

МЕТРОЛОГИЯ : 2017

**Международная
научно-техническая конференция
«МЕТРОЛОГИЯ-2017»**

Конференция посвящается
Году науки в Республике Беларусь
и 25-летию Государственного комитета
по стандартизации Республики Беларусь

**Минск
БелГИМ
2017**

УДК 543.544:543.8

ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОДЕРЖАНИЯ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ В СПИРТСОДЕРЖАЩЕЙ ПРОДУКЦИИ

^aЧерепица С.В., ^aСытова С.Н., А.Л.Корбан^{a,b}
С.С.Ветохин^c, Н.И.Заяц^c,

^a *Институт ядерных проблем Белгосуниверситета, 220030, ул.Бобруйская, 11, Минск, Беларусь, e-mail: chere@inp.bsu.by, sytova@inp.bsu.by*

^b *Белорусский государственный университет, 220030, пр-т Независимости, 4, Минск, Беларусь, e-mail: karbonat_8@mail.ru*

^c *Белорусский государственный технологический университет, 220030, ул.Свердлова, 13А, Минск, Беларусь, e-mail: veto@bstu.unibel.by, zajatsni@mail.ru*

Аннотация

Представлены алгоритмы приготовления и метрологические характеристики стандартных образцов (СО) количественного состава летучих компонентов спиртосодержащей продукции. Величины концентраций исследуемых компонентов и их неопределенности представлены в размерности мг на литр абсолютного этанола в полном соответствии с требованиями регулирующих документов на спиртосодержащую продукцию [1-6]. Заявленные диапазоны величин концентраций позволяют использовать данные СО как для градуировки измерительных приборов, так и в качестве контрольных образцов для выполнения испытаний в соответствии стандартам [1-6].

Abstract

Preparation algorithms and metrological characteristics of reference materials of volatile compounds in ethanol containing products are presented. Values of concentrations of analyzed compounds and their uncertainties are presented in dimension mg per liter of absolute ethanol in full compliance with regulatory requirements [1-6].

Range of concentration values allows to use the proposed standard solutions for calibration of gas chromatograph and so as to perform control tests according to the standards [1-6].

Введение

Комплект СО состоит из 5 водно-этанольных смесей: РВЭ-А, РВЭ-С, РВЭ-1, РВЭ-2 и РВЭ-3, метрологические характеристики которых представлены в Таблице 1. Процедура приготовления СО прошла метрологическую экспертизу при аттестации соответствующей методики выполнения в соответствии с Федеральным законом ФЗ №102 «Об обеспечении единства измерений» и ГОСТ Р 8.563-2009 в Федеральном агентстве по техническому регулированию и метрологии Российской Федерации (Росстандарт). Выдано свидетельство № 253.0169/01.00258/2013. Экспериментальные испытания метода прямого определения летучих компонентов в спиртосодержащей продукции и приготовленных СО были выполнены в производственной лаборатории ОАО «Дятловский ликеро-водочный завод «Алгонь» и в отделе испытаний пищевой и с/х продукции РУП «Молодечненский ЦСМС».

Приготовление СО выполняют объемно-весовым методом [7] путем последовательного добавления в исходную водно-этанольную смесь с объемным содержанием этанола 40% следующих летучих компонентов: 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). Вначале готовят смесь РВЭ-А с наибольшими величинами концентраций летучих компонентов. Путем разбавления смеси РВЭ-А исходной водно-этанольной смесью последо-

МЕТРОЛОГИЯ-2017

вательно получают смеси РВЭ-С и РВЭ-1. Далее готовят смеси РВЭ-2 и РВЭ-3 путем разбавления смеси РВЭ-С исходной водно-этанольной смесью.

Шаблоны в виде таблиц MS Excel с алгоритмами расчета величин концентраций и их неопределенностей, размещены в свободном доступе <http://inp.bsu.by/labs/lar/ethanol.html>.

