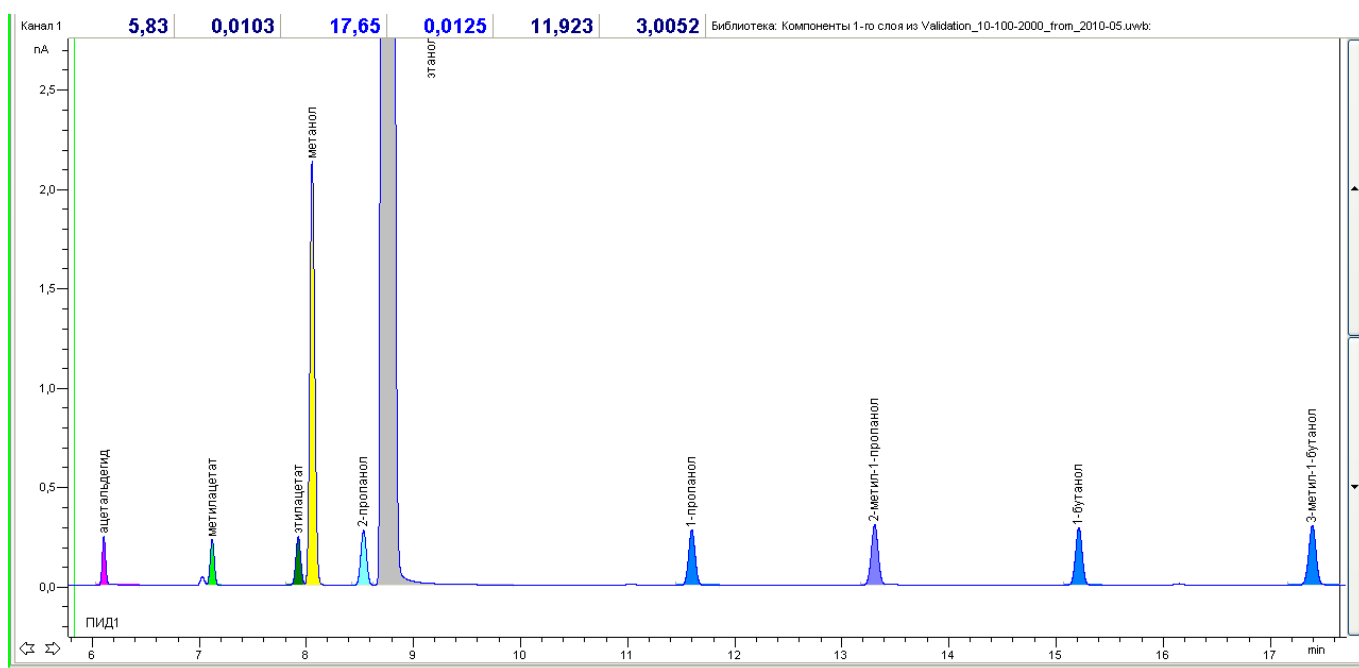


Рис. П4.228. Образец 8 изм. 18 - 0,5 мкл - Серия измерений 2000 мг.

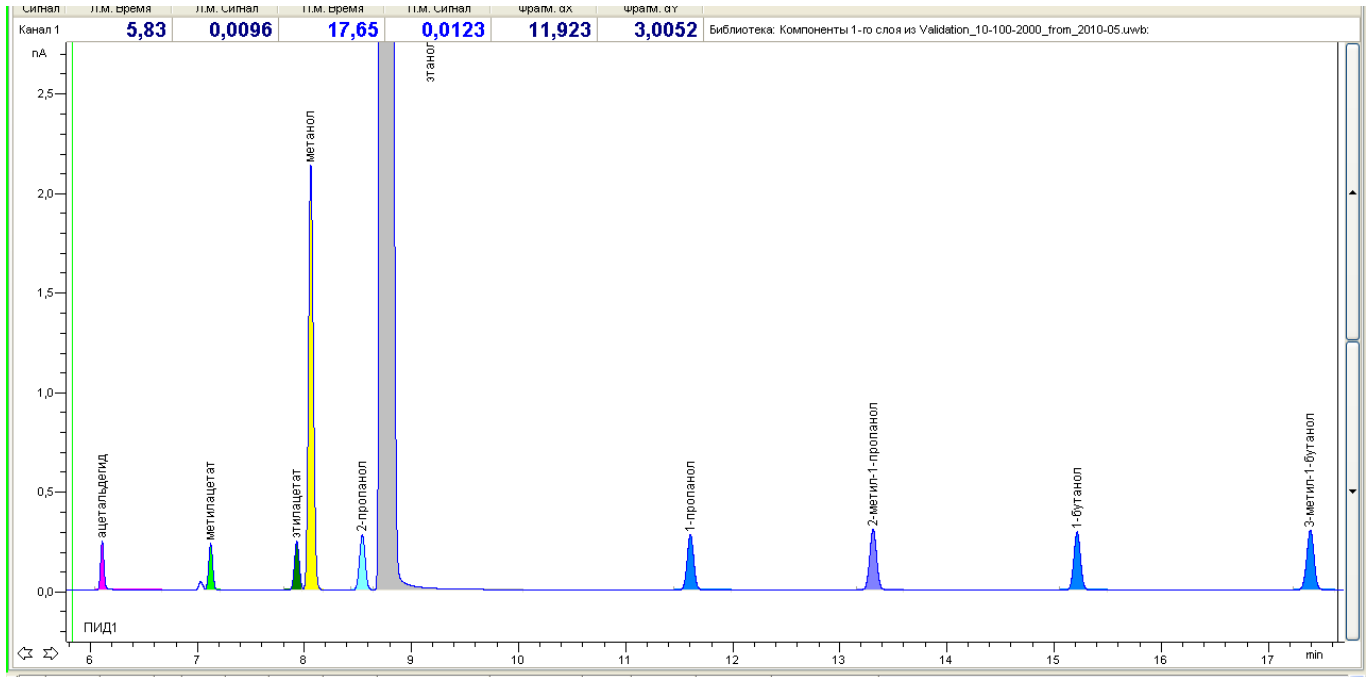


Рис. П4.229. Образец 8 изм. 19 - 0,5 мкл - Серия измерений 2000 мг.

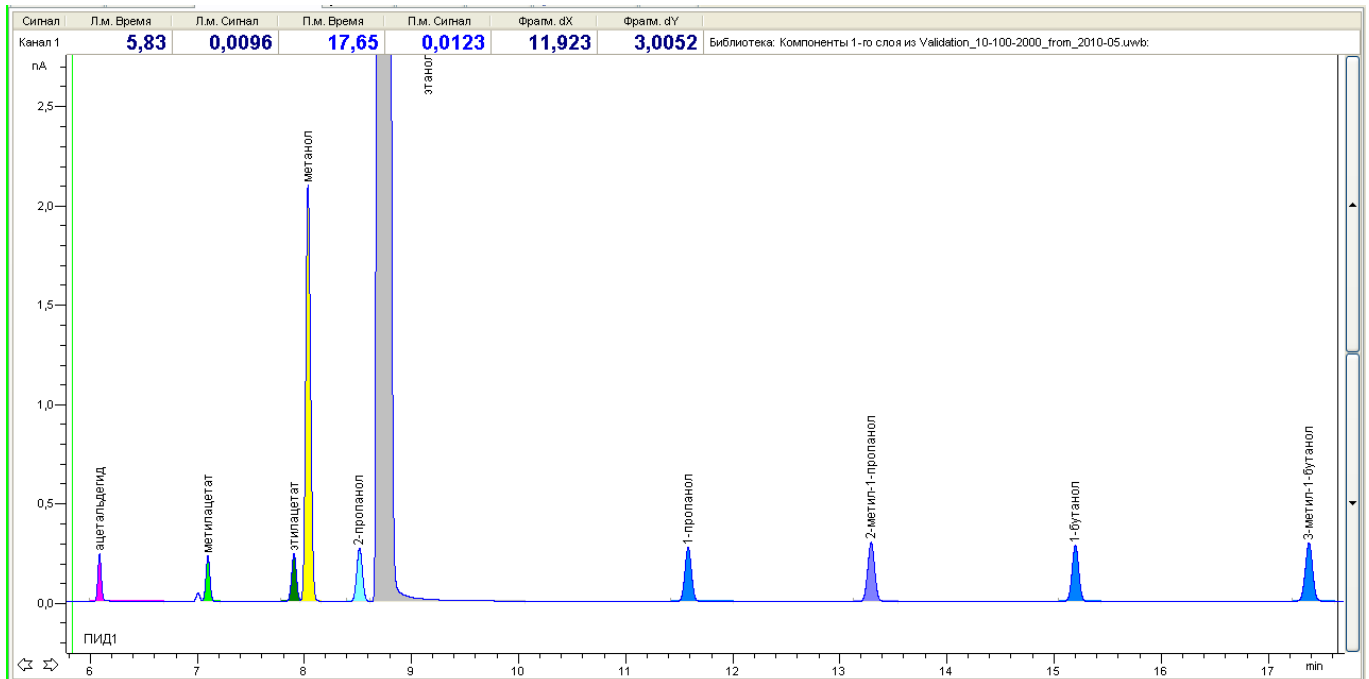


Рис. П4.230. Образец 8 изм. 20 - 0,5 мкл - Серия измерений 2000 мг.

