

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**  
**БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
**ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ**  
**Кафедра аналитической химии**

СОБОЛЕНКО Лидия Николаевна

**СПОСОБЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ  
ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ**

Магистерская диссертация

специальность 1-31 08 06 «Химия»

Научный руководитель:  
Лещев Сергей Михайлович  
доктор химических наук, профессор

Допущена к защите

« \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2019 г.

Зав. кафедрой аналитической химии

\_\_\_\_\_ М.Ф. Заяц  
кандидат химических наук

Минск, 2019

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>2. Стандартные образцы производства БГУ</b> .....	13
2.2 Стандартные образцы .....	15
2.2.1 Приготовление исходной водно-этанольной смеси .....	15
2.2.2 Приготовление смеси РВЭ-А .....	15
2.2.3 Приготовление смеси РВЭ-В.....	16
2.2.4 Приготовление смеси РВЭ-С.....	16
2.2.5 Приготовление смеси РВЭ-D .....	16
2.2.6 Приготовление смеси РВЭ-1 .....	16
2.2.7 Приготовление смеси РВЭ-2 .....	17
2.2.8 Приготовление смеси РВЭ-3 .....	17
2.2.8 Приготовление смеси РВЭ-min .....	17
<b>2.2.9 Отбор проб стандартных образцов и алкогольных напитков</b> .....	17
2.3 Статистическая обработка результатов межлабораторных испытаний.....	20
<b>2.3.1 Установление калибровочных характеристик</b> .....	20
<b>2.3.2 Проверка линейности отклика детектора</b> .....	20
<b>2.3.3 Анализ результатов на выбросы</b> .....	21
<b>2.3.3.1 Критерий Кохрена</b> .....	21
<b>2.3.3.2 Критерий Граббса</b> .....	21
<b>2.3.4 Предел обнаружения</b> .....	22
<b>2.3.5 z-критерий</b> .....	23
<b>2.3.6 Оценка прецизионности</b> .....	23
<b>2.3.6.1 Повторяемость</b> .....	23
<b>2.3.6.2 Воспроизводимость</b> .....	23
<b>2.3.6.3 Оценка точности по уравнению Хорвица</b> .....	24
<b>2.3.6.4 Оценка правильности</b> .....	24
<b>2.3.7 Оценка неопределенности</b> .....	25
<b>2.4 Установление метрологических характеристик стандартных образцов</b> .....	25
<b>ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ</b> .....	37
3.1 Полученные хроматограммы.....	37
3.2 Результаты определения калибровочных коэффициентов.....	41
3.3 Предел обнаружения .....	42
3.4 Проверка линейности отклика детектора.....	42
3.5 Анализ результатов на выбросы .....	52
3.6 Оценка прецизионности, точности, правильности и неопределенности.....	60

3.7 Оценка неопределенности концентраций стандартных образцов.....	65
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	67
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	69
<b>СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ МАГИСТРАНТА .....</b>	<b>74</b>
Приложение 1.....	76
Приложение 2.....	78
Приложение 3.....	79
Приложение 4.....	80
Приложение 5.....	81
Приложение 6.....	82
Приложение 7.....	83
Приложение 8.....	84
Приложение 9.....	85
Приложение 10.....	86
Приложение 11.....	87
Приложение 12.....	88
Приложение 13.....	90
Приложение 14.....	91

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ, ЛЕТУЧИЕ КОМПОНЕНТЫ, АЛКОГОЛЬНАЯ ПРОДУКЦИЯ, ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ, МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ, МЕЖЛАБОРАТОРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ

Исследования, результаты которых вошли в магистерскую диссертацию, проводились в Научно-исследовательском учреждении «Институт ядерных проблем» Белорусского Государственного Университета в рамках НИР: «Оптимизировать методы прецизионного определения качественного и количественного состава широкого спектра многокомпонентных веществ для биотехнологии» (ГПНИ «Конвергенция-2020», подпрограмма «Объединение» 3.08.5).

Целями работы являются разработка способа приготовления стандартных образцов летучих компонентов с прослеживаемыми метрологическими характеристиками и проведение межлабораторных испытаний метода прямого определения летучих компонентов в алкогольной продукции с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта с использованием разработанных стандартных образцов.

Объектами исследования являются водно-этанольные растворы смесей летучих компонентов: ацетальдегида, метилацетата, этилацетата, метанола, 2-пропанола, 1-пропанола, 2-метил-1-бутанола, 1-бутанола, 3-метил-1-пентанола.

Основные результаты:

1. Разработан способ приготовления стандартных образцов летучих компонентов в спиртосодержащей продукции с прослеживаемыми метрологическими характеристиками.
2. Описаны алгоритм приготовления вышеуказанных стандартных образцов летучих компонентов в спиртосодержащей продукции и обоснование получаемых количественных характеристик стандартных образцов.
3. Разработаны проекты Описания типа СО и Технических условий (ТУ).
4. Проведены межлабораторные испытания метода прямого определения летучих компонентов в алкогольной продукции с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта для выполнения хроматографических измерений с международным участием.
5. Произведена статистическая оценка метода прямого определения летучих компонентов в алкогольной продукции с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта.
6. Подготовлен итоговый отчет межлабораторных испытаний метода.

Апробация результатов:

1. 10-ая Всеукраинская научная конференция студентов и аспирантов «Химические Каразинские чтения – 2018», Харьков, Украина, 23-25 апреля 2018.
2. 4-я Международная научно-практическая конференция «Веб-программирование и Интернет-технологии (WebConf2018)», Минск, Беларусь, 22-23 мая 2018.
3. XVII Международная научно-практическая конференция «Инновационные технологии в пищевой промышленности», Минск, Беларусь, 4-5 октября 2018 г.
4. X Международная научно-практическая конференция «Информационные технологии в промышленности, логистике и социальной сфере», Минск, Беларусь, 23-24 мая 2019 г.

Магистерская диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, 3 глав, заключения, библиографического списка и списка публикаций магистранта (9 работ). В главе 1 приводится аналитический обзор литературы по тематике диссертации. В главе 2 изложены методика приготовления стандартных образцов летучих компонентов в водно-этанольной матрице и проведения межлабораторных испытаний метода прямого определения летучих компонентов в алкогольной продукции с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта. В главе 3 приведены результаты приготовления стандартных образцов летучих компонентов в водно-этанольной матрице и проведения межлабораторных испытаний метода прямого определения летучих компонентов в алкогольной продукции с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта.

Полный текст магистерской диссертации составляет 91 стр., в том числе 27 рисунков на 22 страницах и 14 таблиц на 13 страницах. Библиографический список включает 47 наименований на 5 страницах.

## ВВЕДЕНИЕ

Алкогольные напитки являются продуктами питания и, следовательно, контроль их качества и безопасности является обязательным на государственном уровне и приоритетным в работе всех производителей. Летучие компоненты в алкогольных напитках влияют не только на общую безопасность напитка, но и на его органолептические свойства. Так, многие алкогольные напитки, производимые по особым рецептурам, содержат строго установленное количество примесей в определенных пропорциях. Количественный профиль летучих примесей в таких случаях играет роль «отпечатка пальцев», определяя качество и подлинность выпускаемого продукта.

Значительная доля производимой алкогольной продукции является предметом международной торговли, что обуславливает необходимость унификации законодательства в области контроля безопасности и качества при производстве и реализации данной продукции. Государственные и межгосударственные требования к качеству алкогольной продукции должны быть гармонизированы не только с регламентами стран Европейского и таможенного Союзов, но и с требованиями таких международных регуляторов в данной области как OIV<sup>1</sup>, FAO<sup>2</sup> и WHO<sup>3</sup>.

Определение содержания летучих компонентов в алкогольной продукции выполняют на газовых хроматографах, оснащенных пламенно-ионизационным детектором. В соответствии с нормативными государственными и международными документами количественное определение летучих примесей проводится методами внутреннего, либо внешнего стандартов [1-22]. Первый предполагает добавление вещества, заведомо отсутствующего, в калибровочный и испытуемый образцы и определение калибровочных коэффициентов RRF (англ. Relative Response Factor – относительный фактор отклика летучего компонента) относительно вещества внутреннего стандарта.

В странах, выполнивших гармонизацию своего законодательства в соответствии с рекомендациями OIV, применяют метод внутреннего стандарта [1-6]. В качестве внутреннего стандарта используют ацетонитрил, 2-пентанол, 4-метил-1-пентанол или другие вещества, которые не могут образоваться в исходном спиртосодержащем образце путем ферментации.

В странах Таможенного союза для количественных расчетов применяют метод абсолютной градуировки (метод внешнего стандарта) [7-22], основанный на использовании калибровочных растворов, в качестве которых могут

---

<sup>1</sup> International Organisation of Vine and Wine (рус. Международная организация виноградарства и виноделия)

<sup>2</sup> Food and Agriculture Organization (рус. Продовольственная и сельскохозяйственная организация ООН)

<sup>3</sup> World Health Organization (рус. Всемирная организация здравоохранения)

выступать растворы стандартных образцов (СО) или растворы, приготовленные в лаборатории самостоятельно.

СО могут быть приготовлены добавлением навесок исследуемых летучих компонентов в водно-этанольный раствор. Такой состав позволяет моделировать растворы алкогольной продукции, подвергающейся контрольным испытаниям на содержание соответствующих примесей. Процедура гравиметрического приготовления позволяет достичь наибольшей точности СО. При этом большое значение имеют чистота добавляемых веществ и исходного этилового спирта.

На сегодняшний день в Республике Беларусь отсутствует возможность использования отечественных СО, поскольку для проведения анализа алкогольной продукции на законодательном уровне установлено требование применения СО российского производства.

Цель работы – разработать способ приготовления стандартных образцов летучих компонентов с прослеживаемыми метрологическими характеристиками.

Задачи работы:

1. Подготовить обоснование получаемых количественных характеристик стандартных образцов.
2. Произвести подготовку и отбор испытуемых образцов в присутствии комиссии с дальнейшим оформлением Акта отбора проб (Приложение 1).
3. Доставить участникам МЛИ для выполнения хроматографических измерений комплект образцов спиртосодержащей продукции, состоящий из 6 стандартных образцов растворов водно-этанольных продукции РВЭ-3, РВЭ-2, РВЭ-1, РВЭ-D, РВЭ-С, РВЭ-В (Приложение 2).
4. Обработать полученные экспериментальные данные и произвести статистическую оценку метода прямого определения летучих компонентов в алкогольной продукции с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта [23-31].
5. Подготовить итоговый отчет межлабораторных испытаний метода.
6. Подготовить проект Технических условия производства стандартных образцов.

# ГЛАВА 1

## ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Стандартные образцы летучих компонентов в спиртосодержащей продукции

Обеспечение надлежащей достоверности результатов измерений количественного содержания летучих компонентов в алкогольной продукции невозможно без использования соответствующих СО. Во-первых, стандартные образцы необходимы для выполнения калибровки измерительного комплекса и, во-вторых, для контроля правильности выполнения измерений.

Аттестация СО может быть выполнена по процедуре приготовления или на основе межлабораторных испытаний. Использование для аттестации данных межлабораторных испытаний, полученных с помощью тех же методов, погрешности которых предполагается контролировать, не позволяет выполнить одно из важнейших метрологических требований, а именно: погрешность аттестованных значений стандартного образца должна быть не менее чем в 3 раза меньше неопределенности значений нормированных характеристик, контролируемых с помощью методики измерений (МИ).

СО летучих компонентов используются для установления калибровочных характеристик газовых хроматографов. Одним из видов СО является контрольный образец, который используется для проверки правильности получаемых измерений.

Анализ рынка готовых СО показал, что в настоящее время СО летучих компонентов в алкогольной продукции производит только ВНИИПБТ (Москва, Россия). В свою очередь, в странах Европейского Союза, подобные СО полностью отсутствуют. Наиболее близким аналогом СО является сертифицированный референсный материал виски – CRM LGC5100 Whisky-Congeners, поставляемый компанией LGC Standards (Лондон, Великобритания). Также Sigma-Aldrich, Merck (Тауфкирхен, Германия) предлагают растворы летучих компонентов в воде, которые могут быть использованы для проверки квалификаций лабораторий, анализирующих алкогольную продукцию.

#### 1.1.1. Стандартные образцы производства ВНИИПБТ

Стандартные образцы ГСО №8404-2003 (МСО 1748:2011) и ГСО №8405-2003 (МСО 1749:2011) производства ВНИИПБТ представляют собой два набора растворов летучих компонентов: набор «РВ» и набор «РС» и применяются для анализа водки и спирта, соответственно. Каждый набор состоит из трех растворов: РВ-1, РВ-2, РВ-3 и РС-1, РС-2, РС-3 (Рисунок 1).



**Рисунок 1** – Внешний вид стандартных образцов производства ВНИИПБТ: набор «РВ»

СО представляют собой водно-этанольные растворы летучих компонентов: ацетальдегида, метилацетата, этилацетата, метанола, 2-пропанола, 1-пропанола, 2-метил-1-пропанола 1-бутанола, 3-метил-1-бутанола. Материал стандартных образцов расфасован по  $(15,0 \pm 0,5)$  мл в пенициллиновые флаконы вместимостью 20 мл, закрытые полиэтиленовыми крышками, которые герметично покрыты парафином. Диапазон концентраций составляет от 0,79 до 790 мг/л для метанола и от 0,7 до 10,0 мг/л для остальных летучих компонентов. Процедура применения СО предполагает многократное использование данных растворов.

В настоящее время СО производства ВНИИПБТ являются утвержденными государственными стандартными образцами (ГСО) летучих компонентов в Республике Беларусь.

В соответствии с СТБ ГОСТ Р 51698-2001 и ГОСТ 30536-2013 данные ГСО должны в обязательном безальтернативном порядке применяться при анализе водки и спирта этилового из пищевого сырья и для коньяков, дистиллятов коньячных и бренди в соответствии с ГОСТ 33408-2015.

Изучение государственных стандартов [8-22] показало, что вышеуказанные СО не удовлетворяют требованиям этих стандартов. Так, например, в СТБ ГОСТ Р 51698-2001 заявлено определение количественного содержания метанола в водке от 0,79 до 790 мг/л, тогда как верхнее значение количественного содержания метанола в СО – 10,0 мг/л.

Необходимо отметить, что заявленная величина погрешности концентрации летучих компонентов в стандартных образцах летучих компонентов, занесенных в государственный реестр средств измерений, составляет 5% (Приложение 3). В свою очередь, в соответствии с принятыми в странах Таможенного союза аттестованными методами ГОСТ 30536-2013 (Приложение 4) и СТБ ГОСТ Р 51698-2001 (Приложение 5) показатели точности измерений величин концентраций летучих компонентов в этиловом спирте в диапазоне от 0,5 мг/л до 10,0 мг/л составляют 15%. Минимальная величина определения, указанная в вышеупомянутых стандартах, составляет 0,5 мг/л. При этом исходный спирт, используемый для приготовления данных образцов,

может изначально содержать в своем составе анализируемые летучие компоненты. Их количество определяется по ГОСТ 30536-2013.

Таким образом, если при приготовлении раствора стандартного образца с концентрациями примесей в  $C_i^{st} = 1,0$  мг/л будет использован спирт, содержащий примеси с концентрацией  $C_i^{Eth} = 0,5$  мг/л, при установленной погрешности метода в  $U(C_i^{Eth}) = 15\%$  значение установленной погрешности  $C_i^{ss}$  будет определяться согласно выражению:

$$U(C_i^{ss}) = \frac{C_i^{Eth} \pm U(C_i^{Eth})}{C_i^{ss}} \cdot 100\% = \frac{0,5 + 15\%}{1,0} \cdot 100\% = \frac{0,075}{1,0} \cdot 100\% = 7,5\%. \quad (1)$$

По этой причине при использовании вышеуказанных методик анализа не представляется возможным приготовить СО со значением установленной погрешности ниже 7,5%. Однако в описании типа стандартных образцов (Приложение 3), а также их паспорте (Приложение 6), указаны значения, не превышающие 5%.