Таблица 1. Параметры экспериментальных образцов смесей водно-этанольных РВЭ количественного содержания исследуемых летучих компонентов.

| Наименование компонента | | РВЭ-3 | | РВЭ-2 | | РВЭ-1 | | РВЭ-С | | РВЭ-А | |
|-------------------------|-----------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|
| | | С | u(C)/C | С | u(C)/C | С | u(C)/C | С | u(C)/C | С | u(C)/C |
| ацетальдегид | мг/л (АА) | 1 | 0,07 | 9 | 0,02 | 50 | 0,02 | 500 | 0,02 | 5000 | 0,02 |
| | мкг/г | 0,4 | 0,07 | 3,8 | 0,02 | 21 | 0,02 | 210 | 0,02 | 2100 | 0,02 |
| | мг/л | 0,4 | 0,07 | 3,6 | 0,02 | 20 | 0,02 | 200 | 0,02 | 2000 | 0,02 |
| метилацетат | мг/л (АА) | 1 | 0,07 | 9 | 0,02 | 50 | 0,02 | 500 | 0,02 | 5000 | 0,02 |
| | мкг/г | 0,4 | 0,07 | 3,8 | 0,02 | 21 | 0,02 | 210 | 0,02 | 2100 | 0,02 |
| | мг/л | 0,4 | 0,07 | 3,6 | 0,02 | 20 | 0,02 | 200 | 0,02 | 2000 | 0,02 |
| этилацетат | мг/л (АА) | 1 | 0,07 | 9 | 0,02 | 50 | 0,02 | 500 | 0,02 | 5000 | 0,02 |
| | мкг/г | 0,4 | 0,07 | 3,8 | 0,02 | 21 | 0,02 | 210 | 0,02 | 2100 | 0,02 |
| | мг/л | 0,4 | 0,07 | 3,6 | 0,02 | 20 | 0,02 | 200 | 0,02 | 2000 | 0,02 |
| метанол | мг/л (АА) | 5.7 | 0,13 | 13.3 | 0,06 | 60 | 0,02 | 500 | 0,02 | 5000 | 0,02 |
| | мкг/г | 2.4 | 0,13 | 5.6 | 0,06 | 25 | 0,02 | 210 | 0,02 | 2100 | 0,02 |
| | мг/л | 2.3 | 0,13 | 5.32 | 0,06 | 24 | 0,02 | 200 | 0,02 | 2000 | 0,02 |
| | % (АА) | 0.0007 | 0,13 | 0.002 | 0,06 | 0.008 | 0,02 | 0,063 | 0,02 | 0,631 | 0,02 |
| | % | 0.0003 | 0,13 | 0.0007 | 0,06 | 0.003 | 0,02 | 0,025 | 0,02 | 0,252 | 0,02 |
| 2-пропанол | мг/л (АА) | 1 | 0,097 | 9 | 0,02 | 50 | 0,02 | 500 | 0,02 | 5000 | 0,02 |
| | мкг/г | 0,4 | 0,097 | 3,8 | 0,02 | 21 | 0,02 | 210 | 0,02 | 2100 | 0,02 |
| | мг/л | 0,4 | 0,097 | 3,6 | 0,02 | 20 | 0,02 | 200 | 0,02 | 2000 | 0,02 |
| 1-пропанол | мг/л (АА) | 1 | 0,07 | 9 | 0,02 | 50 | 0,02 | 500 | 0,02 | 5000 | 0,02 |
| | мкг/г | 0,4 | 0,07 | 3,8 | 0,02 | 21 | 0,02 | 210 | 0,02 | 2100 | 0,02 |
| | мг/л | 0,4 | 0,07 | 3,6 | 0,02 | 20 | 0,02 | 200 | 0,02 | 2000 | 0,02 |
| изобутанол | мг/л (АА) | 1 | 0,07 | 9 | 0,02 | 50 | 0,02 | 500 | 0,02 | 5000 | 0,02 |
| | мкг/г | 0,4 | 0,07 | 3,8 | 0,02 | 21 | 0,02 | 210 | 0,02 | 2100 | 0,02 |
| | мг/л | 0,4 | 0,07 | 3,6 | 0,02 | 20 | 0,02 | 200 | 0,02 | 2000 | 0,02 |
| н-бутанол | мг/л (АА) | 1 | 0,07 | 9 | 0,02 | 50 | 0,02 | 500 | 0,02 | 5000 | 0,02 |
| | мкг/г | 0,4 | 0,07 | 3,8 | 0,02 | 21 | 0,02 | 210 | 0,02 | 2100 | 0,02 |
| | мг/л | 0,4 | 0,07 | 3,6 | 0,02 | 20 | 0,02 | 200 | 0,02 | 2000 | 0,02 |
| изоамилол | мг/л (АА) | 1 | 0,07 | 9 | 0,02 | 50 | 0,02 | 500 | 0,02 | 5000 | 0,02 |
| | мкг/г | 0,4 | 0,07 | 3,8 | 0,02 | 21 | 0,02 | 210 | 0,02 | 2100 | 0,02 |
| | мг/л | 0,4 | 0,07 | 3,6 | 0,02 | 20 | 0,02 | 200 | 0,02 | 2000 | 0,02 |