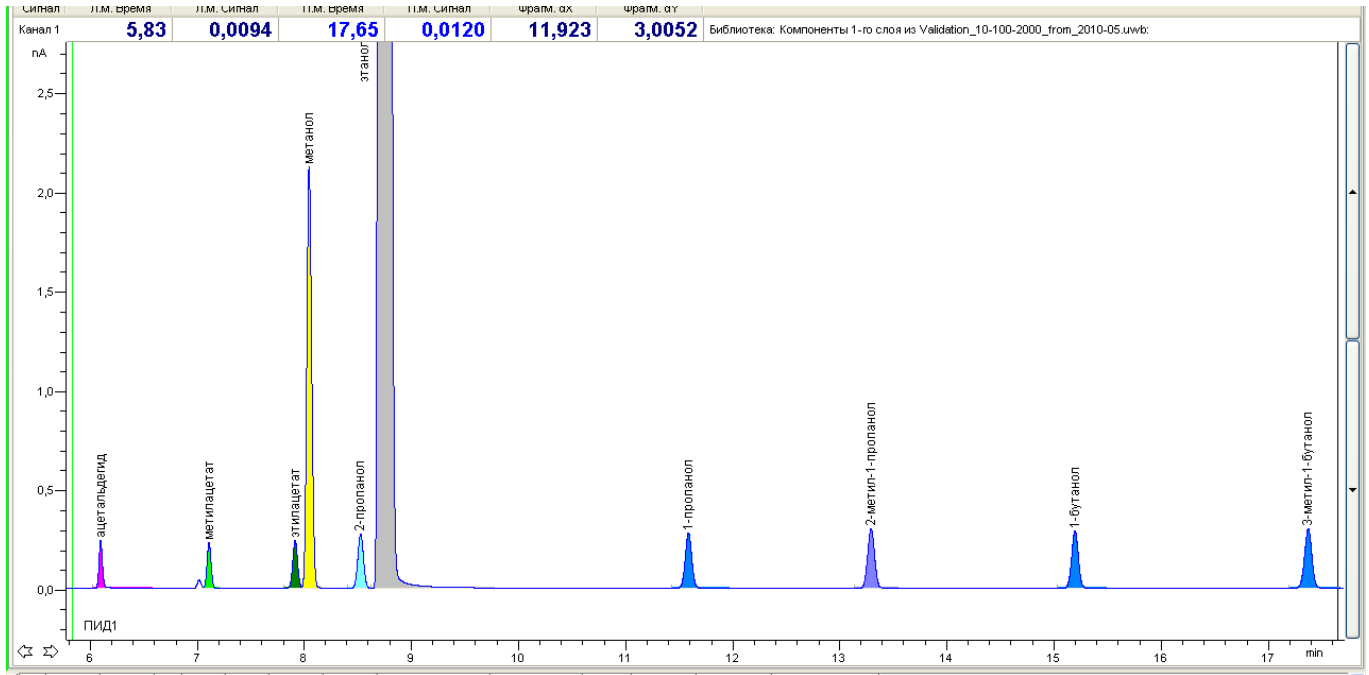


Рис. П4.231. Образец 8 изм. 21 - 0,5 мкл - Серия измерений 2000 мг.

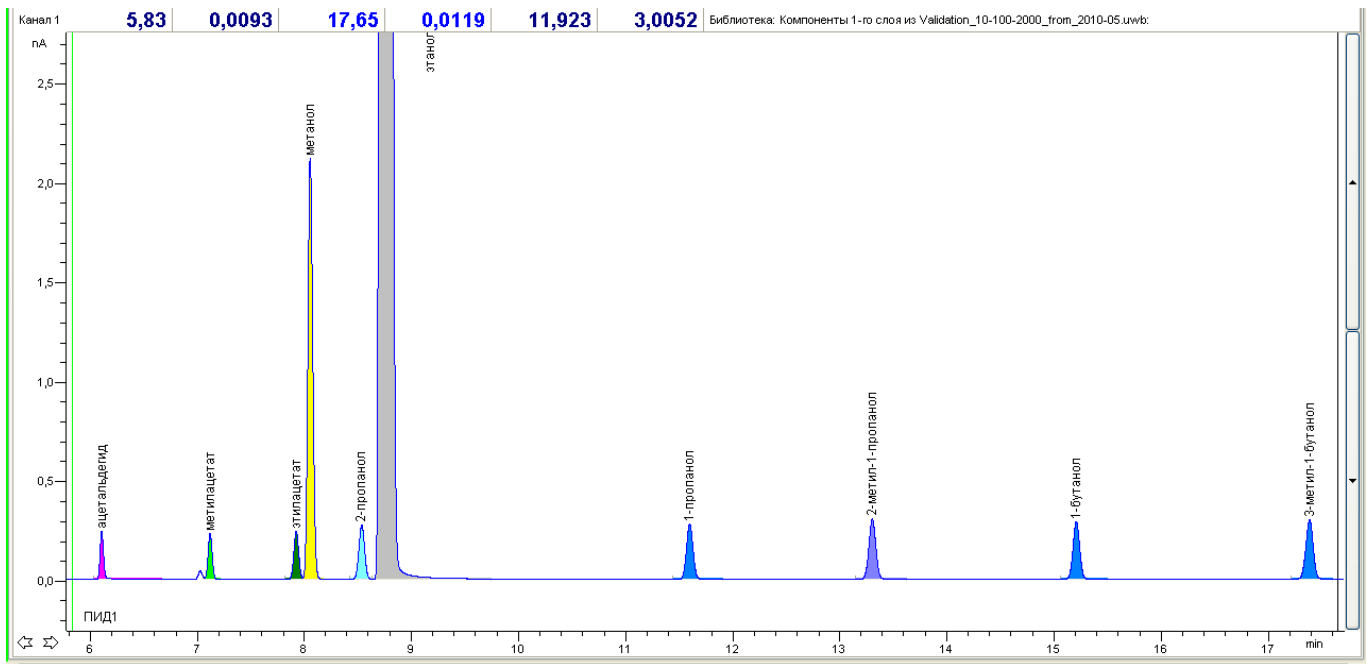


Рис. П4.232. Образец 8 изм. 22 - 0,5 мкл - Серия измерений 2000 мг.

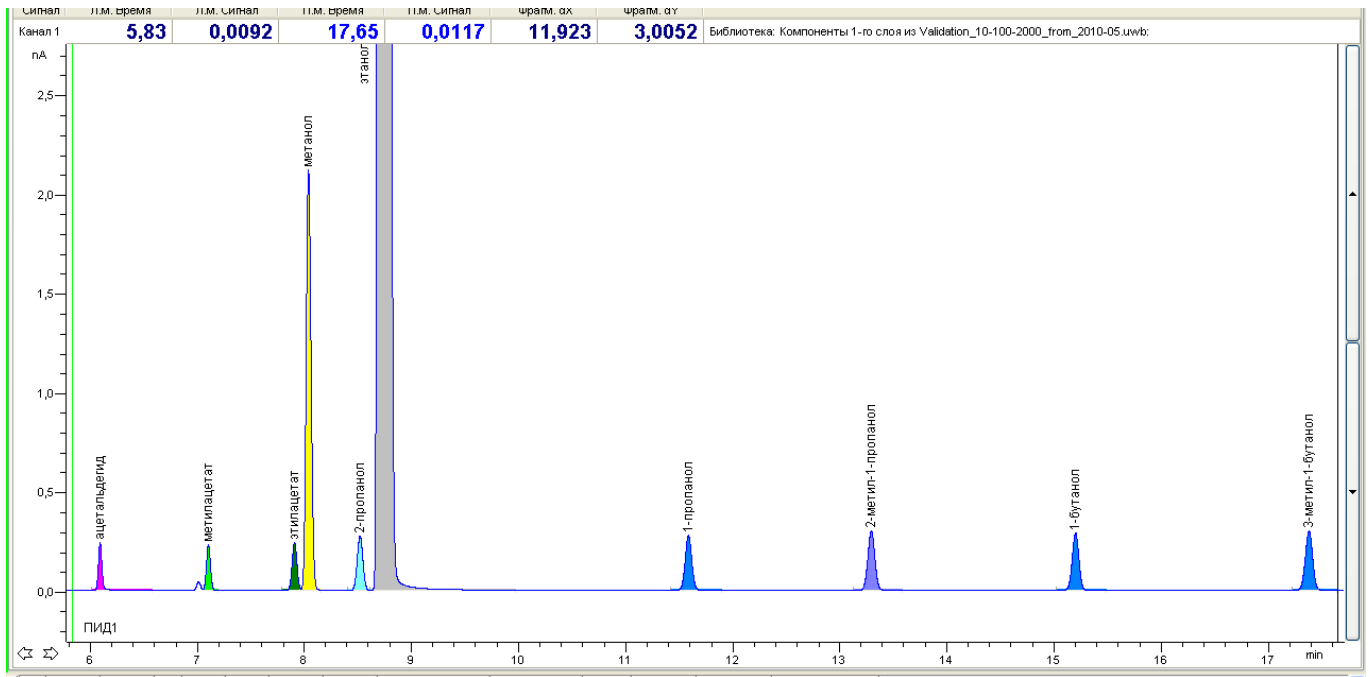


Рис. П4.233. Образец 8 изм. 23 - 0,5 мкл - Серия измерений 2000 мг.