Необходимо отметить, что низкие значения аттестуемых концентраций исследуемых компонентов и их высокая летучесть обуславливают невозможность осуществлять какие бы то ни было процедуры с готовыми СО, включая процедуру разбавления или многократный отбор пробы стандартного образца из контейнера, не искажающие значений аттестованных характеристик. Количественный состав растворов изменяется при повторном вскрытии сосуда за счет летучести, в частности, ацетальдегида, метилацетата и этилацетата.

В соответствии с требованиями нормативно-правовых документов по учету и контролю алкогольной продукции, являющейся подакцизным товаром, итоговые концентрации исследуемых летучих компонентов должны быть выражены в мг/л абсолютного спирта (Absolute Alcohol - АА) [1-22]. СО производства ВНИИПБТ позволяют получать результаты значения концентраций только в размерности мг/л, поскольку в паспорте на СО значения концентраций имеют размерность мг/л. Пересчет концентраций СО из размерности мг/л в размерность мг/л АА не представляется возможным, поскольку, в таком случае необходимо измерить объемное содержание этанола в СО, однако выполнить такое измерение невозможно, так как объем поставляемых ГСО 8405 и ГСО 8404 составляет 15 мл, а для проведения анализа, требуется не менее 250 мл [32].

Таким образом, могут быть сделаны следующие выводы:

1. ГСО №8404-2003 (МСО 1749:2011) предназначены только для анализа спирта этилового из пищевого сырья.
2. ГСО №8405-2003 (МСО 1749:2011) предназначены только для анализа водки.
3. СО производства ВНИИПБТ не удовлетворяют требованиям государственных стандартов Республики Беларусь.

4. Значения метрологических характеристик СО не имеют научного обоснования.

5. В ходе многократного использования СО результаты анализа, получаемые, для ацетальдегида, метилацетата и этилацетата являются недостоверными. Ни в одном из известных референтных сертифицированных образцов нет упоминания о повторном использовании образца СО после вскрытия емкости.

### **1.1.2. Сертифицированный референтный материал CRM LGC5100 Whisky-Congeners**

Наиболее близким аналогом СО летучих компонентов в алкогольной продукции является сертифицированный референтный материал (Certified Reference Material – CRM) виски – CRM LGC5100 Whisky-Congeners, производимый компанией LGC Standards (Рисунок 2). Данная компания регулярно готовит сертифицированный референтный образец виски CRM LGC 5100 Whiskey-Congeners для мирового рынка.



**Рисунок 2** – Внешний вид CRM LGC5100 Whisky-Congeners

Материал LGC 5100 Whiskey-Congeners представляет собой образец виски, закупленный в коммерческом источнике объемом 20 л. В сертификате измерений на CRM указываются сертифицированные значения концентраций метанола, 1-пропанола, 2-метил-пропанола, 2-метил-1-бутанола, 3-метил-1-бутанола и бутанола и приблизительные значения концентраций этилацетата, фурфурола и видимой крепости образца. Материал расфасован по 10 мл в пенициллиновые флаконы и запечатан под кримпер. В отличие от СО производства ВНИИПБТ, в паспорте образец CRM LGC5100 Whisky-Congeners предназначен для одноразового использования.

Перед продажей образца, проводится обязательный межлабораторный эксперимент. Для этого центральная лаборатория LGC отправляет образцы, объемом 10 мл в 16 профильных аккредитованных в соответствии с международным стандартом ГОСТ ISO/IEC 17025-2017. В этих лабораториях устанавливают сертифицированные значения концентраций компонентов в образце на основании результатов эксперимента (Приложение 7). Подобная процедура может использоваться для валидации методов анализа летучих компонентов в алкогольной продукции.

CRM LGC5100 Whisky-Congeners является контрольным образцом и применяется только для анализа виски.

В странах, выполнивших гармонизацию своего законодательства в соответствии с рекомендациями OIV, применяют метод внутреннего стандарта [1-6], который не предполагает использования СО. В качестве калибровочного раствора применяется раствор летучих компонентов, приготавливаемый в соответствии с [4-5].

### 1.1.3. Раствор для проверки квалификации лабораторий «Alcohols in Water – WS»

Раствор «Alcohols in Water – WS» применяется для проверки квалификации лабораторий в соответствии с ИСО/МЭК 17043:2010.

Данный раствор имеет объем 1,2 мл и содержит летучие компоненты, присутствующие в алкогольных напитках, в различных количествах (Рисунок 3).

PE1312 **Supelco**

## Alcohols in Water - WS

Proficiency Testing Material



[SDS](#)

SKU-Pack Size

PE1312-1.2ML

### Analyte

Description
1-Pentanol 5-50 mg/L
1-Propanol 2.5-20 mg/L
2-Butanol 5-50 mg/L
4-Methyl-2-Pentanone (MIBK) 1-50 mg/L
Ethanol 5-50 mg/L
Iso-Butanol 5-50 mg/L
Isopropyl Alcohol (2-Propanol) 2.5-50 mg/L
Methanol 5-100 mg/L
n-Butyl Alcohol 5-50 mg/L
tert-Butyl Alcohol 5-50 mg/L
Tetrahydrofuran (THF) 5-50 mg/L

Рисунок 3 – Описание раствора «Alcohols in Water – WS»

## 2. Стандартные образцы производства БГУ

Для решения вышеуказанных проблем, связанных с использованием действующих ГСО сотрудниками Белорусского государственного университета (БГУ) было предложено разработать СО летучих компонентов в спиртосодержащей продукции белорусского производства – комплект «РВЭ».

Комплект разрабатываемых СО летучих примесей «РВЭ» состоит из восьми смесей: РВЭ-А, РВЭ-В, РВЭ-С, РВЭ-Д, РВЭ-1, РВЭ-2, РВЭ-3 и РВЭ-min (Рисунок 4).



**Рисунок 4** – Внешний вид стандартных образцов комплекта «РВЭ»

Материал СО состава летучих компонентов представляет собой бесцветную водно-этанольную смесь, приготовленную из дистиллированной воды и спирта этилового ректифицированного из пищевого сырья с внесенными добавками летучих компонентов: ацетальдегида, метилацетата, этилацетата, метанола, 2-пропанола, 1-пропанола, 2-метил-1-пропанола, 1-бутанола и 3-метил-1-бутанола. Материал СО расфасован по  $(1,5 \pm 0,2)$  мл в микровиалы вместимостью 2 мл, закрытые прижимными алюминиевыми крышками с тефлоновыми прокладками. На обратной стороне каждой микровиалы находится уникальный штрих-код, который содержит информацию о времени изготовления, розлива, номере партии СО.

СО готовы к использованию без предварительной пробоподготовки. Микровиалу с материалом стандартного образца помещают в автоматический дозатор жидкостных проб газового хроматографа. Необходимый для применения объем материала СО отбирают из микровиалы шприцем автоматического дозатора. После проведения серии газохроматографических измерений в условиях повторяемости, стандартный образец хранению не подлежит.

Подробный алгоритм гравиметрического приготовления и определения характеристик СО описан в заявке № 2018/ЕА/0039 от 23 мая 2018 года на получение Евразийского патента «Способ приготовления стандартного образца для определения концентрации примесей в спиртосодержащей жидкости газохроматографическим методом и способ определения концентрации

*примесей в спиртосодержащей жидкости с использованием указанного стандартного образца» (Приложение 8). Было получено уведомление Евразийского патентного ведомства от 27 сентября 2018 года о положительном результате формальной экспертизы (Приложение 9). Планируемые характеристики приведены в описании типа СО (Приложение 2).*

## ГЛАВА 2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### 2.1 Метод измерений

Эксперимент выполнялся согласно Плану межлабораторных испытаний (Приложение 10) и Методике выполнения измерений (Приложение 11).

Анализ образцов проводился методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием. Лабораториям было разрешено выбирать газохроматографическую систему и условия, допускающие приемлемое разделение соединений. Каждый образец измеряли не менее трех раз в условиях повторяемости.

### 2.2 Стандартные образцы

#### 2.2.1 Приготовление исходной водно-этанольной смеси

Для приготовления исходной водно-этанольной смеси (ВЭС) с объемным содержанием этанола 40% в колбу (Приложение 12<sup>4</sup>. П. 1.4.1) объемом 1000 мл вносят 410 мл спирта этилового ректификованного (П. 12. П. 1.21) и доливают водой (П. 12. П. 1.22) до метки. Приготовленную смесь оставляют на выдержку в течение 30 минут. Определяют объемное содержание этанола в приготовленной смеси по ГОСТ 3639-79.

#### 2.2.2 Приготовление смеси РВЭ-А

Для приготовления смеси с массовой концентрацией всех определяемых компонентов (5000 – 5200) мг/л безводного спирта (далее АА – Absolute Alcohol) колбу (П. 12. П. 1.4) взвешивают на аналитических весах (П. 12. П. 1.6). Вес записывают. В колбу наливают 97 мл исходной водно-этанольной смеси (п. 2.1.1). Производят взвешивание, вес записывают. Вносят по 0,2 мл метилацетата (П. 12. П. 1.13) и этилацетата (П. 12. П. 1.14), по 0,25 мл всех остальных определяемых летучих компонентов (П. 12. П. 1.12, 1.16, 1.17, 1.18, 1.19, 1.20). Точный вес каждого добавленного компонента записывают. Приготовленную смесь в колбе осторожно перемешивают круговыми движениями в течение 1 минуты.

Примечание. Добавление летучих компонентов в исходный этиловый спирт выполняют в следующей последовательности: спирт изоамиловый, спирт бутиловый, спирт изобутиловый, спирт пропиловый, спирт изопропиловый, метанол, этилацетат, метилацетат, ацетальдегид. Вследствие высокой летучести

---

<sup>4</sup> Далее «П. 12».

ацетальдегида перед взвешиванием емкость с ацетальдегидом выдерживают при температуре не более минус 10 °С в течение часа.

### **2.2.3 Приготовление смеси РВЭ-В**

Для приготовления смеси с массовой концентрацией всех определяемых компонентов (500 – 520) мг/л безводного спирта колбу (П. 12. П. 1.4) взвешивают на аналитических весах (П. 12. П. 1.6). Вес записывают. В колбу наливают 90 мл исходной водно-этанольной смеси (п. 2.1.1). Производят взвешивание. Вес записывают. Наливают 10 мл смеси РВЭ-А (п. 2.1.1). Производят взвешивание. Вес добавленной смеси РВЭ-А записывают. Приготовленную смесь в колбе осторожно перемешивают круговыми движениями в течение 1 минуты.

### **2.2.4 Приготовление смеси РВЭ-С**

Для приготовления смеси с массовой концентрацией всех определяемых компонентов (230 – 250) мг/л безводного спирта колбу (П. Б. П. 1.4) взвешивают на аналитических весах (П. 12. П. 1.6). Вес записывают. В колбу наливают 95 мл исходной водно-этанольной смеси (п. 8.3.1). Производят взвешивание. Вес записывают. Наливают 5 мл смеси РВЭ-А (п. 2.1.2). Производят взвешивание. Вес добавленной смеси РВЭ-А записывают. Приготовленную смесь в колбе осторожно перемешивают круговыми движениями в течение 1 минуты.

### **2.2.5 Приготовление смеси РВЭ-Д**

Для приготовления смеси с массовой концентрацией всех определяемых компонентов (200 – 220) мг/л безводного спирта колбу (П. 12. П. 1.4) взвешивают на аналитических весах (П. 12. П. 1.6). Вес записывают. В колбу наливают 95 мл исходной водно-этанольной смеси (п. 8.3.1). Производят взвешивание. Вес записывают. Наливают 4 мл смеси РВЭ-А (п. 2.1.2). Производят взвешивание. Вес добавленной смеси РВЭ-А записывают. Приготовленную смесь в колбе осторожно перемешивают круговыми движениями в течение 1 минуты.

### **2.2.6 Приготовление смеси РВЭ-1**

Для приготовления смеси с массовой концентрацией всех определяемых компонентов (50 – 52) мг/л безводного спирта колбу (П. 12. П. 1.4) взвешивают на аналитических весах (П. 12. П. 1.6). Вес записывают. В колбу наливают 99 мл исходной водно-этанольной смеси (п. 2.1.1). Производят взвешивание. Вес записывают. Наливают 1 мл смеси РВЭ-А (п. 2.1.2). Производят взвешивание. Вес добавленной смеси РВЭ-А записывают. Приготовленную смесь в колбе осторожно перемешивают круговыми движениями в течение 1 минуты.

### **2.2.7 Приготовление смеси РВЭ-2**

Для приготовления смеси с массовой концентрацией всех определяемых компонентов (9-11) мг/л безводного спирта колбу (П. 12. П. 1.4) взвешивают на аналитических весах (П. 12. П. 1.6). Вес записывают. Наливают 98 мл исходной водно-этанольной смеси (п. 2.1.1). Производят взвешивание. Вес записывают. Наливают 4 мл стандартной смеси РВЭ-С (п. 2.1.3). Производят взвешивание. Вес добавленной стандартной смеси В записывают. Приготовленную смесь в колбе осторожно перемешивают круговыми движениями в течение 1 минуты.

### **2.2.8 Приготовление смеси РВЭ-3**

Для приготовления смеси с массовой концентрацией всех определяемых компонентов (1) мг/л безводного спирта колбу (П. 12. П. 1.4) взвешивают на аналитических весах (П. 12. П. 1.6). Вес записывают. В колбу наливают 95 мл исходной водно-этанольной смеси (п. 2.1.1). Производят взвешивание. Вес записывают. Наливают 0,6 мл смеси РВЭ-С (п. 2.1.3). Производят взвешивание. Вес добавленной смеси РВЭ-С записывают. Приготовленную смесь в колбе осторожно перемешивают круговыми движениями в течение 1 минуты.

### **2.2.8 Приготовление смеси РВЭ-min**

Для приготовления смеси с массовой концентрацией всех определяемых компонентов (0,5) мг/л безводного спирта колбу (П. 12. П. 1.4) взвешивают на аналитических весах (П. 12. П. 1.6). Вес записывают. В колбу наливают 99 мл исходной водно-этанольной смеси (п. 2.1.1). Производят взвешивание. Вес записывают. Наливают 0,45 мл смеси РВЭ-С (п. 2.1.3). Производят взвешивание. Вес добавленной смеси РВЭ-С записывают. Приготовленную смесь в колбе осторожно перемешивают круговыми движениями в течение 1 минуты.

### **2.2.9 Отбор проб стандартных образцов и алкогольных напитков**

Характеристики состава стандартных образцов приведены в Таблице 1. Алкогольные напитки типа коньяк, виски и водка были приобретены в коммерческом источнике. Материал приготовленных стандартных образцов и приобретенных алкогольных напитков был отобран в стандартные 2-мл микровиалы, запечатанные под кримпер, готовые для прямого использования в автоматическом дозаторе жидких проб газового хроматографа. Каждая микровиала снабжена QR наклейкой для цифровой идентификации. Изображения отобранных образцов РВЭ-2, РВЭ-1, РВЭ-D, РВЭ-С, РВЭ-В, представлены на Рисунке 5. Копия акта отбора проб стандартных образцов приведена в Приложении 1.