Для удобства пользователей смеси расфасованы в стандартные 2 мл микровиалы (Рис. 1) для автоматических дозаторов жидких проб газовых хроматографов и готовы к непосредственному использованию без какой-либо предварительной пробоподготовки.

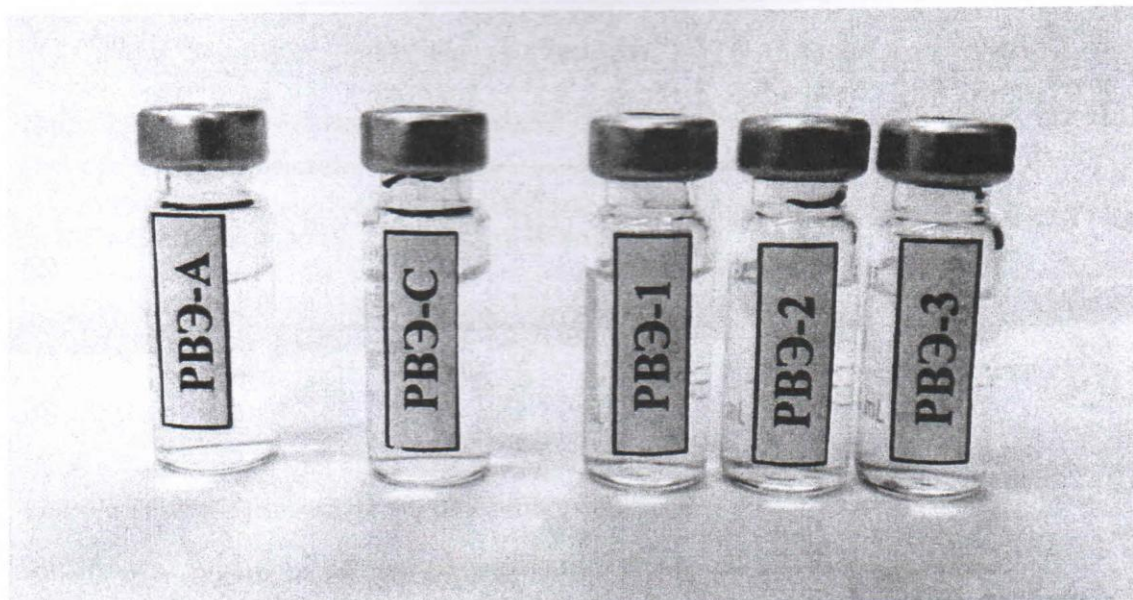


Рис. 1. Внешний вид набора стандартных образцов летучих компонентов в водно-этанольной смеси РВЭ с объемным содержанием этанола 40%.