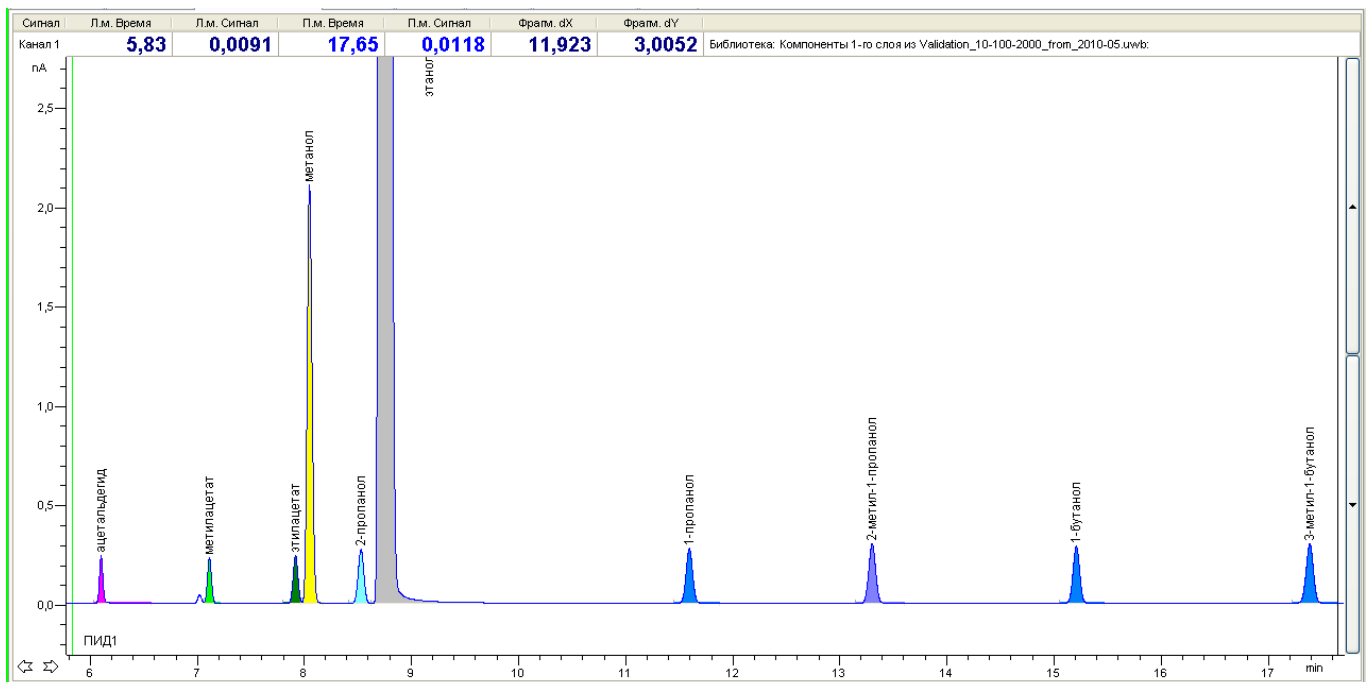


Рис. П4.234. Образец 8 изм. 24 - 0,5 мкл - Серия измерений 2000 мг.

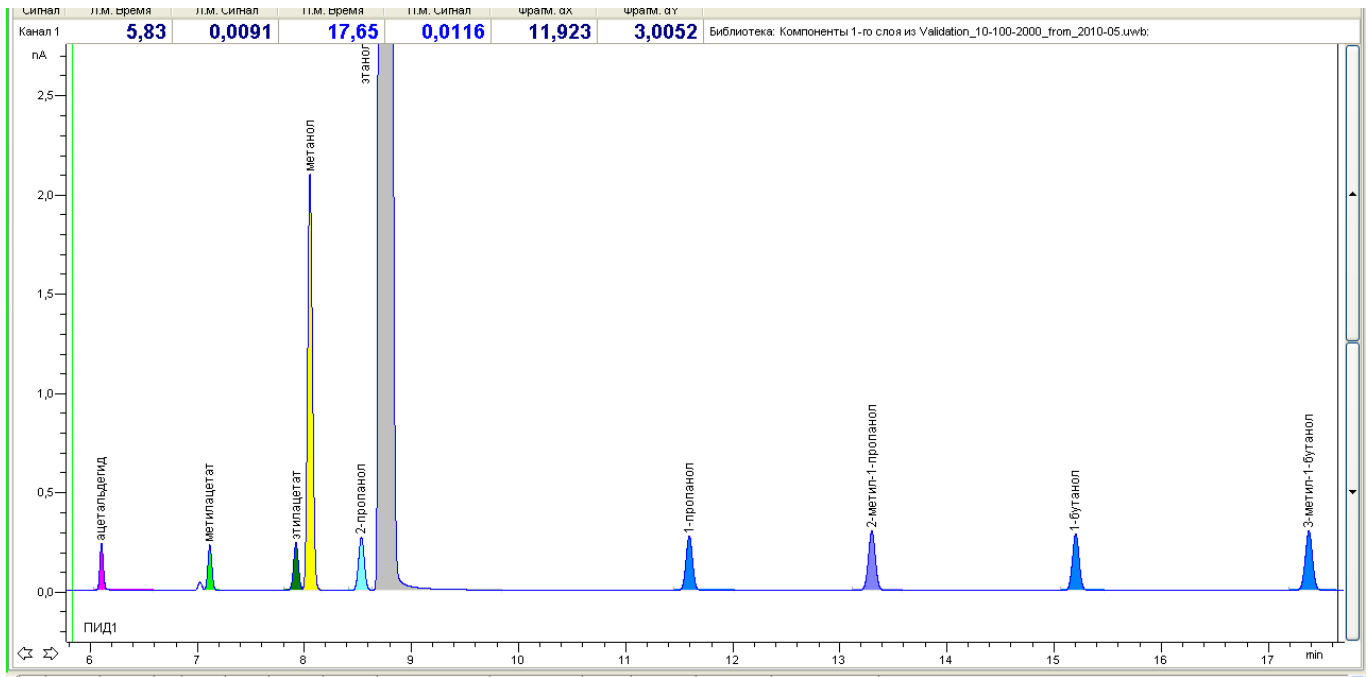


Рис. П4.235. Образец 8 изм. 25 - 0,5 мкл - Серия измерений 2000 мг.

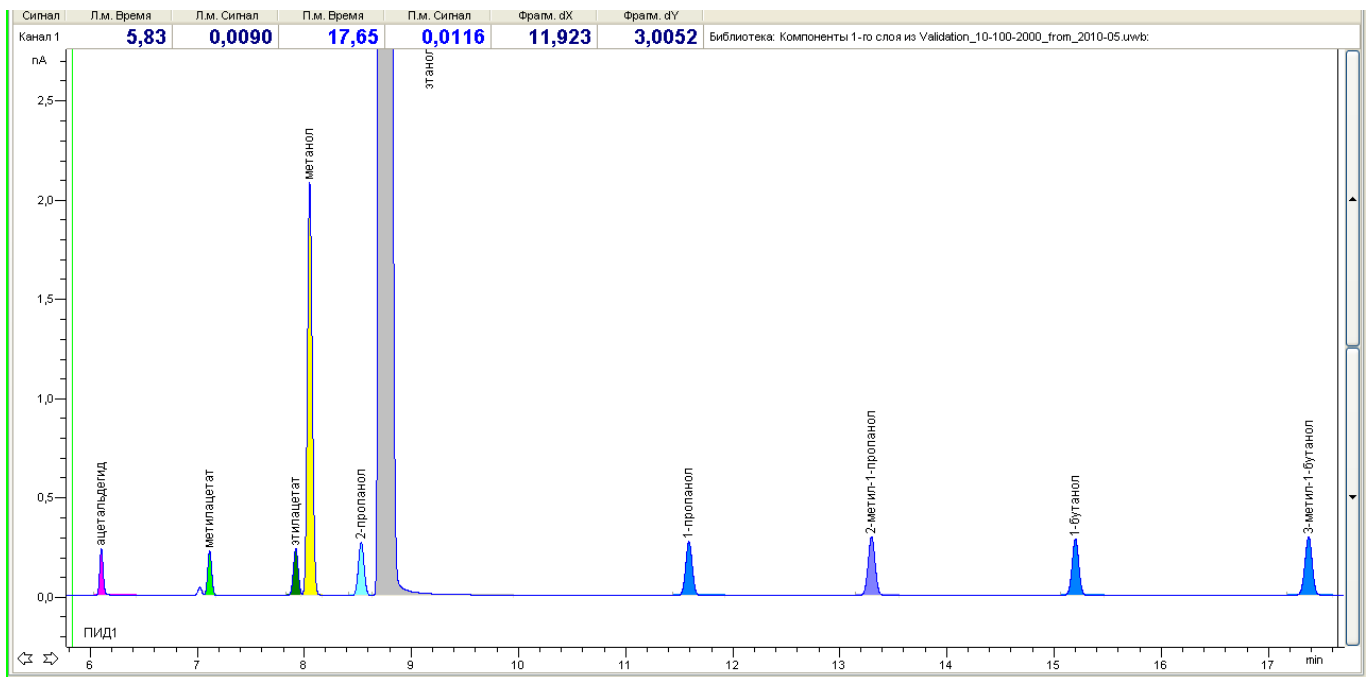


Рис. П4.236. Образец 8 изм. 26 - 0,5 мкл - Серия измерений 2000 мг.