**Рисунок 5** – Изображение отобранных образцов PBЭ-2, PBЭ-1, PBЭ-D, PBЭ-C, PBЭ-B, PBЭ-Н, PBЭ-F и PBЭ-K

Участники МЛИ передавали полученные результаты экспериментальных исследований в виде электронных файлов хроматограмм измеренных образцов. Статистическая обработка полученных результатов выполнялась согласно требованиям [33-47].

**Таблица 1** – Компонентный состав и нормированные метрологические характеристики стандартных образцов PBЭ состава токсичных микропримесей в водно-этанольной смеси с объемным содержанием этанола 40%.

Аттестуемая характеристика СО, обозначение единицы измерений	Обозначение единицы физической величины	Интервалы допускаемых аттестованных значений			
		PBЭ-min	PBЭ-3	PBЭ-2	PBЭ-1
Массовая концентрация укусного альдегида (ацетальдегида)	мг/л (АА) мг/л	1,00 – 1,40 0,40 – 0,56	1,75-2,60 0,70-1,05	8,7-13,0 3,5-5,0	40,0-60,0 16,0-24,0
Массовая концентрация метилового эфира уксусной кислоты (метилацетата)	мг/л (АА) мг/л	1,00 – 1,40 0,40 – 0,56	1,75-2,60 0,70-1,05	8,7-13,0 3,5-5,0	40,0-60,0 16,0-24,0
Массовая концентрация этилового эфира уксусной кислоты (этилацетата)	мг/л (АА) мг/л	1,00 – 1,40 0,40 – 0,56	1,75-2,60 0,70-1,05	8,7-13,0 3,5-5,0	40,0-60,0 16,0-24,0
Массовая концентрация и объемная доля метилового спирта (метанола)	мг/л (АА) мг/л % (АА) %	15,00-20,00 4,00-6,00 0,00130- 0,00190 0,00050- 0,00075	15,00-20,00 4,00-6,00 0,00130- 0,00190 0,00050- 0,00075	25,0-35,0 10,0-14,0 0,0032- 0,0044 0,0013- 0,0018	50,0-90,0 20,0-36,0 0,0063- 0,0114 0,0025- 0,0045
Массовая концентрация изопропилового спирта (2- пропанола)	мг/л (АА) мг/л	1,00 – 1,40 0,40 – 0,56	1,75-2,60 0,70-1,05	8,7-13,0 3,5-5,0	40,0-60,0 16,0-24,0
Массовая концентрация пропилового спирта (1- пропанола)	мг/л (АА) мг/л	1,00 – 1,40 0,40 – 0,56	1,75-2,60 0,70-1,05	8,7-13,0 3,5-5,0	40,0-60,0 16,0-24,0
Массовая концентрация изобутилового спирта (2- метил-1-пропанола)	мг/л (АА) мг/л	1,00 – 1,40 0,40 – 0,56	1,75-2,60 0,70-1,05	8,7-13,0 3,5-5,0	40,0-60,0 16,0-24,0
Массовая концентрация бутилового спирта (1- бутанола)	мг/л (АА) мг/л	1,00 – 1,40 0,40 – 0,56	1,75-2,60 0,70-1,05	8,7-13,0 3,5-5,0	40,0-60,0 16,0-24,0
Массовая концентрация изоамилового спирта (3- метил-1-бутанола)	мг/л (АА) мг/л	1,00 – 1,40 0,40 – 0,56	1,75-2,60 0,70-1,05	8,7-13,0 3,5-5,0	40,0-60,0 16,0-24,0

Аттестуемая характеристика СО, обозначение единицы измерений	Обозначение единицы физической величины	Интервалы допускаемых аттестованных значений			
		РВЭ-D	РВЭ-С	РВЭ-В	РВЭ-А
Массовая концентрация уксусного альдегида (ацетальдегида)	мг/л (АА) мг/л	175,0-225,0 70,0-90,0	225,0-275,0 90,0-110,0	400,0-600,0 160,0-240,0	4000-6000 1600-2400
Массовая концентрация метилового эфира уксусной кислоты (метилацетата)	мг/л (АА) мг/л	175,0-225,0 70,0-90,0	225,0-275,0 90,0-110,0	400,0-600,0 160,0-240,0	4000-6000 1600-2400
Массовая концентрация этилового эфира уксусной кислоты (этилацетата)	мг/л (АА) мг/л	175,0-225,0 70,0-90,0	225,0-275,0 90,0-110,0	400,0-600,0 160,0-240,0	4000-6000 1600-2400
Массовая концентрация и объемная доля метилового спирта (метанола)	мг/л (АА) мг/л % (АА) %	190,0-250,0 76,0-100,0 0,0240-0,0320 0,0100-0,0130	250,0-290,0 100,0-116,0 0,0320-0,0370 0,0130-0,0150	400,0-600,0 160,0-240,0 0,0500- 0,0750 0,0200- 0,0300	4000-6000 1600-2400 0,500-0,750 0,200-0,300
Массовая концентрация изопропилового спирта (2- пропанола)	мг/л (АА) мг/л	175,0-225,0 70,0-90,0	225,0-275,0 90,0-110,0	400,0-600,0 160,0-240,0	4000-6000 1600-2400
Массовая концентрация пропилового спирта (1- пропанола)	мг/л (АА) мг/л	175,0-225,0 70,0-90,0	225,0-275,0 90,0-110,0	400,0-600,0 160,0-240,0	4000-6000 1600-2400
Массовая концентрация изобутилового спирта (2- метил-1-пропанола)	мг/л (АА) мг/л	175,0-225,0 70,0-90,0	225,0-275,0 90,0-110,0	400,0-600,0 160,0-240,0	4000-6000 1600-2400
Массовая концентрация бутилового спирта (1- бутанола)	мг/л (АА) мг/л	175,0-225,0 70,0-90,0	225,0-275,0 90,0-110,0	400,0-600,0 160,0-240,0	4000-6000 1600-2400
Массовая концентрация изоамилового спирта (3- метил-1-бутанола)	мг/л (АА) мг/л	175,0-225,0 70,0-90,0	225,0-275,0 90,0-110,0	400,0-600,0 160,0-240,0	4000-6000 1600-2400

Граница интервала относительной погрешности аттестованных значений стандартных образцов при доверительной вероятности  $P=0,95$  равна 10% для образца РВЭ-min; 4,5% для образца РВЭ-3 и 3% для остальных образцов.

## 2.3 Статистическая обработка результатов межлабораторных испытаний

### 2.3.1 Установление калибровочных характеристик

Калибровочные характеристики, выражающие зависимость отношения площадей пиков  $i$ -го вещества и этанола от отношений концентраций (мг/л АА)  $i$ -го вещества и этанола устанавливались по стандартному образцу РВЭ-С. Стандартный образец измерялся газохроматографически не менее трех раз. Расчет калибровочных коэффициентов выполнялся по следующей формуле:

$$RRF_{ik}^{Eth} = \frac{C_{ik}^{st}}{C_{Eth}^{st}} \cdot \frac{1}{M} \cdot \sum_{n=1}^M (A_{ikn}^{st} / A_{Eth, kn}^{st}), \quad (2)$$

где  $RRF_{ik}^{Eth}$  – относительный фактор отклика (калибровочная характеристика)  $i$ -го компонента к этанолу;  $C_i^{st}$  и  $C_{Eth}^{st}$ <sup>5</sup> – концентрации (мг/л АА)  $i$ -го компонента и этанола в измеряемом стандартном образце;  $A_{ij}^{st}$  и  $A_{Ethi}^{st}$  – величина отклика детектора (произвольные единицы, например, площадь пика) на  $i$ -ый компонент и этанол в испытываемом стандартном образце;  $M$  – количество измерений калибровочного раствора ( $M \geq 3$ ).

Результаты определения калибровочных характеристик приведены в Таблице 2.

### 2.3.2 Проверка линейности отклика детектора

Проверку линейности отклика проводилась путем измерения всех стандартных образцов РВЭ, кроме образца РВЭ-С. Каждый образец анализировался в условиях повторяемости не менее трех раз. Величины концентраций  $i$ -го компонента рассчитывались по формуле:

$$C_{ijkn} = RRF_{ik}^{Eth} \cdot \frac{A_{ijkn}}{A_{Eth}^{Eth}} \cdot \rho_{Eth}, \quad (3)$$

где  $A_{ijkn}$  и  $A_{Eth}^{Eth}$  – площади хроматографических пиков  $i$ -го компонента и этанола, соответственно, для  $n$ -го измерения  $j$ -того образца в  $k$ -ой лаборатории;  $\rho_{Eth}$  – плотность безводного этанола, мг/л.

Далее определялся коэффициент аппроксимации каждого анализируемого компонента по следующей формуле:

$$R_{ik}^2 = 1 - \frac{\sum_{n, j=1} (C_{ijkn} - C_i^{st})^2}{\sum_{n, i=1} (C_{ijkn} - \bar{C}_{ijkn})^2}, \quad (4)$$

где  $\bar{C}_{ijkn}$  – среднее значение концентрации  $i$ -го компонента в  $j$ -ом образце в  $k$ -ой лаборатории.

Коэффициент аппроксимации  $R_{ik}^2$  для каждого  $i$ -го компонента должен был быть не менее 0,995.

---

<sup>5</sup> Концентрация этанола (мг/л АА) постоянна и равна плотности этилового спирта 789300 мг/л.

Результаты определения коэффициентов аппроксимации приведены в Таблице 3. Графики линейной зависимости приведены на Рисунках 15- 23.

### 2.3.3 Анализ результатов на выбросы

Полученные данные были предварительно обработаны с целью обнаружения среди результатов выбросов. Для этого использовались числовые методы – критерии Кохрена и Граббса.

#### 2.3.3.1 Критерий Кохрена

Критерий Кохрена использовался для проверки однородности дисперсий данных, полученных каждым участником ( $S_{ijk}$ ):

$$C_{ij}^{(K)} = \frac{s_{i\max}^2}{\sum_{n,k=1} s_{ijkn}^2}, \quad (5)$$

где  $S_{max}$  – наибольшее стандартное отклонение в совокупности.

$$s_{ijk}^2 = \frac{1}{M-1} \sum_{n=1} (C_{ijkn} - \bar{C}_{ijk})^2, \quad (6)$$

где  $M$  – количество измерений ( $M \geq 3$ ),  $C_{ijkn}$  – результат испытания.

$$\bar{C}_{ijk} = \frac{1}{M} \sum_{n=1} C_{ijkn}. \quad (7)$$

#### 2.3.3.2 Критерий Граббса

Критерий Граббса использовался для проверки однородности средних значений ( $\bar{C}_{ijk}$ ), представленных разными участниками перед вычислением показателей воспроизводимости методики.

Для проверки с помощью критерия Граббса является ли наибольшее наблюдение выбросом следует на основании расположенных в порядке возрастания данных  $C_{ik}$  для  $k = 1, 2, \dots, p$  рассчитывалась статистика Граббса:

$$G_{pj} = \frac{\bar{C}_{pjk} - \bar{\bar{C}}_{ij}}{s_{ij}}, \quad (8)$$

где

$$\bar{\bar{C}}_{ij} = \frac{1}{K} \sum_{k=1} \bar{C}_{ijk}, \quad (9)$$

$$s_{ij} = \frac{1}{K-1} \sum_{k=1} (\bar{C}_{ijk} - \bar{\bar{C}}_{ij})^2. \quad (10)$$

Для проверки наименьшего результата измерений на выброс рассчитывалась статистика Граббса:

$$G_{1j} = \frac{\bar{C}_{1jk} - \bar{\bar{C}}_{ij}}{s_{ij}}, \quad (11)$$

Для проверки двух наибольших результатов измерений на выброс рассчитывалась статистика Граббса:

$$G_{(p-1)j,pj} = \frac{s_{(p-1)j,pj}^2}{s_{0ij}^2}, \quad (12)$$

где

$$s_{0ij}^2 = \sum_{k=1}^{K-2} (\bar{C}_{ijk} - \bar{\bar{C}}_{ij})^2, \quad (13)$$

$$s_{(p-1)j,pj}^2 = \sum_{k=1}^{K-2} (\bar{C}_{ijk} - \bar{\bar{C}}_{(p-1)j,pj})^2, \quad (14)$$

$$\bar{\bar{C}}_{pj,(p-1)j} = \frac{1}{K-2} \sum_{k=1}^{K-2} \bar{C}_{ijk}. \quad (15)$$

Для проверки двух наименьших результатов измерений на выброс рассчитывалась статистика Граббса:

$$G_{1j,2j} = \frac{s_{1j,2j}^2}{s_{0ij}^2}, \quad (16)$$

где

$$s_{1j,2j}^2 = \sum_{k=3}^{K-2} (\bar{C}_{ijk} - \bar{\bar{C}}_{1j,2j})^2, \quad (17)$$

$$\bar{\bar{C}}_{1j,2j} = \frac{1}{K-2} \sum_{k=3}^{K-2} \bar{C}_{ijk}. \quad (18)$$

Результаты сравнивались с критическими значениями критерия Граббса. Если значение статистики было меньше или равно своему 5%-ному критическому значению, то исследуемая позиция признавалась корректной. В случае, если значение статистики было больше своего 5%-ного критического значения, то исследуемой позиции присваивалось название разброса и отмечалось одной звездочкой. В случае, если статистика была больше своего 1%-ного критического значения, то исследуемой позиции присваивалось название статистического выброса и отмечалось двумя звездочками. Результаты проверки на выбросы приведены в Таблицах 4-7.

#### 2.3.4 Предел обнаружения

Предел обнаружения рассчитывался по формуле:

$$LOQ_{ik} = k \cdot \frac{s_{ik}}{\sqrt{M}}, \quad (19)$$

где  $s$  – стандартное отклонение результатов, полученное при анализе РВЭ-2,  $M$  –

– количество измерений РВЭ-2,  $k = 10$ . Результаты расчетов предела обнаружения представлены в Таблице 8.

### 2.3.5 z-критерий

Для оценки результатов лабораторий по отношению друг к другу применялась графическая интерпретация результатов расчетов с помощью z-критерия, который рассчитывался по формуле:

$$z_{ijk} = \frac{\bar{C}_{ijk} - C_{ij}^{st}}{s_{ij}}, \quad (20)$$

где  $C_{ij}^{st}$  – аттестованное значение концентрации раствора стандартного образца.

Результаты расчетов представлены в Таблицах 4-7 и на Рисунках 24-27.

### 2.3.6 Оценка прецизионности

Для оценки прецизионности для каждого уровня вычислялась дисперсия повторяемости  $s_r^2$ , межлабораторную дисперсию  $s_L^2$  и дисперсию воспроизводимости  $s_R^2$ .