Алгоритм оценки метрологических характеристик

Величины концентраций *i*-го летучего компонента в водно-этанольной смеси РВЭ-А в размерностях мг на литр абсолютного этанола и мг на мг смеси могут быть представлены следующими выражениями, соответственно:

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

$$C^i(A) = \frac{C^i \cdot m_A^i + C^i(Et) \cdot m_A^{Et}}{M_A}, \quad (2)$$

$$C^{Et}(A) = \frac{C^{Et}(Et) \cdot m_A^{Et}}{M_A}, \quad (3)$$

где $C^{Et}(A)$ – массовая концентрация (мг на мг смеси) этанола в смеси РВЭ-А; C^i – массовая концентрация (мг на мг смеси) основного *i*-го компонента в исходном веществе *i*-ого определяемого летучего компонента; $C^i(Et)$ – массовая концентрация (мг на мг смеси) *i*-го компонента в исходном этаноле; $C^{Et}(Et)$ – массовая концентрация (мг на мг смеси) этанола в исходном этаноле; $M_A = m_A^{Et} + \sum_i m_A^i$ – масса добавленных в смесь РВЭ-А исходной водно-этанольной смеси и всех исходных *j*-х летучих компонентов, мг; m_A^i – масса добавленного *i*-го определяемого летучего компонента в смесь РВЭ-А, мг; m_A^{Et} – масса добавленного ис-

МЕТРОЛОГИЯ-2017

ходного этанола в смесь РВЭ-А, мг; ρ_{Et} – плотность безводного этанола, мг/л, при нормальных условиях $\rho_{Et}=789270$ мг/л.

Расчёт стандартной неопределённости массовой концентрации (мг на л безводного спирта) i -го компонента в смеси РВЭ-А происходит по следующей формуле:

$$u(C_*^i(A)) = \rho_{Et} \cdot \sqrt{\left(\frac{C^i \cdot u(m_A^i)}{C^{Et}(Et) \cdot m_A^{Et}}\right)^2 + \left(\frac{m_A^i \cdot u(C^i)}{C^{Et}(Et) \cdot m_A^{Et}}\right)^2 + \left(\frac{C^i \cdot m_A^i \cdot u(m_A^{Et})}{C^{Et}(Et) \cdot (m_A^{Et})^2}\right)^2 + \left(\frac{u(C^i(Et))}{C^{Et}(Et)}\right)^2 + \left(\frac{C^i(A) \cdot u(C^{Et}(Et))}{\rho_{Et} \cdot C^{Et}(Et)}\right)^2}, \quad (4)$$

$$u(C^{Et}(A)) = \sqrt{\left(\frac{C^{Et}(Et)}{M_A} \cdot u(m_A^{Et})\right)^2 + \left(\frac{m_A^{Et}}{M_A} \cdot u(C^{Et}(Et))\right)^2 + \left(\frac{C^{Et}(A)}{M_A} \cdot u(M_A)\right)^2}, \quad (5)$$

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

где $u(C^{Et}(A))$ – неопределённость массовой концентрации (мг на мг смеси) этанола в смеси РВЭ-А; $u(C^i(A))$ – неопределённость массовой концентрации (мг на мг смеси) i -го компонента в смеси РВЭ-А; $u(m_A^i)$ – неопределённость массы добавленного i -го определяемого летучего компонента, мг; $u(C^i)$ – неопределённость массовой концентрации (мг на мг смеси) основного i -го компонента в исходном веществе i -ого определяемого летучего компонента; $u(m_A^{Et})$ – неопределённость массы добавленного исходного этанола, мг; $u(C^i(Et))$ – неопределённость массовой концентрации (мг на мг смеси) i -го компонента в исходном этаноле; $u(C^{Et}(Et))$ – неопределённость массовой концентрации (мг на мг смеси) этанола в исходном этаноле.

Величина неопределённости массовой концентрации (мг на мг смеси) этанола в исходном этаноле $u(C^{Et}(Et))$ при измерении ареометром спиртометрическим, определяется величиной погрешности измерений данным ареометром. Величина $u(C^i)$ неопределённости массовой концентрации (мг на мг смеси) i -го компонента в i -ом исходном компоненте (веществе) принимается равной $(1-P)$, где P – степень чистоты исходного компонента.