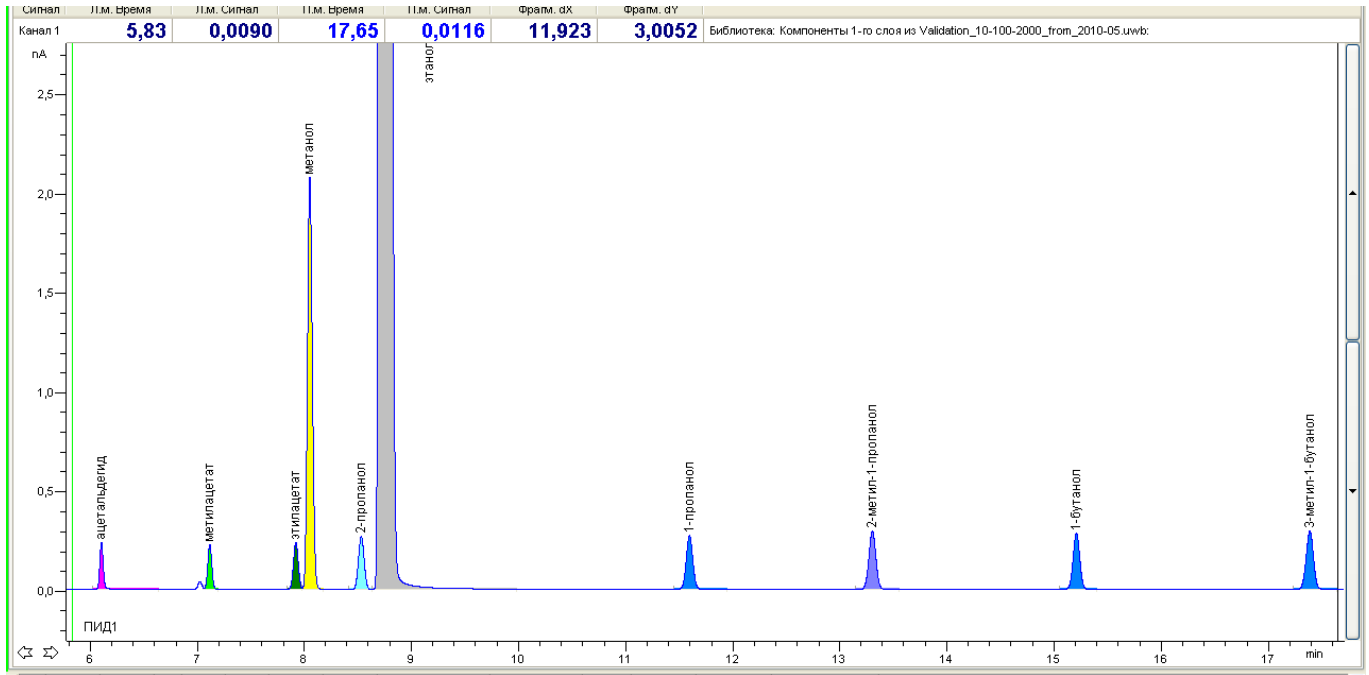


Рис. П4.237. Образец 8 изм. 27 - 0,5 мкл - Серия измерений 2000 мг.

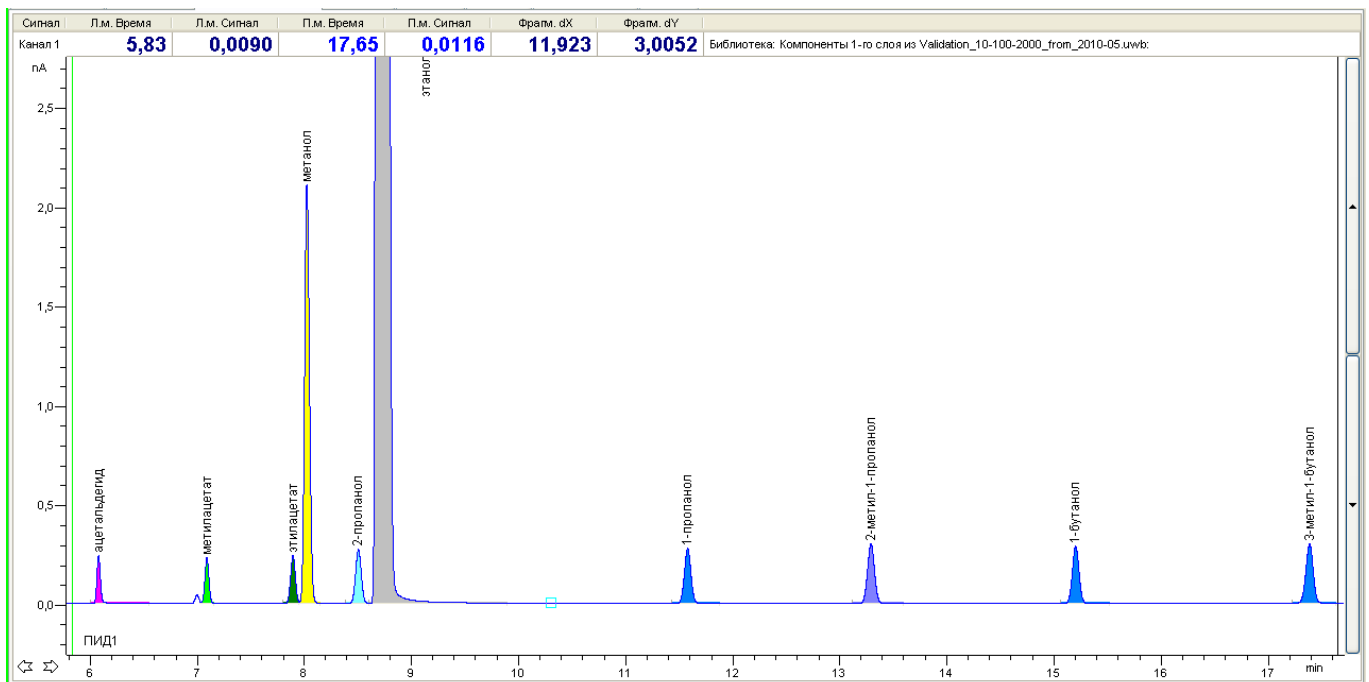


Рис. П4.238. Образец 8 изм. 28 - 0,5 мкл - Серия измерений 2000 мг.

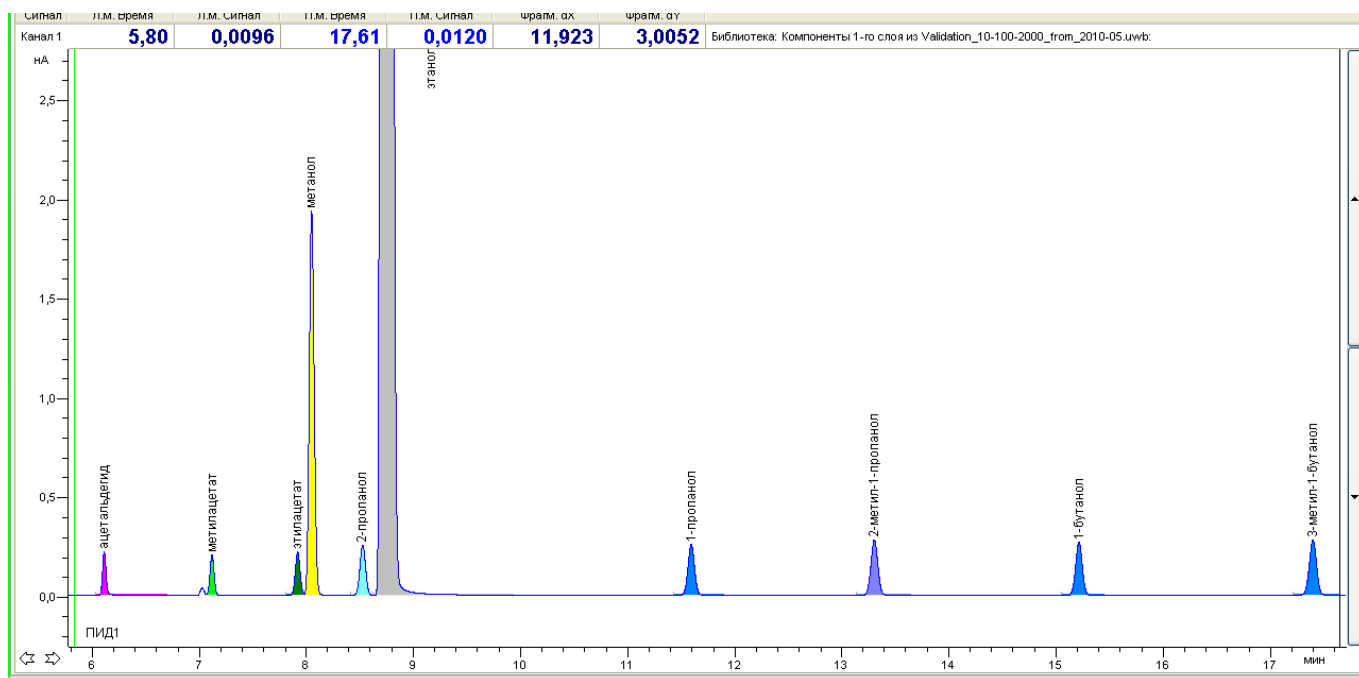


Рис. П4.239. Образец 8 изм. 29 - 0,5 мкл - Серия измерений 2000 мг.