#### 2.3.6.1 Повторяемость

Дисперсия повторяемости  $s_r^2$ , относительное стандартное отклонение повторяемости  $RSD_r$  и предел повторяемости  $r$  рассчитывались по формулам:

$$s_{r_{ij}}^2 = \frac{\sum_{k=1}^{n_{ij}-1} (n_{ij}-1) s_{ijk}^2}{\sum_{k=1}^{n_{ij}-1}}, \quad (21)$$

$$RSD_{r_{ij}} = \frac{s_{r_{ij}}}{\bar{C}_{ij}} \cdot 100\%, \quad (22)$$

$$r_{ij} = 2,8 RSD_{r_{ij}}. \quad (23)$$

#### 2.3.6.2 Воспроизводимость

Дисперсия воспроизводимости  $s_R^2$ , межлабораторная дисперсия  $s_L^2$ , относительное стандартное отклонение воспроизводимости  $RSD_R$  и предел воспроизводимости  $R$  рассчитывались по формулам:

$$s_R^2 = s_r^2 + s_L^2, \quad (24)$$

где

$$s_{L_{ij}}^2 = \frac{s_{d_{ij}}^2 - s_{r_{ij}}^2}{n_{ij}}, \quad (25)$$

где

$$s_{d_{ij}}^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p n (\bar{x} - \bar{x})^2, \quad (26)$$

$$\bar{n}_{ij} = \frac{1}{K-1} \left[ \sum_{k=1}^K n_{ijk} - \frac{\sum_{k=1}^K n_{ijk}^2}{\sum_{k=1}^K n_{ijk}} \right], \quad (27)$$

$$RSD_{R_{ij}} = \frac{S_{R_{ij}}}{\bar{x}} \cdot 100\%, \quad (28)$$

$$R_{ij} = 2,8 RSD_{R_{ij}}. \quad (29)$$

### 2.3.6.3 Оценка точности по уравнению Хорвица

Для сравнения результатов испытаний и прогнозируемых значений концентраций использовалось уравнение Хорвица:

$$RSD_{R(H)_{ij}} = 2^{(1-0,5 \log \bar{C}_i)}, \quad (30)$$

где  $\bar{C}$  – измеренная концентрация компонента, выраженная в безразмерной величине (например, 1 г/100 г = 0,01).

$$RSD_{r(H)_{ij}} = 0,66 RSD_{R(H)_{ij}}. \quad (31)$$

Оценка полученных результатов проводилась по уравнениям:

$$Horrat_{r_{ij}} = \frac{RSD_{r_{ij}}}{RSD_{r(H)_{ij}}}, \quad (32)$$

$$Horrat_{R_{ij}} = \frac{RSD_{R_{ij}}}{RSD_{R(H)_{ij}}}. \quad (33)$$

В случае, когда значения  $Horrat_r$  и  $Horrat_R$  были больше 2, результаты считались неприемлемыми.

### 2.3.6.4 Оценка правильности

Для оценки правильности метода измерений были рассчитаны значения смещения метода  $\hat{\delta}$  и вариация оценки смещения  $s_{\hat{\delta}}^2$ .

$$\hat{\delta}_{ij} = \bar{C}_i - \mu_{ij}, \quad (34)$$

где  $\mu$  – принятое эталонное значение (известное значение экспериментального образца).

$$s_{\hat{\delta}_{ij}}^2 = \frac{s_{R_{ij}}^2 - (1-1/n)s_{r_{ij}}^2}{p}. \quad (35)$$

Приблизительный 95%-ный интервал для смещения метода рассчитывался следующим образом:

$$\hat{\delta}_{ij} - A_{ij}s_{R_{ij}} \leq \delta_{ij} \leq \hat{\delta}_{ij} + A_{ij}s_{R_{ij}}, \quad (36)$$

где

$$A_{ij} = 1,96 \sqrt{\frac{n(\gamma_{ij}^2 - 1) + 1}{\gamma_{ij}^2 pn}}, \quad (37)$$

где

$$\gamma_{ij}^2 = \frac{s_{R_{ij}}^2}{s_{r_{ij}}^2}. \quad (38)$$

Смещение метода считалось незначимым при уровне значимости  $\alpha = 5\%$ , если в доверительный интервал  $\hat{\delta}_{ij} - A_{ij}s_{R_{ij}} \leq \delta_{ij} \leq \hat{\delta}_{ij} + A_{ij}s_{R_{ij}}$ , попадало нулевое значение.

### 2.3.7 Оценка неопределенности

Оценка стандартной  $u$  и расширенной  $U$  неопределенностей выполнялась следующим образом:

$$u_{ij} = \sqrt{s_{R_{ij}}^2 + s_{\delta_{ij}}^2 + u_{ref_{ij}}^2 + \delta_{ij}^2}, \quad (39)$$

где  $u_{ref}$  – неопределенность массовой концентрации стандартного образца.

$$U_{ij} = k \cdot u_{ij}, \quad (40)$$

где  $k$  – коэффициент охвата,  $k = 2$ .

Результаты оценки прецизионности, точности, правильности и неопределенности метода приведены в Таблицах 9-12.

## 2.4 Установление метрологических характеристик стандартных образцов

Метрологические характеристики стандартных образцов оценивались расчетно-экспериментальным методом.

Неопределенность массовой концентрации  $i$ -того летучего компонента в исходной водно-этанольной смеси  $u(C^i(Et))$  (в мг на 1 мг смеси) рассчитывается по формуле:

$$u(C_*^i(Eth)(0)) = \frac{\rho_{Eth}}{\rho_{WES}} \cdot \sqrt{\frac{\partial C_*^i(Eth)(0)}{\partial A_i^{WES}} + \frac{\partial C_*^i(Eth)(0)}{\partial RRF_i^{Eth}(0)} + \frac{\partial C_*^i(Eth)(0)}{\partial C_{v/v}^{Eth}(Eth)} + \frac{\partial C_*^i(Eth)(0)}{\partial A_{Eth}^{WES}}}, \quad (25)$$

$$u(C^i(Eth)(0)) = \frac{\rho_{Eth}}{\rho_{WES}} \cdot \left[ \left( RRF_i^{Eth}(0) \cdot C_{v/v}^{Eth}(Eth) \cdot \frac{u(A_i^{WES})}{A_{Eth}^{WES}} \right)^2 + \left( \frac{A_i^{WES} \cdot C_{v/v}^{Eth}(Eth)}{A_{Eth}^{WES}} \cdot u(RRF_i^{Eth}(0)) \right)^2 + \left( \frac{RRF_i^{Eth}(0) \cdot A_i^{WES}}{A_{Eth}^{WES}} \cdot u(C_{v/v}^{Eth}(Eth)) \right)^2 + \left( \frac{C^i(Eth)(0) \cdot \rho_{WES}}{\rho_{Eth}} \cdot \frac{u(A_{Eth}^{WES})}{A_{Eth}^{WES}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (26)$$

где  $u(A_i^{WES})$  – неопределенность величины отклика  $i$ -того летучего компонента при хроматографировании ВЭС;  $u(A_{Eth}^{WES})$  – неопределенность величины отклика этанола при хроматографировании ВЭС.

В свою очередь неопределенность относительного коэффициента отклика  $i$ -того компонента  $u(RRF_i^{Eth}(0))$  может быть представлена в виде выражения:

$$u(RRF_i^{Eth}(0)) = \sqrt{\left(\frac{\partial RRF_i^{Eth}(0)}{\partial A_{Eth}^C}\right)^2 + \left(\frac{\partial RRF_i^{Eth}(0)}{\partial m^i(C)}\right)^2 + \left(\frac{\partial RRF_i^{Eth}(0)}{\partial A_i^C}\right)^2 + \left(\frac{\partial RRF_i^{Eth}(0)}{\partial m^{Eth}(C)}\right)^2}, \quad (27)$$

$$u(RRF_i^{Eth}(0)) = \sqrt{\left(\frac{m^i(C)}{m^{Eth}(C)} \cdot \frac{u(A_{Eth}^C)}{A_i^C}\right)^2 + \left(\frac{A_{Eth}^C}{A_i^C} \cdot \frac{u(m^i(C))}{m^{Eth}(C)}\right)^2 + \left(RRF_i^{Eth}(0) \cdot \frac{u(A_i^C)}{A_i^C}\right)^2 + \left(RRF_i^{Eth}(0) \cdot \frac{u(m^{Eth}(C))}{m^{Eth}(C)}\right)^2}, \quad (28)$$

где  $u(m_{Eth}^C)$  и  $u(m_i^C)$  - неопределенности масс этанола и  $i$ -го летучего компонента, добавленного в РВЭ-С;  $u(A_{Eth}^C)$  и  $u(A_i^C)$  – неопределенности величин отклика этанола и  $i$ -того летучего компонента при хроматографировании РВЭ-С.

Неопределенность массы  $i$ -го летучего компонента в РВЭ-С рассчитывается по формуле:

$$u(m^i(C)) = \sqrt{\left(\frac{\partial m^i(C)}{\partial m_i^A}\right)^2 + \left(\frac{\partial m^i(C)}{\partial C_i}\right)^2 + \left(\frac{\partial m^i(C)}{\partial m_C^A}\right)^2 + \left(\frac{\partial m^i(C)}{\partial M_A}\right)^2}, \quad (29)$$

$$u(m^i(C)) = \sqrt{\left(\frac{C_i \cdot m_C^A}{M_A} \cdot u(m_i^A)\right)^2 + \left(\frac{m_i^A \cdot m_C^A}{M_A} \cdot u(C_i)\right)^2 + \left(\frac{m_i^A \cdot C_i}{M_A} \cdot u(m_C^A)\right)^2 + \left(\frac{m^i(C)}{M_A} \cdot u(M_A)\right)^2}, \quad (30)$$

где  $u(m_i^A)$  – неопределенность массы  $i$ -го определяемого летучего компонента, внесенная в раствор РВЭ-А при его приготовлении, мг;  $u(m_C^A)$  – неопределенность массы РВЭ-А, внесенной в раствор РВЭ-С при его приготовлении, мг;  $u(M_A)$  – неопределенность массы РВЭ-А, мг;  $u(C_i)$  – неопределенность массовой концентрации (мг на 1 мг смеси) основного  $i$ -го летучего компонента в исходном веществе  $i$ -ого определяемого летучего компонента, которая рассчитывается по формуле:

$$u(C_i) = 1 - P, \quad (31)$$

где  $P$  – паспортное содержание  $i$ -го летучего компонента в исходном веществе  $i$ -ого определяемого летучего компонента.

Неопределенность массы этанола в РВЭ-С рассчитывается по формуле:

$$u(m^{Eth}(C)) = \sqrt{\left(\frac{\partial m^{Eth}(C)}{\partial m_C^{Eth}}\right)^2 + \left(\frac{\partial m^{Eth}(C)}{\partial C_{m/m}^{Eth}(Eth)}\right)^2 + \left(\frac{\partial m^{Eth}(C)}{\partial m_C^A}\right)^2 + \left(\frac{\partial m^{Eth}(C)}{\partial C^{Eth}(A)}\right)^2}, \quad (32)$$

$$u(m^{Eth}(C)) = \sqrt{\left(C_{m/m}^{Eth}(Eth) \cdot u(m_C^{Eth})\right)^2 + \left(m_C^{Eth} \cdot u(C_{m/m}^{Eth}(Eth))\right)^2 + \left(C^{Eth}(A) \cdot u(m_C^A)\right)^2 + \left(m_C^A \cdot u(C^{Eth}(A))\right)^2} \quad (33)$$

Величина неопределенности значения отклика компонента  $u(A)$  может быть представлена в виде следующего выражения:

$$u(A) = \frac{\sigma_{t(h,s)} \cdot A}{\sqrt{3}}, \quad (34)$$

где  $\sigma_{t(h,s)}$  – предел допускаемого значения относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала хроматографа,  $\sigma_{t(h,s)} = 1\%$ ;  $A$  – площадь пика вещества.

Величина неопределенности массы вычисляется по формуле:

$$u(m) = \frac{\Delta m}{\sqrt{3}}, \quad (35)$$

где  $\Delta m$  – предел допускаемой погрешности в эксплуатации.

Для приготовления растворов использовались аналитические весы Ohaus Pioneer PA214C. Согласно данным приложения к свидетельству №53471 об утверждении типа средств измерений «Описание типа средства измерений. Весы электронные неавтоматического действия Pioneer» пределы допускаемой погрешности в эксплуатации равны удвоенному значению пределов допускаемых погрешностей при первичной поверке.

Следовательно,  $\Delta m$  принимает значения 2 мг при взвешивании  $i$ -х летучих компонентов и исходной ВЭС соответственно.

В зависимости от способа приготовления, неопределенность значений массы для различных смесей РВЭ рассчитывается по-разному, в зависимости от количества операций взвешивания:

- одно взвешивание (в случае расчета неопределенности масс, внесенных в смесь для её приготовления, например,  $u(m_i^A)$ ,  $u(m_{B,C,D,1}^A)$ ,  $u(m_{1,2}^B)$  и  $u(m_{A,B,C,D,1,2,3}^{Eth})$ ). В таком случае, расчет производится по формуле:

$$u(m_i^A, m_{B,C,D,1}^A, m_{2,3}^B, m_{A,B,C,D,1,2,3}^{Eth}) = \frac{\Delta m}{\sqrt{3}}, \quad (36)$$

- два взвешивания (в случае расчета неопределенности масс приготовленных смесей РВЭ-В, РВЭ-С, РВЭ-Д, РВЭ-1, РВЭ-2 и РВЭ-3:  $u(M_{B,C,D,1,2,3})$ ). В таком случае, расчет производится по формулам:

$$u(M_{B,C,D,1}) = \sqrt{\left(\frac{\partial M_{B,C,D,1}}{\partial m_{B,C,D,1}^A}\right)^2 + \left(\frac{\partial M_{B,C,D,1}}{\partial m_{B,C,D,1}^{Eth}}\right)^2}, \quad (37a)$$

$$u(M_{2,3}) = \sqrt{\left(\frac{\partial M_{2,3}}{\partial m_{2,3}^A}\right)^2 + \left(\frac{\partial M_{2,3}}{\partial m_{2,3}^{Eth}}\right)^2}, \quad (37b)$$

$$u(M_{B,C,D,1}) = \sqrt{u(m_{B,C,D,1}^A) + u(m_{B,C,D,1}^{Eth})}, \quad (38a)$$

$$u(M_{2,3}) = \sqrt{u(m_{2,3}^A) + u(m_{2,3}^{Eth})}, \quad (38b)$$

В результате формулы (38a и 38b) принимают вид:

$$u(M_{B,C,D,1}) = u(M_{2,3}) = \sqrt{2 \cdot \left(\frac{\Delta m}{\sqrt{3}}\right)^2} = \Delta m \cdot \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}, \quad (38b)$$

• десять взвешиваний (в случае расчета неопределенности массы приготовленной смеси РВЭ-А:  $u(M_A)$ ). В таком случае, расчет производится по формуле:

$$u(M_A) = \sqrt{\left(\frac{\partial M_A}{\partial m_A^{Eth}}\right)^2 + \sum_{j=1}^9 \left(\frac{\partial M_A}{\partial m_A^i}\right)^2} \quad (39)$$

$$u(M_A) = \sqrt{u(m_A^{Eth}) + \sum_{j=1}^9 u(m_A^i)}, \quad (40)$$

В результате формула (40) принимает вид:

$$u(M_A) = \sqrt{u(m_A^{Eth}) + \sum_{j=1}^9 u(m_A^i)} = \sqrt{10 \cdot \left(\frac{\Delta m}{\sqrt{3}}\right)^2} = \Delta m \cdot \frac{\sqrt{10}}{\sqrt{3}}, \quad (41)$$

Величина неопределенности объемной концентрации (%) этанола в исходном этаноле  $C_{v/v}^{Eth}(Eth)$  и массовой концентрации (мг на 1 мг смеси) этанола в исходном этаноле  $C_{m/m}^{Eth}(Eth)$  при измерении ареометром спиртометрическим, определяется величиной погрешности измерений данным ареометром и может быть представлена в виде выражения:

$$u(C_{v/v}^{Eth}(Eth)) = \frac{b}{100\% \cdot \sqrt{3}}, \quad (42a)$$

$$u(C_{m/m}^{Eth}(Eth)) = \frac{\rho_{Eth}}{\rho_{WES}} \cdot \frac{b}{100\% \cdot \sqrt{3}}, \quad (42б)$$

где  $b$  – предел основной допускаемой погрешности ареометра, объемная доля, %, представленный в паспорте на спиртометр  $b = 0,06\%$ . Для измерения значения крепости водно-спиртовых смесей использовался спиртометр АСп-1.