Расчёт концентраций i -го летучего компонента в водно-этанольной смеси РВЭ-С в размерностях мг на 1 л абсолютного этанола и мг на мг смеси происходит по следующим формулам:

$$C^i(C) = \rho_{Et} \cdot \frac{C^i(A) \cdot m_C^A + C^i(Et) \cdot m_C^{Et}}{C^{Et}(A) \cdot m_C^A + C^{Et}(Et) \cdot m_C^{Et}}, \quad (7)$$

$$C^{Et}(C) = \frac{C^{Et}(Et) \cdot m_C^{Et} + C^{Et}(A) \cdot m_C^A}{M_C}, \quad (8)$$

$$C^i(C) = \frac{C^i(Et) \cdot m_C^{Et} + C^i(A) \cdot m_C^A}{M_C}, \quad (9)$$

где $C^{Et}(C)$ – массовая концентрация (мг на мг смеси) этанола в смеси РВЭ-С; $C^i(C)$ – массовая концентрация (мг на мг смеси) i -го летучего компонента в смеси РВЭ-С; $M_C = m_C^{Et} + m_C^A$ – масса добавленных в смесь РВЭ-С исходной водно-этанольной смеси и смеси РВЭ-А, мг; m_C^A – масса добавленной смеси РВЭ-А в смесь РВЭ-С, мг; m_C^{Et} – масса добавленного этанола в смесь РВЭ-С, мг.

Расчёт стандартной неопределённости массовой концентрации i -го компонента в смеси РВЭ-С происходит по следующей формуле:

$$u(C^i(C)) = \rho_{Et} \cdot \left[\left(\frac{m_C^{Et} \cdot (C^i(A) \cdot C^{Et}(Et) - C^i(Et) \cdot C^{Et}(A))}{(Z(C))^2} \cdot u(m_C^A) \right)^2 + \left(\frac{m_C^A}{Z(C)} \cdot u(C^i(A)) \right)^2 + \left(\frac{m_C^A \cdot (C^i(Et) \cdot C^{Et}(A) - C^i(A) \cdot C^{Et}(Et))}{(Z(C))^2} \cdot u(m_C^{Et}) \right)^2 + \left(\frac{m_C^{Et}}{Z(C)} \cdot u(C^i(Et)) \right)^2 + \left(\frac{m_C^A \cdot C^i(C)}{\rho_{Et} \cdot Z(C)} \cdot u(C^{Et}(A)) \right)^2 + \left(\frac{m_C^{Et} \cdot C^i(C)}{\rho_{Et} \cdot Z(C)} \cdot u(C^{Et}(Et)) \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (10)$$

$$Z(C) = C^{Et}(A) \cdot m_C^A + C^{Et}(Et) \cdot m_C^{Et}, \quad (11)$$

$$u(C^{Et}(C)) = \sqrt{\left(\frac{C^{Et}(Et)}{M_C} \cdot u(m_C^{Et}) \right)^2 + \left(\frac{C^{Et}(A)}{M_C} \cdot u(m_C^A) \right)^2 + \left(\frac{m_C^{Et}}{M_C} \cdot u(C^{Et}(Et)) \right)^2 + \left(\frac{m_C^A}{M_C} \cdot u(C^{Et}(A)) \right)^2 + \left(\frac{C^{Et}(C)}{M_C} \cdot u(M_C) \right)^2}, \quad (12)$$

$$u(C^i(C)) = \sqrt{\left(\frac{C^i(Et)}{M_C} \cdot u(m_C^{Et}) \right)^2 + \left(\frac{C^i(A)}{M_C} \cdot u(m_C^A) \right)^2 + \left(\frac{m_C^{Et}}{M_C} \cdot u(C^i(Et)) \right)^2 + \left(\frac{m_C^A}{M_C} \cdot u(C^i(A)) \right)^2 + \left(\frac{C^i(C)}{M_C} \cdot u(M_C) \right)^2}, \quad (13)$$

где $u(C^i(C))$ – неопределённость массовой концентрации (мг на 1 л безводного спирта) i -го компонента в смеси РВЭ-С; $u(C^{Et}(C))$ – неопределённость массовой концентрации (мг на мг смеси) этанола в смеси РВЭ-С; $u(C^i(C))$