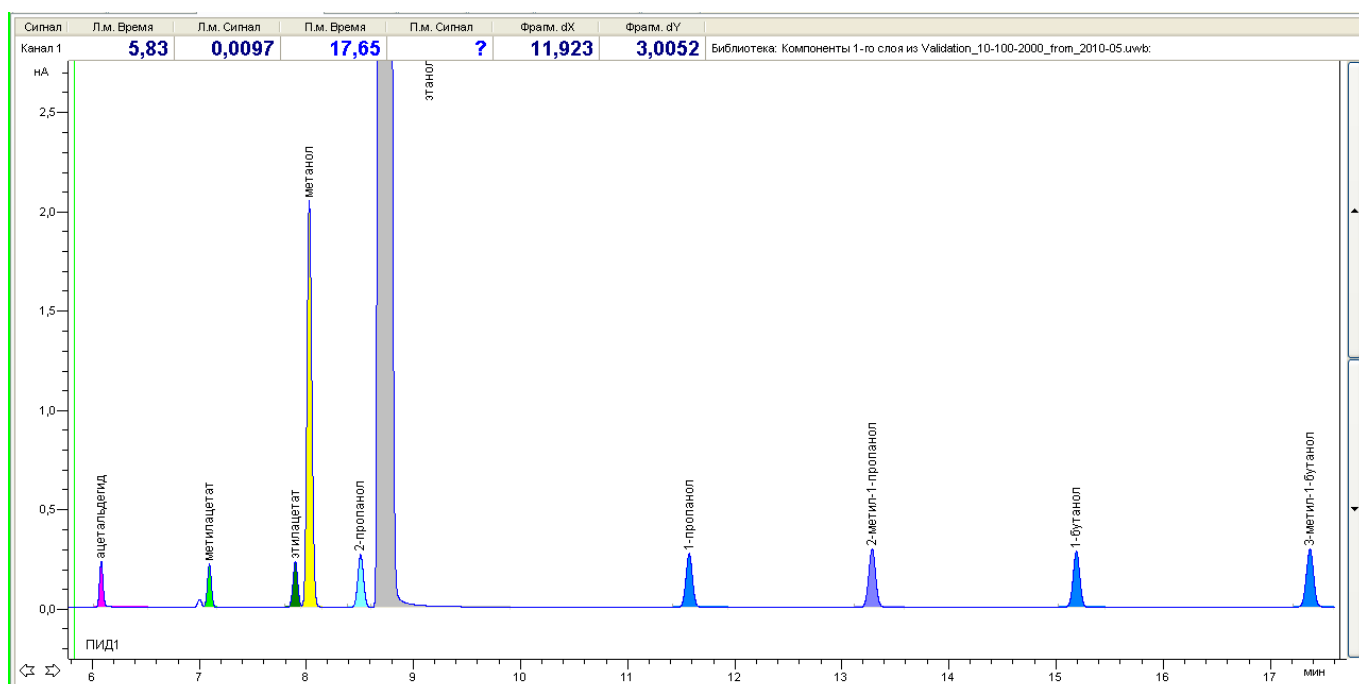


Рис. П4.240. Образец 8 изм. 30 - 0,5 мкл - Серия измерений 2000 мг.

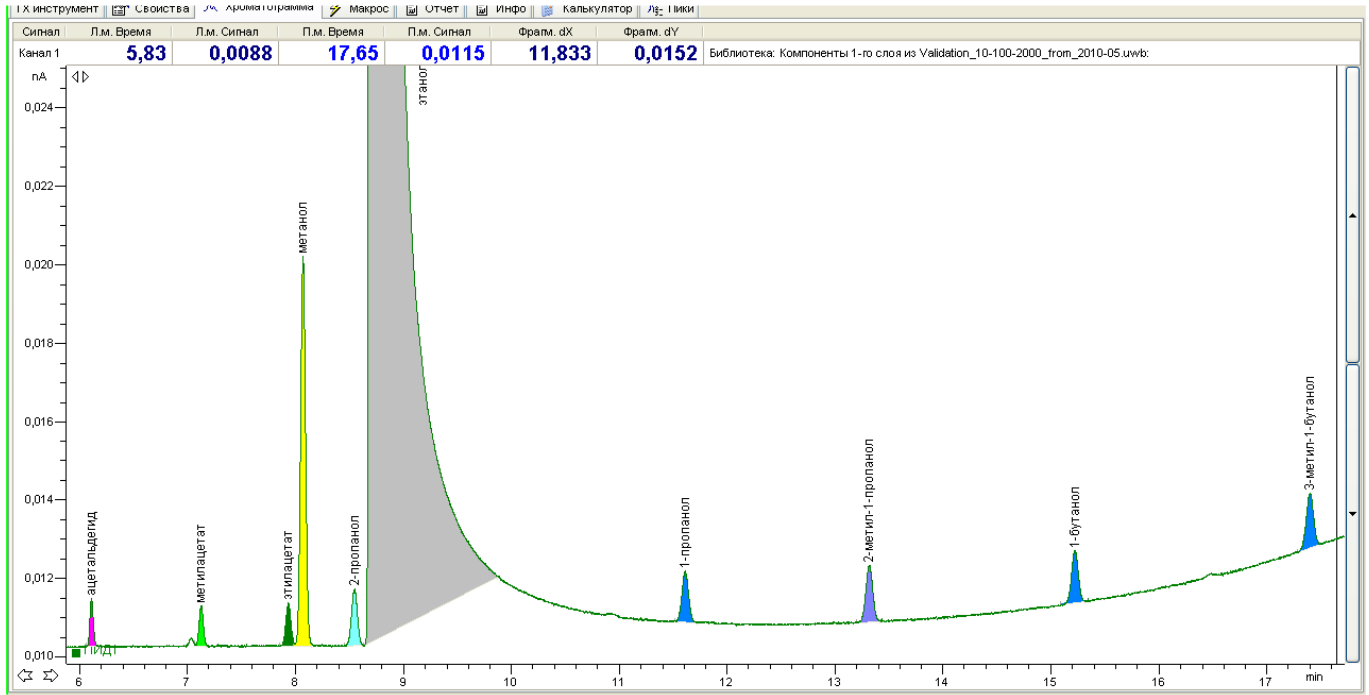


Рис. П4.241. Градуировка 10 мг - 0,5 мкл – 1 изм.