Неопределенности относительных коэффициентов отклика  $i$ -того компонента  $u(RRF_i^{Eth}(I-VII))$  могут быть представлены в виде выражения:

$$u(RRF_i^{Eth}(I-VII)) = \frac{1}{\rho_{Eth}} \sqrt{\left(\frac{\partial RRF_i^{Eth}(I-VII)}{\partial A_{Eth}^C} \cdot u(A_{Eth}^C)\right)^2 + \left(\frac{\partial RRF_i^{Eth}(I-VII)}{\partial C_i^i(C)I-VII}\right)^2 + \left(\frac{\partial RRF_i^{Eth}(I-VII)}{\partial A_i^C}\right)^2}, \quad (43)$$

$$u(RRF_i^{Eth}(I-VII)) = \frac{1}{\rho_{Eth}} \sqrt{\left(\frac{C_i^i(C)I-VII}{A_i^C} \cdot u(A_{Eth}^C)\right)^2 + \left(\frac{A_{Et}^C}{A_i^C} \cdot u(C_i^i(C)I-VII)\right)^2 + \left(\frac{RRF_i^{Eth}(I-VII) \cdot \rho_{Eth}}{A_i^C} \cdot u(A_i^C)\right)^2}, \quad (44)$$

Неопределенность массовой концентрации  $i$ -того летучего компонента в исходной водно-этанольной смеси  $u(C^i(Et))(I-VII)$  (в мг на 1 мг смеси) рассчитывается по формуле:

$$u(C^i(Et)(I-VII)) = \frac{\rho_{Eth}}{\rho_{WES}} \times \left[ \left( \frac{\partial C^i(Et)(I-VII)}{A_i^{WES}} \right)^2 + \left( \frac{\partial C^i(Et)(I-VII)}{RRF_i^{Eth}(I-VII)} \right)^2 + \left( \frac{\partial C^i(Et)(I-VII)}{A_i^{WES}} \right)^2 + \left( \frac{\partial C^i(Et)(I-VII)}{C_{v/v}^{Eth}(Eth)} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (45)$$

$$u(C^i(Eth)(I-VII)) = \frac{\rho_{Eth}}{\rho_{WES}} \times \left[ \left( \frac{RRF_i^{Eth}(I-VII) \cdot C_{v/v}^{Eth}(Eth)}{A_{Eth}^{WES}} \cdot u(A_i^{WES}) \right)^2 + \left( \frac{A_i^{WES} \cdot C_{v/v}^{Eth}(Eth)}{A_{Eth}^{WES}} \cdot u(RRF_i^{Eth}(I-VII)) \right)^2 \right]^{1/2} + \left[ \left( \frac{C^i(Eth)(I-VII) \cdot \rho_{WES}}{\rho_{Eth} \cdot A_{Eth}^{WES}} \cdot u(A_{Eth}^{WES}) \right)^2 + \left( \frac{A_i^{WES} \cdot RRF_i^{Eth}(I-VII)}{A_{Eth}^{WES}} \cdot u(C_{v/v}^{Eth}(Eth)) \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (46)$$

Значения неопределенностей массовых концентраций  $i$ -тых летучих компонентов в растворе РВЭ-А рассчитываются по следующим формулам:

$$u(C_*^i(A)) = \rho_{Eth} \cdot \sqrt{\left( \frac{\partial C_*^i(A)}{\partial m_A^i} \right)^2 + \left( \frac{\partial C_*^i(A)}{\partial C^i} \right)^2 + \left( \frac{\partial C_*^i(A)}{\partial m_A^{Eth}} \right)^2 + \left( \frac{\partial C_*^i(A)}{\partial C^i(Eth)} \right)^2 + \left( \frac{\partial C_*^i(A)}{\partial C_{m/m}^{Eth}(Eth)} \right)^2}, \quad (47)$$

$$u(C_*^i(A)) = \rho_{Eth} \cdot \left[ \left( \frac{C^i \cdot u(m_A^i)}{C_{m/m}^{Eth}(Eth) \cdot m_A^{Eth}} \right)^2 + \left( \frac{m_A^i \cdot u(C^i)}{C_{m/m}^{Eth}(Eth) \cdot m_A^{Eth}} \right)^2 + \left( \frac{C^i \cdot m_A^i \cdot u(m_A^{Eth})}{C_{m/m}^{Eth}(Eth) \cdot (m_A^{Eth})^2} \right)^2 \right]^{1/2} + \left[ \left( \frac{u(C^i(Eth))}{C_{m/m}^{Eth}(Eth)} \right)^2 + \left( \frac{C_*^i(A) \cdot u(C_{m/m}^{Eth}(Eth))}{\rho_{Eth} \cdot C_{m/m}^{Eth}(Eth)} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (48)$$

$$u(C_{**}^i(A)) = \rho_{WES} \cdot \sqrt{\left( \frac{\partial C_{**}^i(A)}{\partial m_A^i} \right)^2 + \left( \frac{\partial C_{**}^i(A)}{\partial m_A^{Eth}} \right)^2 + \left( \frac{\partial C_{**}^i(A)}{\partial C^i} \right)^2 + \left( \frac{\partial C_{**}^i(A)}{\partial C^i(Eth)} \right)^2 + \left( \frac{\partial C_{**}^i(A)}{\partial M_A} \right)^2}, \quad (49)$$

$$u(C_{**}^i(A)) = \rho_{WES} \cdot \left[ \left( \frac{C^i}{M_A} \cdot u(m_A^i) \right)^2 + \left( \frac{C^i(Eth)}{M_A} \cdot u(m_A^{Eth}) \right)^2 + \left( \frac{m_A^i}{M_A} \cdot u(C^i) \right)^2 \right]^{1/2} + \left[ \left( \frac{m_A^{Eth}}{M_A} \cdot u(C^i(Eth)) \right)^2 + \left( \frac{C_{**}^i(A)}{M_A \cdot \rho_{WES}} \cdot u(M_A) \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (50)$$

$$u(C^i(A)) = \sqrt{\left( \frac{\partial C^i(A)}{\partial m_A^i} \right)^2 + \left( \frac{\partial C^i(A)}{\partial m_A^{Eth}} \right)^2 + \left( \frac{\partial C^i(A)}{\partial C^i} \right)^2 + \left( \frac{\partial C^i(A)}{\partial C^i(Eth)} \right)^2 + \left( \frac{\partial C^i(A)}{\partial M_A} \right)^2}, \quad (51)$$

$$u(C^i(A)) = \sqrt{\left( \frac{C^i}{M_A} \cdot u(m_A^i) \right)^2 + \left( \frac{C^i(Eth)}{M_A} \cdot u(m_A^{Eth}) \right)^2 + \left( \frac{m_A^i}{M_A} \cdot u(C^i) \right)^2 + \left( \frac{m_A^{Eth}}{M_A} \cdot u(C^i(Eth)) \right)^2 + \left( \frac{C^i(A)}{M_A} \cdot u(M_A) \right)^2}, \quad (52)$$

$$u(C^{Eth}(A)) = \sqrt{\left( \frac{\partial C^{Eth}(A)}{\partial m_A^{Eth}} \right)^2 + \left( \frac{\partial C^{Eth}(A)}{\partial C^{Eth}(Eth)} \right)^2 + \left( \frac{\partial C^{Eth}(A)}{\partial M_A} \right)^2}, \quad (53)$$

$$u(C^{Eth}(A)) = \sqrt{\left( \frac{C^{Eth}(Eth)}{M_A} \cdot u(m_A^{Eth}) \right)^2 + \left( \frac{m_A^{Eth}}{M_A} \cdot u(C^{Eth}(Eth)) \right)^2 + \left( \frac{C^{Eth}(A)}{M_A} \cdot u(M_A) \right)^2}, \quad (54)$$

где  $u(C_*^i(A))$  – неопределенность массовой концентрации (мг на 1 л безводного спирта)  $i$ -го летучего компонента в смеси РВЭ-А;  $u(C_{**}^i(A))$  – неопределенность массовой концентрации (мг на 1 л смеси)  $i$ -го летучего компонента в смеси РВЭ-А;  $u(C^i(A))$  – неопределенность массовой концентрации (мг на 1 мг смеси)  $i$ -го летучего компонента в смеси РВЭ-А;  $u(C^{Eth}(A))$  – неопределенность массовой концентрации (мг на 1 мг смеси) этанола в смеси РВЭ-А;  $u(C^i)$  – неопределенность массовой концентрации (мг на 1 мг смеси) основного  $i$ -го летучего компонента в исходном веществе  $i$ -ого определяемого летучего

компонента;  $u(m_{Eth}^A)$  и  $u(m_i^A)$  - неопределенности масс этанола и  $i$ -того летучего компонента, добавленных в РВЭ-А.

Значения неопределенностей массовых концентраций  $i$ -тых летучих компонентов в растворе РВЭ-В рассчитываются по следующим формулам:

$$u(C_*^i(B)) = \rho_{Eth} \cdot \sqrt{\left(\frac{\partial C_*^i(B)}{\partial m_B^A}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_*^i(B)}{\partial C^i(A)}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_*^i(B)}{\partial C^i(Eth)}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_*^i(B)}{\partial m_B^{Eth}}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_*^i(B)}{\partial C^{Eth}(A)}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_*^i(B)}{\partial C_{m/m}^{Eth}(Eth)}\right)^2}, \quad (55)$$

$$u(C_*^i(B)) = \rho_{Eth} \cdot \left[ \left( \frac{m_B^{Eth} \cdot (C^i(A) \cdot C_{m/m}^{Eth}(Eth) - C^i(Eth) \cdot C^{Eth}(A)) \cdot u(m_B^A)}{(Z(B))^2} + \left(\frac{m_B^A}{Z(B)} \cdot u(C^i(A))\right)^2 + \left(\frac{m_B^{Eth}}{Z(B)} \cdot u(C^i(Eth))\right)^2 + \right. \right. \\ \left. \left. + \left( \frac{m_B^A \cdot (C^i(Eth) \cdot C^{Eth}(A) - C^i(A) \cdot C_{m/m}^{Eth}(Eth)) \cdot u(m_B^{Eth})}{(Z(B))^2} + \left(\frac{m_B^A \cdot C_*^i(B)}{\rho_{Eth} \cdot Z(B)} \cdot u(C^{Eth}(A))\right)^2 + \left(\frac{m_B^{Eth} \cdot C_*^i(B)}{\rho_{Eth} \cdot Z(B)} \cdot u(C_{m/m}^{Eth}(Eth))\right)^2 \right) \right]^{1/2}, \quad (56)$$

$$Z(B) = C^{Eth}(A) \cdot m_B^A + C_{m/m}^{Eth}(Eth) \cdot m_B^{Eth}, \quad (57)$$

$$u(C_{**}^i(B)) = \rho_{WES} \cdot \sqrt{\left(\frac{\partial C_{**}^i(B)}{\partial m_B^{Eth}}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_{**}^i(B)}{\partial m_B^A}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_{**}^i(B)}{\partial C^i(Eth)}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_{**}^i(B)}{\partial C^i(A)}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_{**}^i(B)}{\partial M_B}\right)^2}, \quad (58)$$

$$u(C_{**}^i(B)) = \rho_{WES} \cdot \left[ \left( \frac{C^i(Eth)}{M_B} \cdot u(m_B^{Eth}) \right)^2 + \left( \frac{C^i(A)}{M_B} \cdot u(m_B^A) \right)^2 + \left( \frac{m_B^{Eth}}{M_B} \cdot u(C^i(Eth)) \right)^2 + \right. \\ \left. + \left( \frac{m_B^A}{M_B} \cdot u(C^i(A)) \right)^2 + \left( \frac{C_{**}^i(B)}{M_B \cdot \rho_{WES}} \cdot u(M_B) \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (59)$$

$$u(C^i(B)) = \sqrt{\left(\frac{\partial C^i(B)}{\partial m_B^{Eth}}\right)^2 + \left(\frac{\partial C^i(B)}{\partial m_B^A}\right)^2 + \left(\frac{\partial C^i(B)}{\partial C^i(Eth)}\right)^2 + \left(\frac{\partial C^i(B)}{\partial C^i(A)}\right)^2 + \left(\frac{\partial C^i(B)}{\partial M_B}\right)^2}, \quad (60)$$

$$u(C^i(B)) = \left[ \left( \frac{C^i(Eth)}{M_B} \cdot u(m_B^{Eth}) \right)^2 + \left( \frac{C^i(A)}{M_B} \cdot u(m_B^A) \right)^2 + \left( \frac{m_B^{Eth}}{M_B} \cdot u(C^i(Eth)) \right)^2 + \right. \\ \left. + \left( \frac{m_B^A}{M_B} \cdot u(C^i(A)) \right)^2 + \left( \frac{C^i(B)}{M_B} \cdot u(M_B) \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (61)$$

где  $u(C_*^i(B))$  – неопределенность массовой концентрации (мг на 1 л безводного спирта)  $i$ -го летучего компонента в смеси РВЭ-В;  $u(C_{**}^i(B))$  – неопределенность массовой концентрации (мг на 1 л смеси)  $i$ -го летучего компонента в смеси РВЭ-В;  $u(C^i(B))$  – неопределенность массовой концентрации (мг на 1 мг смеси)  $i$ -го летучего компонента в смеси РВЭ-В;  $Z(B)$  – масса этанола в смеси РВЭ-В, мг;  $u(m_B^A)$  – неопределенность массы добавленной смеси РВЭ-А в смесь РВЭ-В, мг;  $u(m_B^{Eth})$  – неопределенность массы водно-этанольной смеси, добавленной в смесь РВЭ-В, мг;  $u(M_B)$  – неопределенность сумм масс водно-этанольной смеси и массы смеси РВЭ-А, добавленных в РВЭ-В, мг.

Значения неопределенностей массовых концентраций  $i$ -тых летучих компонентов в растворе РВЭ-С рассчитываются по следующим формулам:

$$u(C_*^i(C)) = \rho_{Eth} \cdot \sqrt{\left(\frac{\partial C_*^i(C)}{\partial m_C^A}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_*^i(C)}{\partial C^i(A)}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_*^i(C)}{\partial C^i(Eth)}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_*^i(C)}{\partial m_C^{Eth}}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_*^i(C)}{\partial C^{Eth}(A)}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_*^i(C)}{\partial C_{m/m}^{Eth}(Eth)}\right)^2}, \quad (62)$$

$$u(C_*^i(C)) = \rho_{Eth} \cdot \left[ \left( \frac{m_C^{Eth} \cdot (C^i(A) \cdot C_{m/m}^{Eth}(Eth) - C^i(Eth) \cdot C^{Eth}(A))}{(Z(C))^2} \cdot u(m_C^A) \right)^2 + \left( \frac{m_C^A}{Z(C)} \cdot u(C^i(A)) \right)^2 + \left( \frac{m_C^{Eth}}{Z(C)} \cdot u(C^i(Eth)) \right)^2 + \left( \frac{m_C^A \cdot (C^i(Eth) \cdot C^{Eth}(A) - C^i(A) \cdot C_{m/m}^{Eth}(Eth))}{(Z(C))^2} \cdot u(m_C^{Eth}) \right)^2 + \left( \frac{m_C^A \cdot C_*^i(C)}{\rho_{Eth} \cdot Z(C)} \cdot u(C^{Eth}(A)) \right)^2 + \left( \frac{m_C^{Eth} \cdot C_*^i(C)}{\rho_{Eth} \cdot Z(C)} \cdot u(C_{m/m}^{Eth}(Eth)) \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (63)$$

$$Z(C) = C^{Eth}(A) \cdot m_C^A + C_{m/m}^{Eth}(Eth) \cdot m_C^{Eth}, \quad (64)$$

$$u(C_{**}^i(C)) = \rho_{WES} \cdot \sqrt{\left( \frac{\partial C_{**}^i(C)}{\partial m_C^{Eth}} \right)^2 + \left( \frac{\partial C_{**}^i(C)}{\partial m_C^A} \right)^2 + \left( \frac{\partial C_{**}^i(C)}{\partial C^i(Eth)} \right)^2 + \left( \frac{\partial C_{**}^i(C)}{\partial C^i(A)} \right)^2 + \left( \frac{\partial C_{**}^i(C)}{\partial M_C} \right)^2}, \quad (65)$$

$$u(C_{**}^i(C)) = \rho_{WES} \cdot \left[ \left( \frac{C^i(Eth)}{M_C} \cdot u(m_C^{Eth}) \right)^2 + \left( \frac{C^i(A)}{M_C} \cdot u(m_C^A) \right)^2 + \left( \frac{m_C^{Eth}}{M_C} \cdot u(C^i(Eth)) \right)^2 + \left( \frac{m_C^A}{M_C} \cdot u(C^i(A)) \right)^2 + \left( \frac{C_{**}^i(C)}{M_C \cdot \rho_{WES}} \cdot u(M_C) \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (66)$$

$$u(C^i(C)) = \sqrt{\left( \frac{\partial C^i(C)}{\partial m_C^{Eth}} \right)^2 + \left( \frac{\partial C^i(C)}{\partial m_C^A} \right)^2 + \left( \frac{\partial C^i(C)}{\partial C^i(Eth)} \right)^2 + \left( \frac{\partial C^i(C)}{\partial C^i(A)} \right)^2 + \left( \frac{\partial C^i(C)}{\partial M_C} \right)^2}, \quad (67)$$

$$u(C^i(C)) = \left[ \left( \frac{C^i(Eth)}{M_C} \cdot u(m_C^{Eth}) \right)^2 + \left( \frac{C^i(A)}{M_C} \cdot u(m_C^A) \right)^2 + \left( \frac{m_C^{Eth}}{M_C} \cdot u(C^i(Eth)) \right)^2 + \left( \frac{m_C^A}{M_C} \cdot u(C^i(A)) \right)^2 + \left( \frac{C^i(C)}{M_C} \cdot u(M_C) \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (68)$$

где  $u(C_*^i(C))$  – неопределенность массовой концентрации (мг на 1 л безводного спирта)  $i$ -го летучего компонента в смеси РВЭ-С;  $u(C_{**}^i(C))$  – неопределенность массовой концентрации (мг на 1 л смеси)  $i$ -го летучего компонента в смеси РВЭ-С;  $u(C^i(C))$  – неопределенность массовой концентрации (мг на 1 мг смеси)  $i$ -го летучего компонента в смеси РВЭ-С;  $Z(C)$  – масса этанола в смеси РВЭ-С, мг;  $u(m_C^A)$  – неопределенность массы добавленной смеси РВЭ-А в смесь РВЭ-С, мг;  $u(m_C^{Eth})$  – неопределенность массы водно-этанольной смеси, добавленной в смесь РВЭ-С, мг;  $u(M_C)$  – неопределенность сумм масс водно-этанольной смеси и массы смеси РВЭ-А, добавленных в РВЭ-С, мг.

Значения неопределенностей массовых концентраций  $i$ -тых летучих компонентов в растворе РВЭ-Д рассчитываются по следующим формулам:

$$u(C_*^i(D)) = \rho_{Eth} \cdot \sqrt{\left( \frac{\partial C_*^i(D)}{\partial m_D^A} \right)^2 + \left( \frac{\partial C_*^i(D)}{\partial C^i(A)} \right)^2 + \left( \frac{\partial C_*^i(D)}{\partial C^i(Eth)} \right)^2 + \left( \frac{\partial C_*^i(D)}{\partial m_D^{Eth}} \right)^2 + \left( \frac{\partial C_*^i(D)}{\partial C^{Eth}(A)} \right)^2 + \left( \frac{\partial C_*^i(D)}{\partial C_{m/m}^{Eth}(Eth)} \right)^2}, \quad (69)$$

$$u(C_*^i(D)) = \rho_{Eth} \cdot \left[ \left( \frac{m_D^{Eth} \cdot (C^i(A) \cdot C_{m/m}^{Eth}(Eth) - C^i(Eth) \cdot C^{Eth}(A))}{(Z(D))^2} \cdot u(m_D^A) \right)^2 + \left( \frac{m_D^A}{Z(D)} \cdot u(C^i(A)) \right)^2 + \left( \frac{m_D^{Eth}}{Z(D)} \cdot u(C^i(Eth)) \right)^2 + \left( \frac{m_D^A \cdot (C^i(Eth) \cdot C^{Eth}(A) - C^i(A) \cdot C_{m/m}^{Eth}(Eth))}{(Z(D))^2} \cdot u(m_D^{Eth}) \right)^2 + \left( \frac{m_D^A \cdot C_*^i(D)}{\rho_{Eth} \cdot Z(D)} \cdot u(C^{Eth}(A)) \right)^2 + \left( \frac{m_D^{Eth} \cdot C_*^i(D)}{\rho_{Eth} \cdot Z(D)} \cdot u(C_{m/m}^{Eth}(Eth)) \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (70)$$

$$Z(D) = C^{Eth}(A) \cdot m_D^A + C_{m/m}^{Eth}(Eth) \cdot m_D^{Eth}, \quad (71)$$

$$u(C_{**}^i(D)) = \rho_{WES} \cdot \sqrt{\left(\frac{\partial C_{**}^i(D)}{\partial m_D^{Eth}}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_{**}^i(D)}{\partial m_D^A}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_{**}^i(D)}{\partial C^i(Eth)}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_{**}^i(D)}{\partial C^i(A)}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_{**}^i(D)}{\partial M_D}\right)^2}, \quad (72)$$

$$u(C_{**}^i(D)) = \rho_{WES} \cdot \left[ \left(\frac{C^i(Eth)}{M_D} \cdot u(m_D^{Eth})\right)^2 + \left(\frac{C^i(A)}{M_C} \cdot u(m_D^A)\right)^2 + \left(\frac{m_D^{Eth}}{M_D} \cdot u(C^i(Eth))\right)^2 + \left(\frac{m_D^A}{M_D} \cdot u(C^i(A))\right)^2 + \left(\frac{C_{**}^i(D)}{M_D \cdot \rho_{WES}} \cdot u(M_D)\right)^2 \right]^{1/2}, \quad (73)$$

$$u(C^i(D)) = \sqrt{\left(\frac{\partial C^i(D)}{\partial m_D^{Eth}}\right)^2 + \left(\frac{\partial C^i(D)}{\partial m_D^A}\right)^2 + \left(\frac{\partial C^i(D)}{\partial C^i(Eth)}\right)^2 + \left(\frac{\partial C^i(D)}{\partial C^i(A)}\right)^2 + \left(\frac{\partial C^i(D)}{\partial M_D}\right)^2}, \quad (74)$$

$$u(C^i(D)) = \left[ \left(\frac{C^i(Eth)}{M_D} \cdot u(m_D^{Eth})\right)^2 + \left(\frac{C^i(A)}{M_D} \cdot u(m_D^A)\right)^2 + \left(\frac{m_D^{Eth}}{M_D} \cdot u(C^i(Eth))\right)^2 + \left(\frac{m_D^A}{M_D} \cdot u(C^i(A))\right)^2 + \left(\frac{C^i(D)}{M_D} \cdot u(M_D)\right)^2 \right]^{1/2}, \quad (75)$$

где  $u(C_{**}^i(D))$  – неопределенность массовой концентрации (мг на 1 л безводного спирта)  $i$ -го летучего компонента в смеси РВЭ-Д;  $u(C_{**}^i(D))$  – неопределенность массовой концентрации (мг на 1 л смеси)  $i$ -го летучего компонента в смеси РВЭ-Д;  $u(C^i(D))$  – неопределенность массовой концентрации (мг на 1 мг смеси)  $i$ -го летучего компонента в смеси РВЭ-Д;  $Z(D)$  – масса этанола в смеси РВЭ-Д, мг;  $u(m_D^A)$  – неопределенность массы добавленной смеси РВЭ-А в смесь РВЭ-Д, мг;  $u(m_D^{Eth})$  – неопределенность массы водно-этанольной смеси, добавленной в смесь РВЭ-Д, мг;  $u(M_D)$  – неопределенность сумм масс водно-этанольной смеси и массы смеси РВЭ-А, добавленных в РВЭ-Д, мг.

Значения неопределенностей массовых концентраций  $i$ -тых летучих компонентов в растворе РВЭ-1 рассчитываются по следующим формулам:

$$u(C_*^i(1)) = \rho_{Eth} \cdot \sqrt{\left(\frac{\partial C_*^i(1)}{\partial m_1^A}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_*^i(1)}{\partial C^i(A)}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_*^i(1)}{\partial C^i(Eth)}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_*^i(1)}{\partial m_1^{Eth}}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_*^i(1)}{\partial C^{Eth}(A)}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_*^i(1)}{\partial C_{m/m}^{Eth}(Eth)}\right)^2}, \quad (76)$$

$$u(C_*^i(1)) = \rho_{Eth} \cdot \left[ \left(\frac{m_1^{Eth} \cdot (C^i(A) \cdot C_{m/m}^{Eth}(Eth) - C^i(Eth) \cdot C^{Eth}(A))}{(Z(1))^2} \cdot u(m_1^A)\right)^2 + \left(\frac{m_1^A}{Z(1)} \cdot u(C^i(A))\right)^2 + \left(\frac{m_1^{Eth}}{Z(1)} \cdot u(C^i(Eth))\right)^2 + \left(\frac{m_1^A \cdot (C^i(Eth) \cdot C^{Eth}(A) - C^i(A) \cdot C_{m/m}^{Eth}(Eth))}{(Z(1))^2} \cdot u(m_1^{Eth})\right)^2 + \left(\frac{m_1^A \cdot C_*^i(1)}{\rho_{Eth} \cdot Z(1)} \cdot u(C^{Eth}(A))\right)^2 + \left(\frac{m_1^{Eth} \cdot C_*^i(1)}{\rho_{Eth} \cdot Z(1)} \cdot u(C_{m/m}^{Eth}(Eth))\right)^2 \right]^{1/2}, \quad (77)$$

$$Z(1) = C^{Eth}(A) \cdot m_1^A + C_{m/m}^{Eth}(Eth) \cdot m_1^{Eth}, \quad (78)$$

$$u(C_{**}^i(1)) = \rho_{WES} \cdot \sqrt{\left(\frac{\partial C_{**}^i(1)}{\partial m_1^{Eth}}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_{**}^i(1)}{\partial m_1^A}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_{**}^i(1)}{\partial C^i(Eth)}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_{**}^i(1)}{\partial C^i(A)}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_{**}^i(1)}{\partial M_1}\right)^2}, \quad (79)$$

$$u(C_{**}^i(1)) = \rho_{WES} \cdot \left[ \left( \frac{C^i(Eth)}{M_1} \cdot u(m_1^{Eth}) \right)^2 + \left( \frac{C^i(A)}{M_1} \cdot u(m_1^A) \right)^2 + \left( \frac{m_1^{Eth}}{M_1} \cdot u(C^i(Eth)) \right)^2 + \left( \frac{m_1^A}{M_1} \cdot u(C^i(A)) \right)^2 + \left( \frac{C_{**}^i(1)}{M_1 \cdot \rho_{WES}} \cdot u(M_1) \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (80)$$

$$u(C^i(1)) = \sqrt{\left( \frac{\partial C^i(1)}{\partial m_1^{Eth}} \right)^2 + \left( \frac{\partial C^i(1)}{\partial m_1^A} \right)^2 + \left( \frac{\partial C^i(1)}{\partial C^i(Eth)} \right)^2 + \left( \frac{\partial C^i(1)}{\partial C^i(A)} \right)^2 + \left( \frac{\partial C^i(1)}{\partial M_1} \right)^2}, \quad (81)$$

$$u(C^i(1)) = \left[ \left( \frac{C^i(Eth)}{M_1} \cdot u(m_1^{Eth}) \right)^2 + \left( \frac{C^i(A)}{M_1} \cdot u(m_1^A) \right)^2 + \left( \frac{m_1^{Eth}}{M_1} \cdot u(C^i(Eth)) \right)^2 + \left( \frac{m_1^A}{M_1} \cdot u(C^i(A)) \right)^2 + \left( \frac{C^i(1)}{M_1} \cdot u(M_1) \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (82)$$

где  $u(C_{**}^i(1))$  – неопределенность массовой концентрации (мг на 1 л безводного спирта)  $i$ -го летучего компонента в смеси РВЭ-1;  $u(C_{**}^i(1))$  – неопределенность массовой концентрации (мг на 1 л смеси)  $i$ -го летучего компонента в смеси РВЭ-1;  $u(C^i(1))$  – неопределенность массовой концентрации (мг на 1 мг смеси)  $i$ -го летучего компонента в смеси РВЭ-1;  $Z(1)$  – масса этанола в смеси РВЭ-1, мг;  $u(m_1^A)$  – неопределенность массы добавленной смеси РВЭ-А в смесь РВЭ-1, мг;  $u(m_1^{Eth})$  – неопределенность массы водно-этанольной смеси, добавленной в смесь РВЭ-1, мг;  $u(M_1)$  – неопределенность сумм масс водно-этанольной смеси и массы смеси РВЭ-А, добавленных в РВЭ-1, мг.