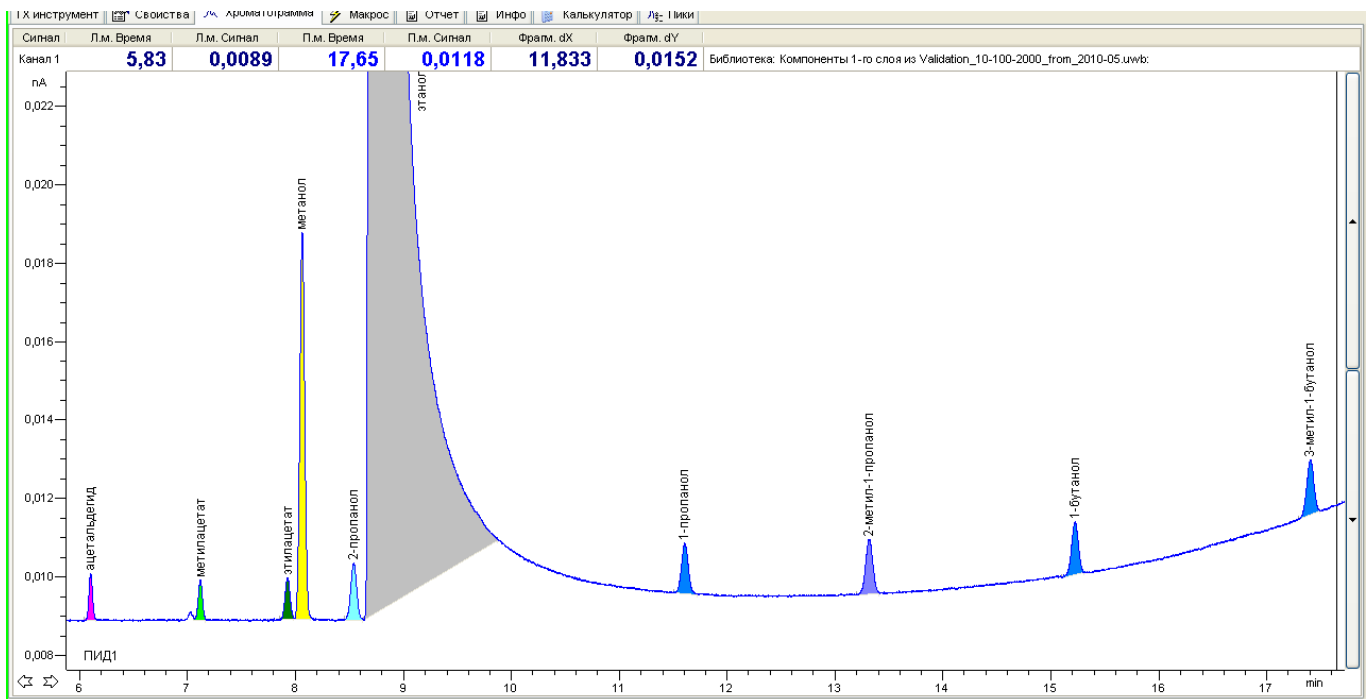


Рис. П4.242. Градуировка 10 мг - 0,5 мкл – 2 изм.

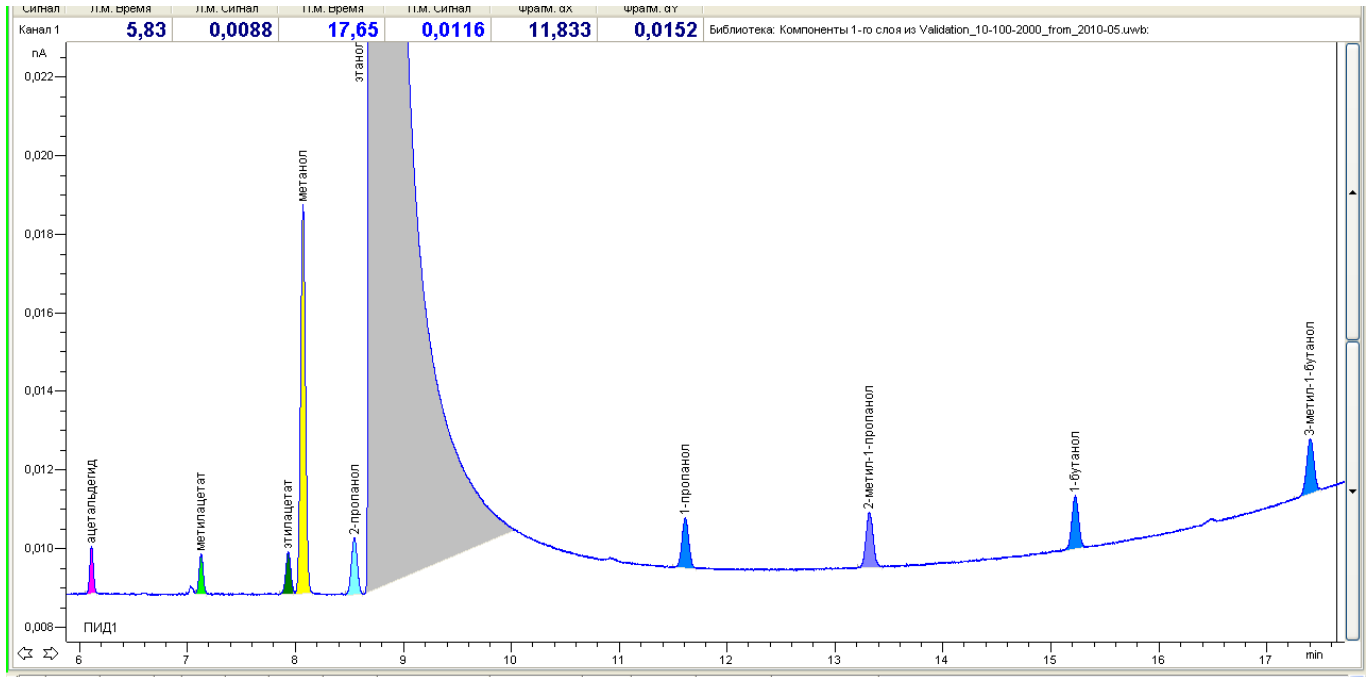


Рис. П4.243. Градуировка 10 мг - 0,5 мкл – 3 изм.

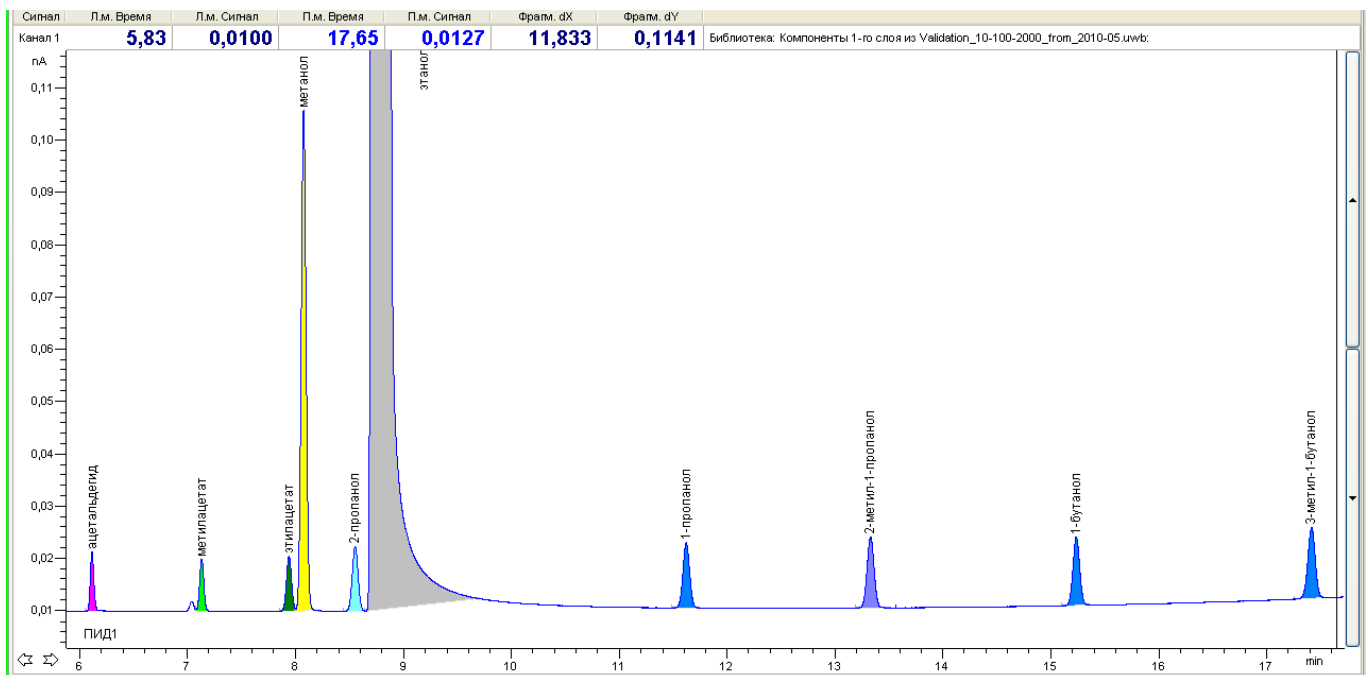


Рис. П4.244. Градуировка 100 мг - 0,5 мкл – 1 изм.

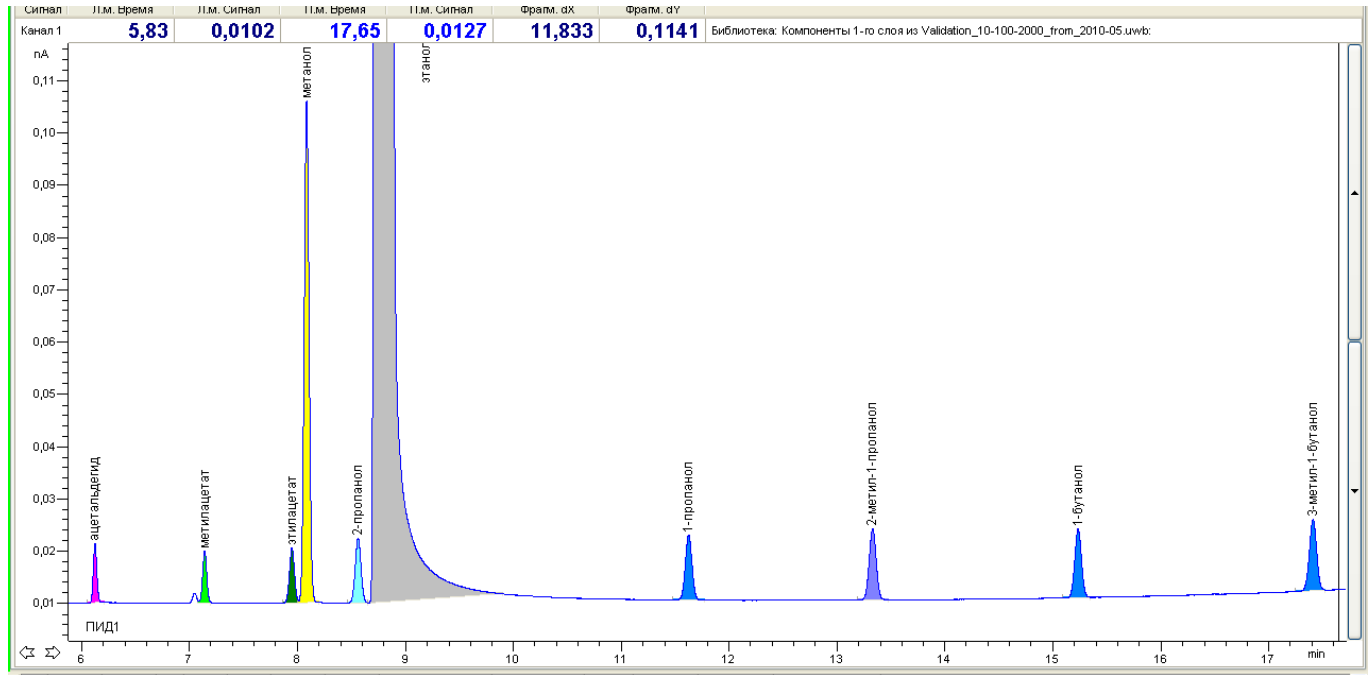


Рис. П4.245. Градуировка 100 мг - 0,5 мкл – 2 изм.

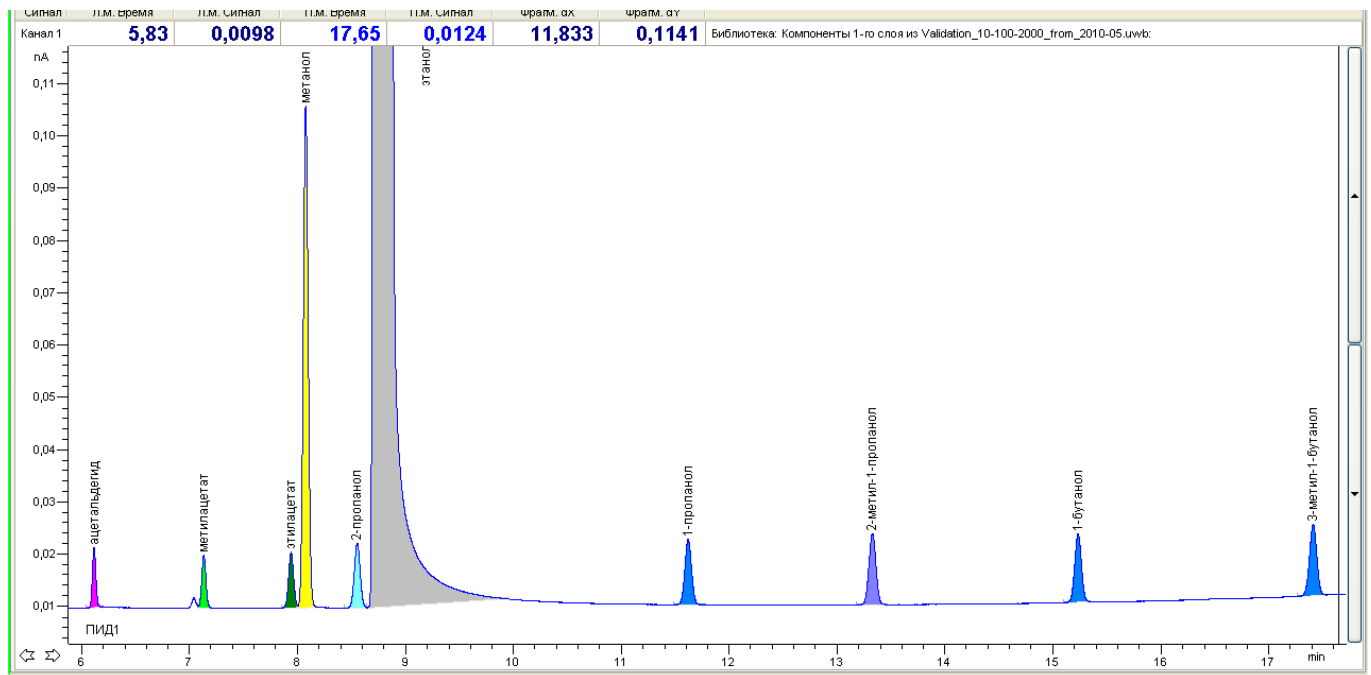


Рис. П4.246. Градуировка 100 мг - 0,5 мкл – 3 изм.

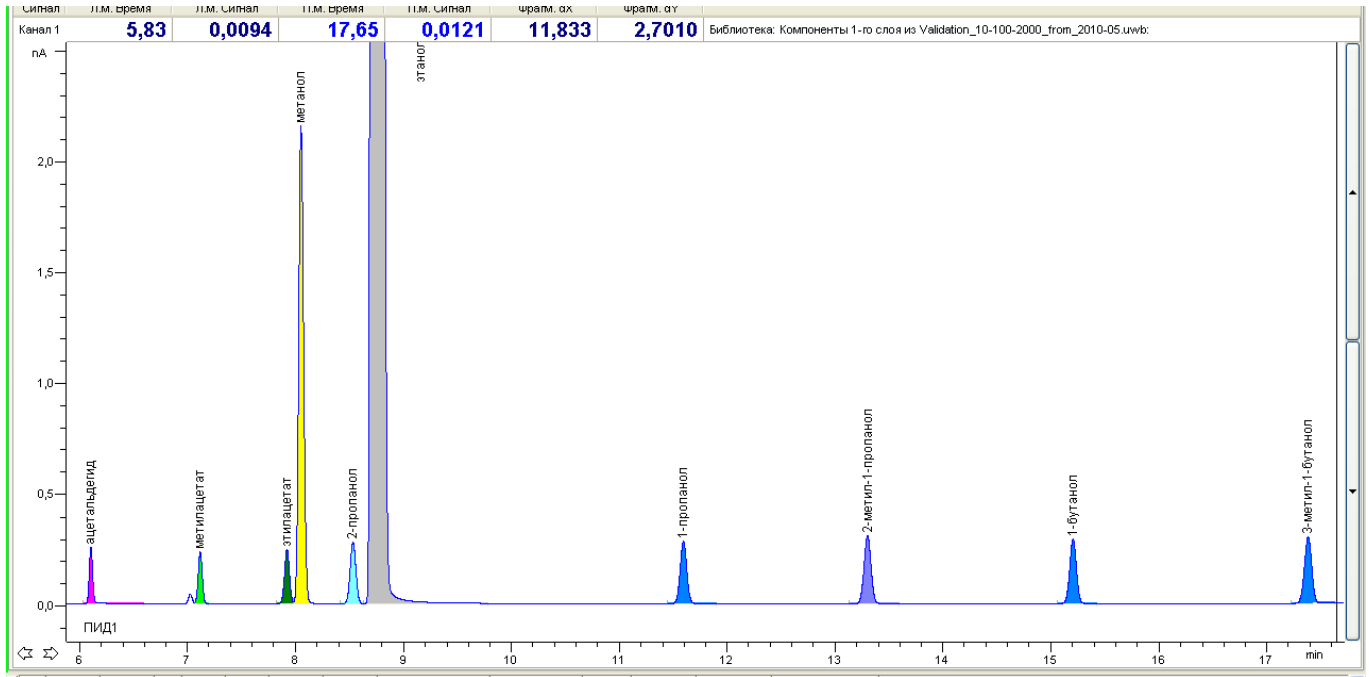


Рис. П4.247. Градуировка 2000 мг - 0,5 мкл – 1 изм.