Значения неопределенностей массовых концентраций  $i$ -тых летучих компонентов в растворе РВЭ-2 рассчитываются по следующим формулам:

$$u(C_*^i(2)) = \rho_{Eth} \cdot \sqrt{\left( \frac{\partial C_*^i(2)}{\partial m_2^C} \right)^2 + \left( \frac{\partial C_*^i(2)}{\partial C^i(C)} \right)^2 + \left( \frac{\partial C_*^i(2)}{\partial C^i(Eth)} \right)^2 + \left( \frac{\partial C_*^i(2)}{\partial m_2^{Eth}} \right)^2 + \left( \frac{\partial C_*^i(2)}{\partial C^{Eth}(C)} \right)^2 + \left( \frac{\partial C_*^i(2)}{\partial C_{m/m}^{Eth}(Eth)} \right)^2}, \quad (83)$$

$$u(C_*^i(2)) = \rho_{Eth} \cdot \left[ \left( \frac{m_2^{Eth} \cdot (C^i(C) \cdot C_{m/m}^{Eth}(Eth)) - C^i(Eth) \cdot C^{Eth}(C)}{(Z(2))^2} \cdot u(m_2^C) \right)^2 + \left( \frac{m_2^C}{Z(2)} \cdot u(C^i(C)) \right)^2 + \left( \frac{m_2^{Eth}}{Z(2)} \cdot u(C^i(Eth)) \right)^2 + \left( \frac{m_2^C \cdot (C^i(Eth) \cdot C^{Et}(C) - C^i(C) \cdot C_{m/m}^{Eth}(Eth))}{(Z(2))^2} \cdot u(m_2^{Eth}) \right)^2 + \left( \frac{m_2^C \cdot C_*^i(2)}{\rho_{Eth} \cdot Z(2)} \cdot u(C^{Et}(C)) \right)^2 + \left( \frac{m_2^{Eth} \cdot C_*^i(2)}{\rho_{Eth} \cdot Z(2)} \cdot u(C_{m/m}^{Eth}(Eth)) \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (84)$$

$$Z(2) = C^{Eth}(C) \cdot m_2^C + C_{m/m}^{Eth}(Eth) \cdot m_2^{Eth}, \quad (85)$$

$$u(C_{**}^i(2)) = \rho_{WES} \cdot \sqrt{\left( \frac{\partial C_{**}^i(2)}{\partial m_2^{Eth}} \right)^2 + \left( \frac{\partial C_{**}^i(2)}{\partial m_2^C} \right)^2 + \left( \frac{\partial C_{**}^i(2)}{\partial C^i(Eth)} \right)^2 + \left( \frac{\partial C_{**}^i(2)}{\partial C^i(C)} \right)^2 + \left( \frac{\partial C_{**}^i(2)}{\partial M_2} \right)^2}, \quad (86)$$

$$u(C_{**}^i(2)) = \rho_{WES} \cdot \left[ \left( \frac{C^i(Eth)}{M_2} \cdot u(m_2^{Eth}) \right)^2 + \left( \frac{C^i(C)}{M_2} \cdot u(m_2^C) \right)^2 + \left( \frac{m_2^{Eth}}{M_2} \cdot u(C^i(Eth)) \right)^2 + \left( \frac{m_2^C}{M_2} \cdot u(C^i(C)) \right)^2 + \left( \frac{C_{**}^i(2)}{M_2 \cdot \rho_{WES}} \cdot u(M_2) \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (87)$$

$$u(C^i(2)) = \sqrt{\left( \frac{\partial C^i(2)}{\partial m_2^{Eth}} \right)^2 + \left( \frac{\partial C^i(2)}{\partial m_2^C} \right)^2 + \left( \frac{\partial C^i(2)}{\partial C^i(Eth)} \right)^2 + \left( \frac{\partial C^i(2)}{\partial C^i(C)} \right)^2 + \left( \frac{\partial C^i(2)}{\partial M_2} \right)^2}, \quad (88)$$

$$u(C^i(2)) = \left[ \left( \frac{C^i(Eth)}{M_2} \cdot u(m_2^{Eth}) \right)^2 + \left( \frac{C^i(C)}{M_2} \cdot u(m_2^C) \right)^2 + \left( \frac{m_2^{Eth}}{M_2} \cdot u(C^i(Eth)) \right)^2 + \left( \frac{m_2^C}{M_2} \cdot u(C^i(C)) \right)^2 + \left( \frac{C^i(2)}{M_2} \cdot u(M_2) \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (89)$$

где  $u(C_*^i(2))$  – неопределенность массовой концентрации (мг на 1 л безводного спирта)  $i$ -го летучего компонента в смеси РВЭ-2;  $u(C_{**}^i(2))$  – неопределенность массовой концентрации (мг на 1 л смеси)  $i$ -го летучего компонента в смеси РВЭ-2;  $u(C^i(2))$  – неопределенность массовой концентрации (мг на 1 мг смеси)  $i$ -го летучего компонента в смеси РВЭ-2;  $Z(2)$  – масса этанола в смеси РВЭ-2, мг;  $u(m_2^C)$  – неопределенность массы добавленной смеси РВЭ-С в смесь РВЭ-2, мг;  $u(m_2^{Eth})$  – неопределенность массы водно-этанольной смеси, добавленной в смесь РВЭ-2, мг;  $u(M_2)$  – неопределенность сумм масс водно-этанольной смеси и массы смеси РВЭ-С, добавленных в РВЭ-2, мг.

Значения неопределенностей массовых концентраций  $i$ -тых летучих компонентов в растворе РВЭ-3 рассчитываются по следующим формулам:

$$u(C_*^i(3)) = \rho_{Eth} \cdot \sqrt{\left( \frac{\partial C_*^i(3)}{\partial m_3^C} \right)^2 + \left( \frac{\partial C_*^i(3)}{\partial C^i(C)} \right)^2 + \left( \frac{\partial C_*^i(3)}{\partial C^i(Eth)} \right)^2 + \left( \frac{\partial C_*^i(3)}{\partial m_3^{Eth}} \right)^2 + \left( \frac{\partial C_*^i(3)}{\partial C^{Eth}(C)} \right)^2 + \left( \frac{\partial C_*^i(3)}{\partial C_{m/m}^{Eth}(Eth)} \right)^2}, \quad (90)$$

$$u(C_{**}^i(3)) = \rho_{Eth} \cdot \left[ \left( \frac{m_3^{Eth} \cdot (C^i(C) \cdot C_{m/m}^{Eth}(Eth)) - C^i(Eth) \cdot C^{Eth}(C)}{(Z(3))^2} \cdot u(m_3^C) \right)^2 + \left( \frac{m_3^C}{Z(3)} \cdot u(C^i(C)) \right)^2 + \left( \frac{m_3^{Eth}}{Z(3)} \cdot u(C^i(Eth)) \right)^2 + \left( \frac{m_3^C \cdot (C^i(Eth) \cdot C^{Eth}(C) - C^i(C) \cdot C_{m/m}^{Eth}(Eth))}{(Z(3))^2} \cdot u(m_3^{Eth}) \right)^2 + \left( \frac{m_3^C \cdot C_*^i(3)}{\rho_{Eth} \cdot Z(3)} \cdot u(C^{Eth}(C)) \right)^2 + \left( \frac{m_3^{Eth} \cdot C_*^i(3)}{\rho_{Eth} \cdot Z(3)} \cdot u(C_{m/m}^{Eth}(Eth)) \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (91)$$

$$Z(3) = C^{Eth}(C) \cdot m_3^C + C_{m/m}^{Eth}(Eth) \cdot m_3^{Eth}, \quad (92)$$

$$u(C_*^i(3)) = \rho_{WES} \cdot \sqrt{\left( \frac{\partial C_*^i(3)}{\partial m_3^{Eth}} \right)^2 + \left( \frac{\partial C_*^i(3)}{\partial m_3^C} \right)^2 + \left( \frac{\partial C_*^i(3)}{\partial C^i(Eth)} \right)^2 + \left( \frac{\partial C_*^i(3)}{\partial C^i(C)} \right)^2 + \left( \frac{\partial C_*^i(3)}{\partial M_3} \right)^2}, \quad (93)$$

$$u(C_{**}^i(3)) = \rho_{WES} \cdot \left[ \left( \frac{C^i(Eth)}{M_3} \cdot u(m_3^{Eth}) \right)^2 + \left( \frac{C^i(C)}{M_3} \cdot u(m_3^C) \right)^2 + \left( \frac{m_3^{Eth}}{M_3} \cdot u(C^i(Eth)) \right)^2 + \left( \frac{m_3^C}{M_3} \cdot u(C^i(C)) \right)^2 + \left( \frac{C_{**}^i(3)}{M_3 \cdot \rho_{WES}} \cdot u(M_3) \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (94)$$

$$u(C^i(3)) = \sqrt{\left( \frac{\partial C^i(3)}{\partial m_3^{Eth}} \right)^2 + \left( \frac{\partial C^i(3)}{\partial m_3^C} \right)^2 + \left( \frac{\partial C^i(3)}{\partial C^i(Eth)} \right)^2 + \left( \frac{\partial C^i(3)}{\partial C^i(C)} \right)^2 + \left( \frac{\partial C^i(3)}{\partial M_3} \right)^2}, \quad (95)$$

$$u(C^i(3)) = \left[ \left( \frac{C^i(Eth)}{M_3} \cdot u(m_3^{Eth}) \right)^2 + \left( \frac{C^i(C)}{M_3} \cdot u(m_3^C) \right)^2 + \left( \frac{m_3^{Eth}}{M_3} \cdot u(C^i(Eth)) \right)^2 + \left( \frac{m_3^C}{M_3} \cdot u(C^i(C)) \right)^2 + \left( \frac{C^i(3)}{M_3} \cdot u(M_3) \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (96)$$

где  $u(C_*^i(3))$  – неопределенность массовой концентрации (мг на 1 л безводного спирта)  $i$ -го летучего компонента в смеси РВЭ-3;  $u(C_{**}^i(3))$  – неопределенность массовой концентрации (мг на 1 л смеси)  $i$ -го летучего компонента в смеси РВЭ-

3;  $u(C^i(3))$  – неопределенность массовой концентрации (мг на 1 мг смеси)  $i$ -го летучего компонента в смеси РВЭ-3;  $Z(3)$  – масса этанола в смеси РВЭ-3, мг;  $u(m_3^C)$  – неопределенность массы добавленной смеси РВЭ-С в смесь РВЭ-3, мг;  $u(m_3^{Eth})$  – неопределенность массы водно-этанольной смеси, добавленной в смесь РВЭ-3, мг;  $u(M_3)$  – неопределенность сумм масс водно-этанольной смеси и массы смеси РВЭ-С, добавленных в РВЭ-3, мг.

Значения неопределенностей массовых концентраций  $i$ -тых летучих компонентов в растворе РВЭ- $\min$  рассчитываются по следующим формулам:

$$u(C_*^i(\min)) = \rho_{Eth} \cdot \left[ \left( \frac{\partial C_*^i(\min)}{\partial m_{\min}^C} \right)^2 + \left( \frac{\partial C_*^i(\min)}{\partial C^i(C)} \right)^2 + \left( \frac{\partial C_*^i(\min)}{\partial C^i(Eth)} \right)^2 + \left( \frac{\partial C_*^i(\min)}{\partial m_{\min}^{Eth}} \right)^2 + \left( \frac{\partial C_*^i(\min)}{\partial C^{Eth}(C)} \right)^2 + \left( \frac{\partial C_*^i(\min)}{\partial C_{m/m}^{Eth}(Eth)} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (90)$$

$$u(C_*^i(\min)) = \rho_{Eth} \cdot \left[ \left( \frac{m_{\min}^{Eth} \cdot (C^i(C) \cdot C_{m/m}^{Eth}(Eth)) - C^i(Eth) \cdot C^{Eth}(C)}{(Z(\min))^2} \cdot u(m_{\min}^C) \right)^2 + \left( \frac{m_{\min}^C}{Z(\min)} \cdot u(C^i(C)) \right)^2 + \left( \frac{m_{\min}^{Eth}}{Z(\min)} \cdot u(C^i(Eth)) \right)^2 + \left( \frac{m_{\min}^C \cdot C_*^i(\min)}{(Z(\min))^2} \cdot u(m_{\min}^{Eth}) \right)^2 + \left( \frac{m_{\min}^C \cdot C_*^i(\min)}{\rho_{Eth} \cdot Z(\min)} \cdot u(C^{Eth}(C)) \right)^2 + \left( \frac{m_{\min}^{Eth} \cdot C_*^i(\min)}{\rho_{Eth} \cdot Z(\min)} \cdot u(C_{m/m}^{Eth}(Eth)) \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (91)$$

$$Z(\min) = C^{Eth}(C) \cdot m_{\min}^C + C_{m/m}^{Eth}(Eth) \cdot m_{\min}^{Eth}, \quad (92)$$

$$u(C_{**}^i(\min)) = \rho_{WES} \cdot \sqrt{\left( \frac{\partial C_{**}^i(\min)}{\partial m_{\min}^{Eth}} \right)^2 + \left( \frac{\partial C_{**}^i(\min)}{\partial m_{\min}^C} \right)^2 + \left( \frac{\partial C_{**}^i(\min)}{\partial C^i(Eth)} \right)^2 + \left( \frac{\partial C_{**}^i(\min)}{\partial C^i(C)} \right)^2 + \left( \frac{\partial C_{**}^i(\min)}{\partial M_{\min}} \right)^2}, \quad (93)$$

$$u(C_{**}^i(\min)) = \rho_{WES} \cdot \left[ \left( \frac{C^i(Eth)}{M_{\min}} \cdot u(m_{\min}^{Eth}) \right)^2 + \left( \frac{C^i(C)}{M_{\min}} \cdot u(m_{\min}^C) \right)^2 + \left( \frac{m_{\min}^{Eth}}{M_{\min}} \cdot u(C^i(Eth)) \right)^2 + \left( \frac{m_{\min}^C}{M_{\min}} \cdot u(C^i(C)) \right)^2 + \left( \frac{C_{**}^i(\min)}{M_{\min} \cdot \rho_{WES}} \cdot u(M_{\min}) \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (94)$$

$$u(C^i(\min)) = \sqrt{\left( \frac{\partial C^i(\min)}{\partial m_{\min}^{Eth}} \right)^2 + \left( \frac{\partial C^i(\min)}{\partial m_{\min}^C} \right)^2 + \left( \frac{\partial C^i(\min)}{\partial C^i(Eth)} \right)^2 + \left( \frac{\partial C^i(\min)}{\partial C^i(C)} \right)^2 + \left( \frac{\partial C^i(\min)}{\partial M_{\min}} \right)^2}, \quad (95)$$

$$u(C^i(\min)) = \left[ \left( \frac{C^i(Eth)}{M_{\min}} \cdot u(m_{\min}^{Eth}) \right)^2 + \left( \frac{C^i(C)}{M_{\min}} \cdot u(m_{\min}^C) \right)^2 + \left( \frac{m_{\min}^{Eth}}{M_{\min}} \cdot u(C^i(Eth)) \right)^2 + \left( \frac{m_{\min}^C}{M_{\min}} \cdot u(C^i(C)) \right)^2 + \left( \frac{C^i(\min)}{M_{\min}} \cdot u(M_{\min}) \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (96)$$

где  $u(C_*^i(\min))$  – неопределенность массовой концентрации (мг на 1 л безводного спирта)  $i$ -го летучего компонента в смеси РВЭ- $\min$ ;  $u(C_{**}^i(\min))$  – неопределенность массовой концентрации (мг на 1 л смеси)  $i$ -го летучего компонента в смеси РВЭ- $\min$ ;  $u(C^i(\min))$  – неопределенность массовой концентрации (мг на 1 мг смеси)  $i$ -го летучего компонента в смеси РВЭ- $\min$ ;  $Z(\min)$  – масса этанола в смеси РВЭ- $\min$ , мг;  $u(m_{\min}^C)$  – неопределенность массы добавленной смеси РВЭ-С в смесь РВЭ- $\min$ , мг;  $u(m_{\min}^{Eth})$  – неопределенность массы водно-этанольной смеси, добавленной в смесь РВЭ- $\min$ , мг;  $u(M_{\min})$  –

неопределенность сумм масс водно-этанольной смеси и массы смеси РВЭ-С, добавленных в РВЭ-min, мг.

Для упрощения и автоматизации расчета приготовления и оценки метрологических характеристик стандартных образцов летучих компонентов в этанолсодержащей продукции была разработана программа «Калькулятор характеристик стандартных образцов летучих компонентов в этанолсодержащей матрице» (Приложение 13).