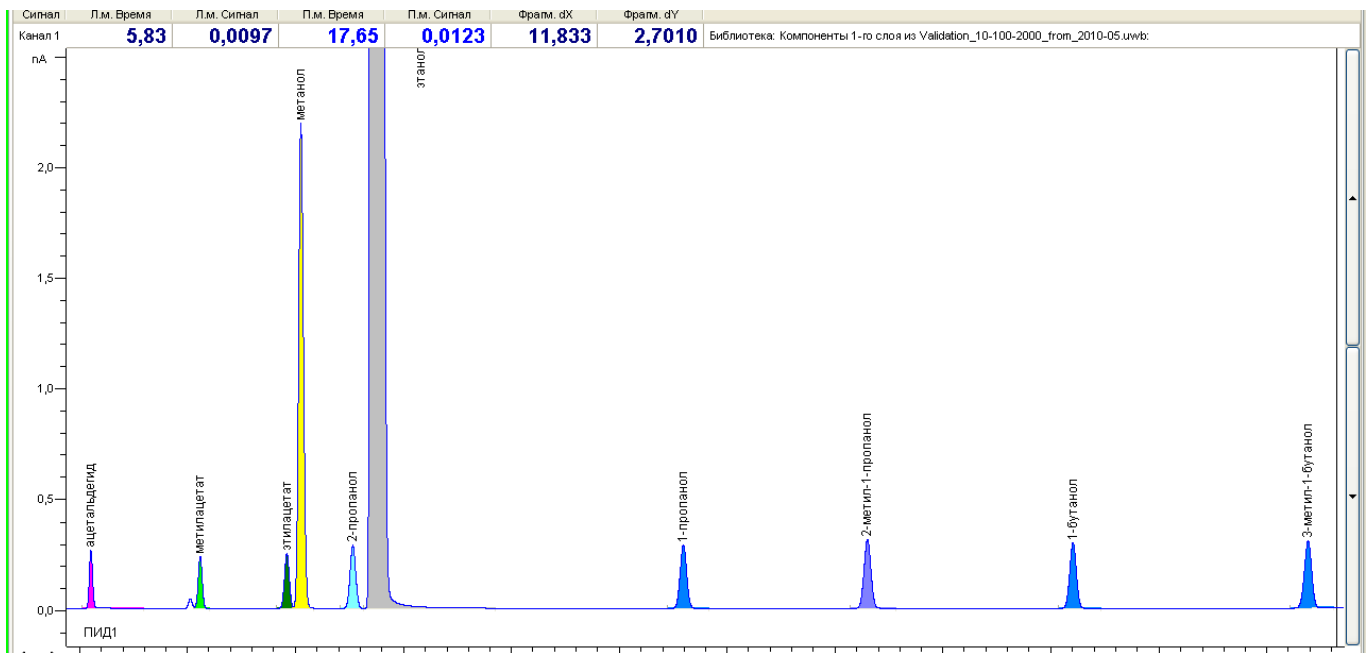


Рис. П4.248. Градуировка 2000 мг - 0,5 мкл – 2 изм.

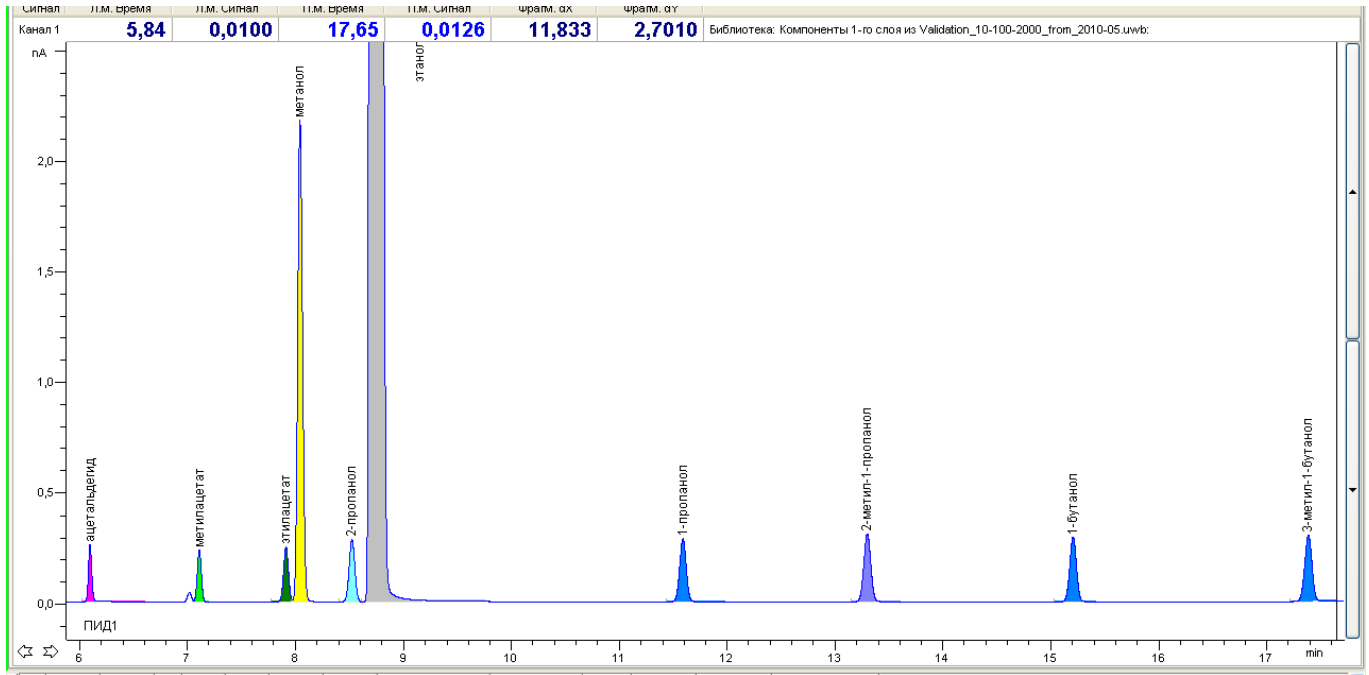


Рис. П4.249. Градуировка 2000 мг - 0,5 мкл – 3 изм.

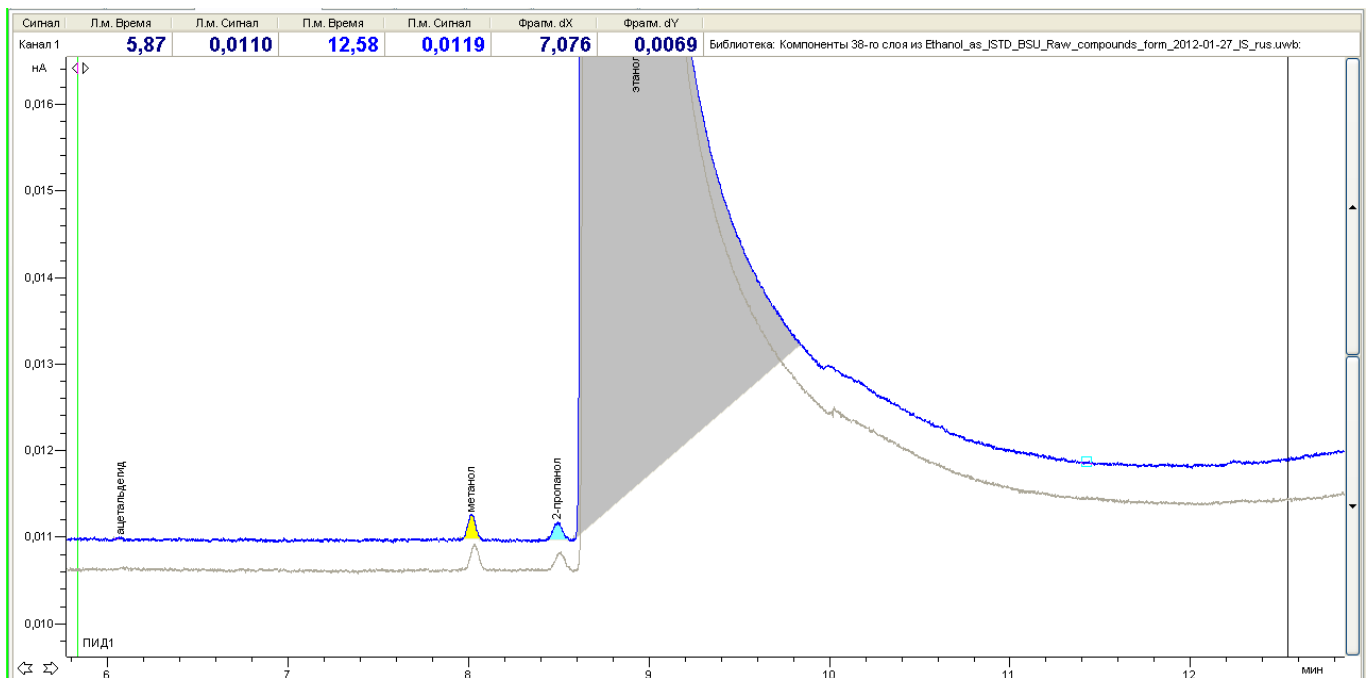


Рис. П4.250. Хроматограмма исходного этанола. - 0,5 мкл – 1 и 2 изм.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ ПО НАУКЕ И
ТЕХНОЛОГИЯМ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

ГУ «БЕЛОРУССКИЙ ИНСТИТУТ СИСТЕМНОГО АНАЛИЗА И
ИНФОРМАЦИОННОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ
СФЕРЫ» (ГУ «БелиСА»)

31.01. 2013 г.

№ Д20133

СПРАВКА
О ДЕПОНИРОВАНИИ РУКОПИСИ

Выдана Черепице С.В., Заяц Н.И., Коваленко А.Н., Кулевичу Н.В.,
Мазанику А.Л., Макоеду Н.М., Сытовой С.Н.

в том, что ГУ «Белорусский институт системного анализа и информационного обеспечения научно-технической сферы» депонировал в справочно-информационном фонде их рукопись **Прямое определение количественного состава примесей в алкогольной и спиртосодержащей продукции. Полное описание метода.**

Реферат, библиографическое описание рукописи размещены в Интернет <http://www.belisa.org.by/>.

И.о. директора



А.К. Сутурин