## **2.5 Выводы**

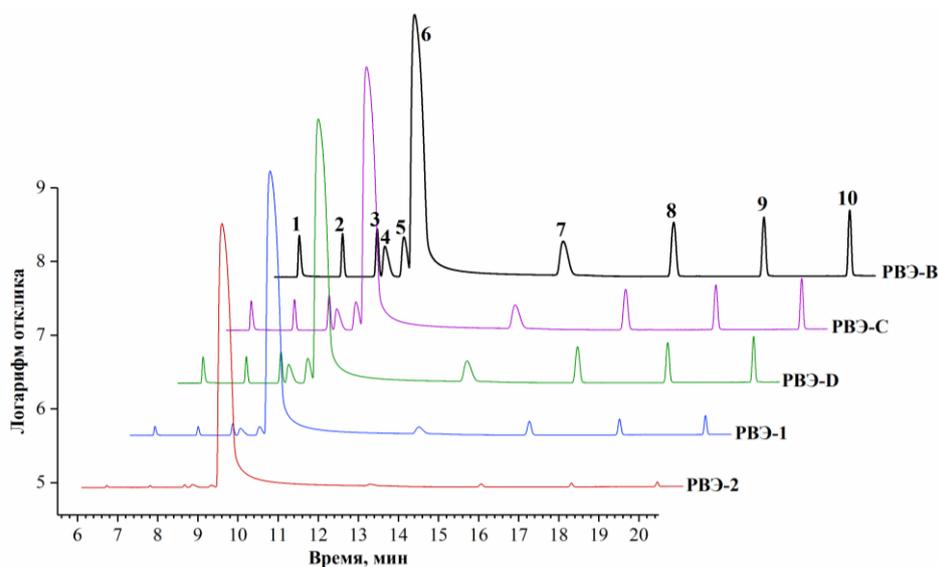
В данной главе была приведена разработанная методика приготовления СО летучих компонентов в водно-этанольной матрице. Был подробно описан алгоритм установления метрологических характеристик вышеуказанных СО.

Также был описан план проведения межлабораторных испытаний метода прямого определения летучих компонентов в алкогольной продукции с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта. Был подробно описан алгоритм установления метрологических характеристик вышеуказанного метода.

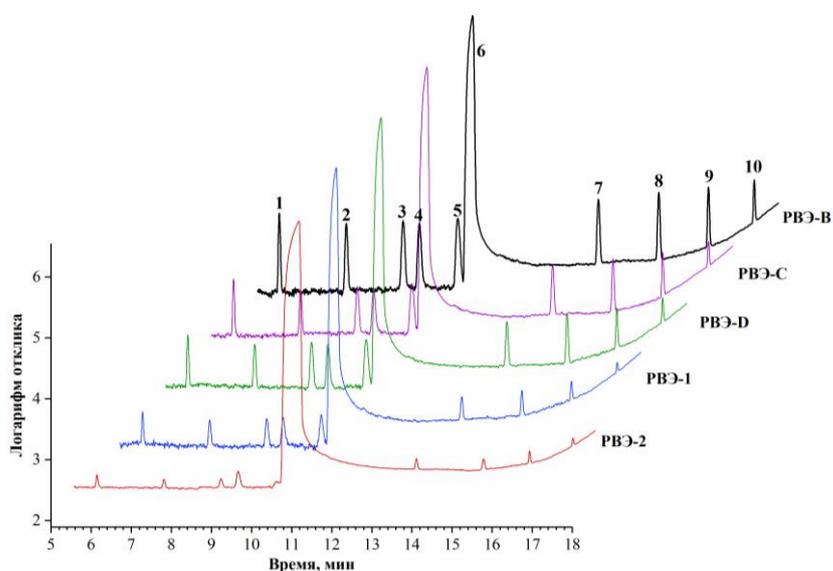
## ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1 Полученные хроматограммы

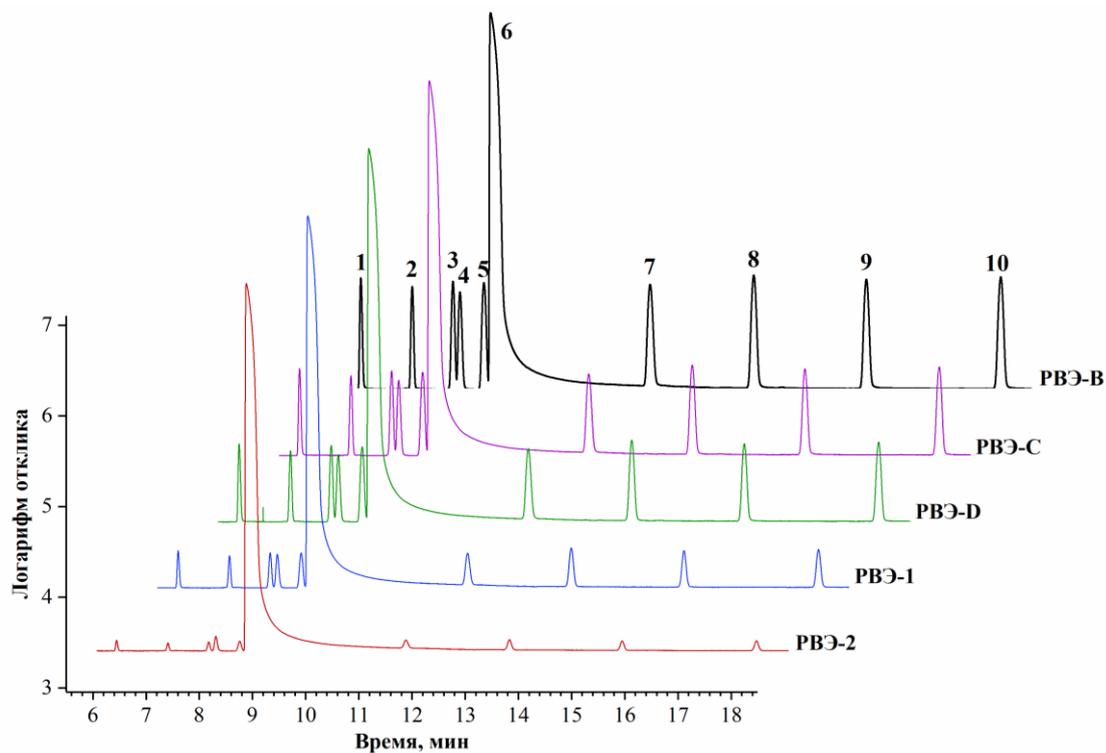
В результате межлабораторных испытаний были получены хроматограммы (Рисунки 6-14). Обозначения на Рисунках 6-14: 1 – ацетальдегид (этаналь), 2 – метилацетат, 3 – этилацетат, 4 – метанол, 5 – спирт изопропиловый (2-пропанол), 6 – спирт этиловый (этанол), 7 – спирт пропиловый (1-пропанол), 8 – спирт изобутиловый (2-метил-1-пропанол), 9 – спирт бутиловый (1-бутанол), 10 – спирт изоамиловый (3-метил-1-бутанол).



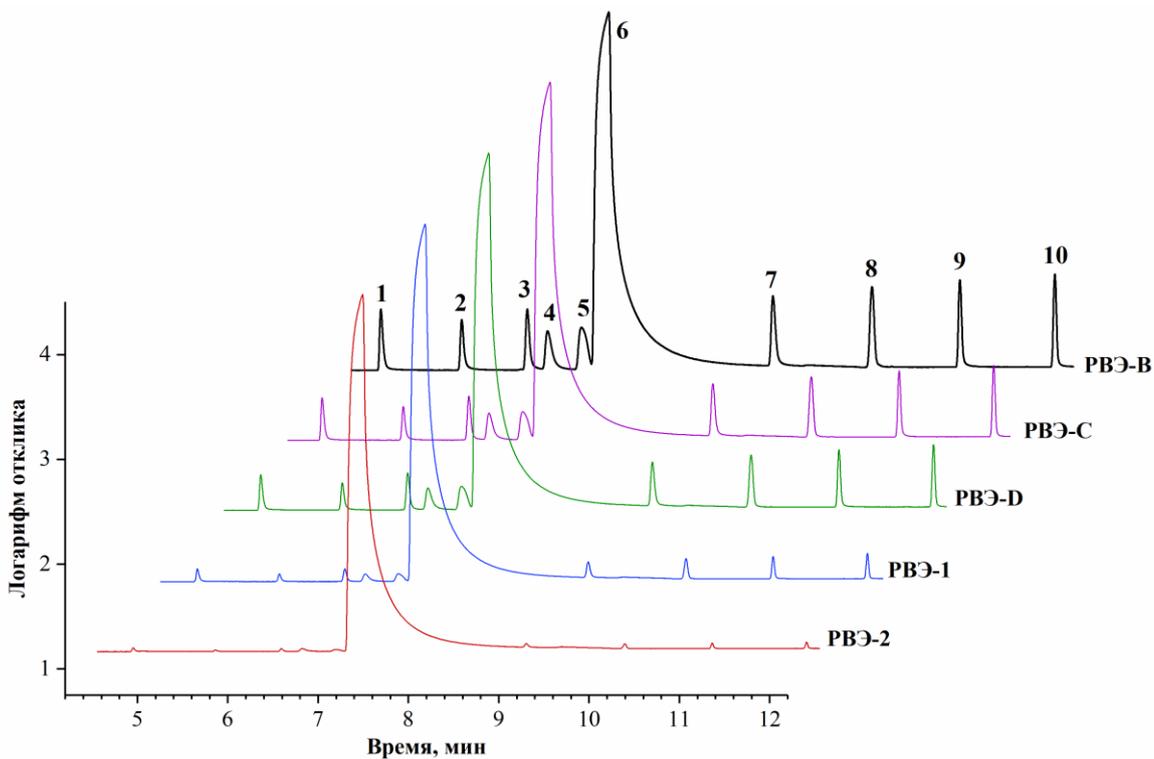
**Рисунок 6** – Хроматограммы растворов РВЭ-В – РВЭ-2, полученные в лаборатории 1



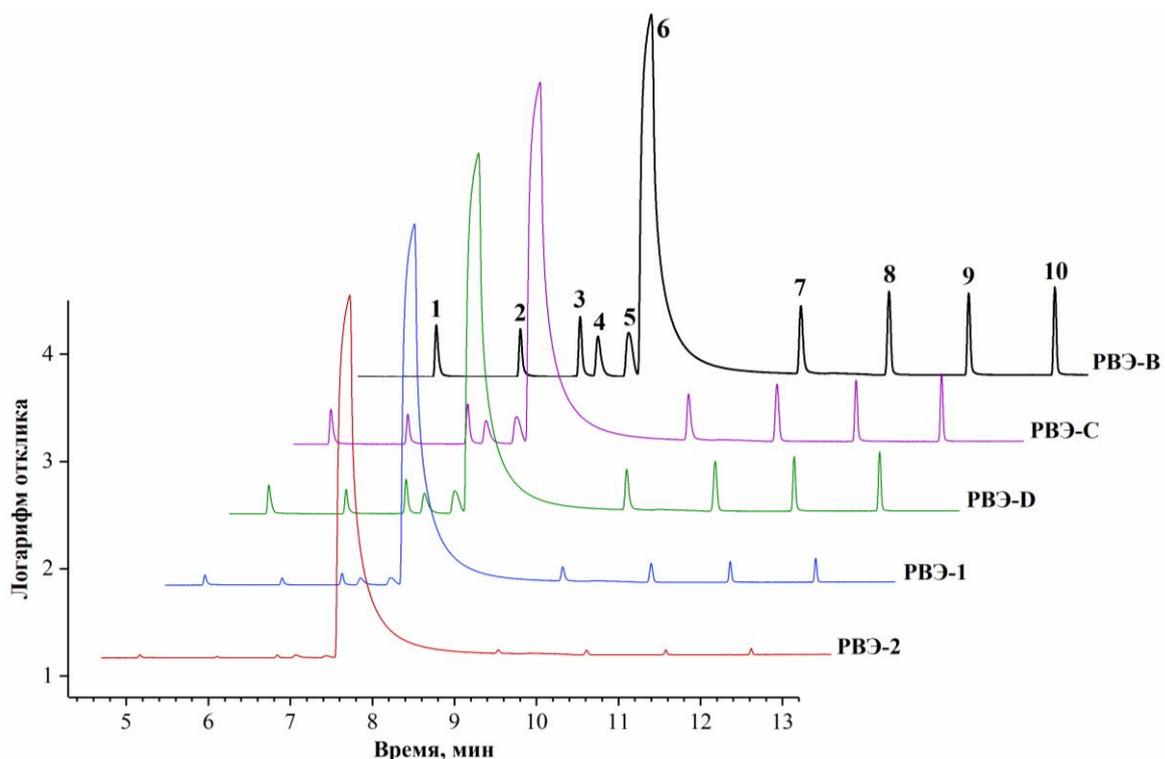
**Рисунок 7** – Хроматограммы растворов РВЭ-В – РВЭ-2, полученные в лаборатории 2



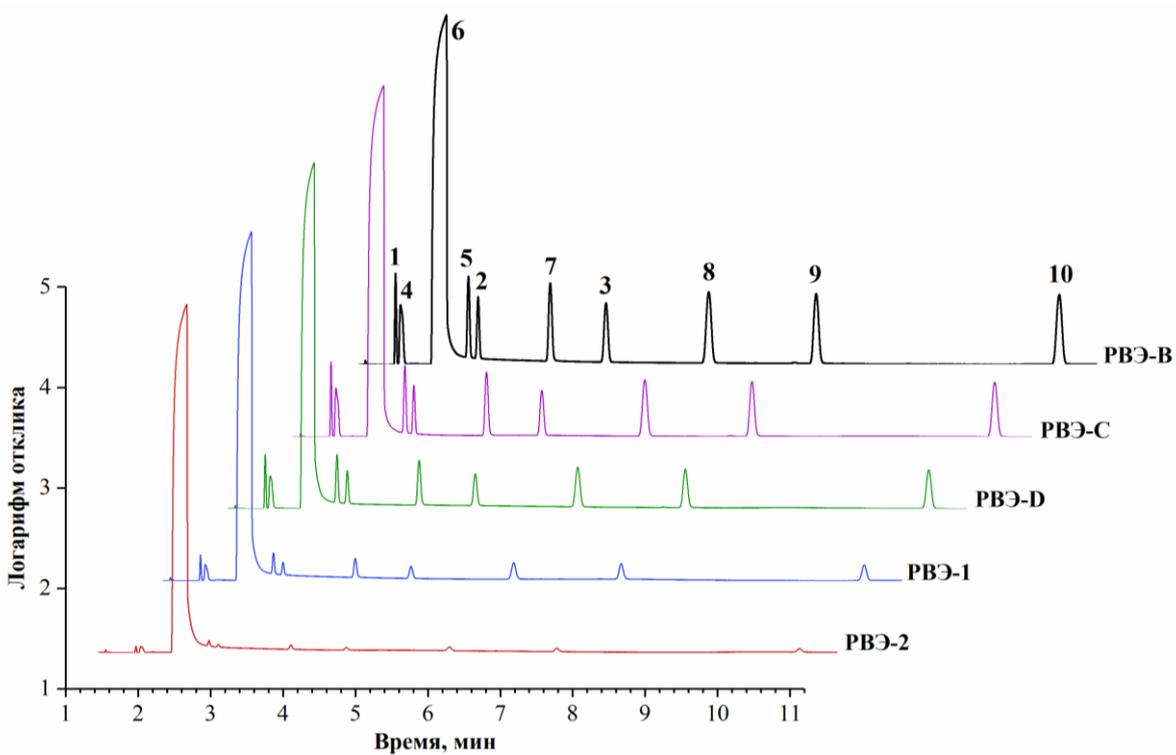
**Рисунок 8** – Хроматограммы растворов РВЭ-В – РВЭ-2, полученные в лаборатории 3



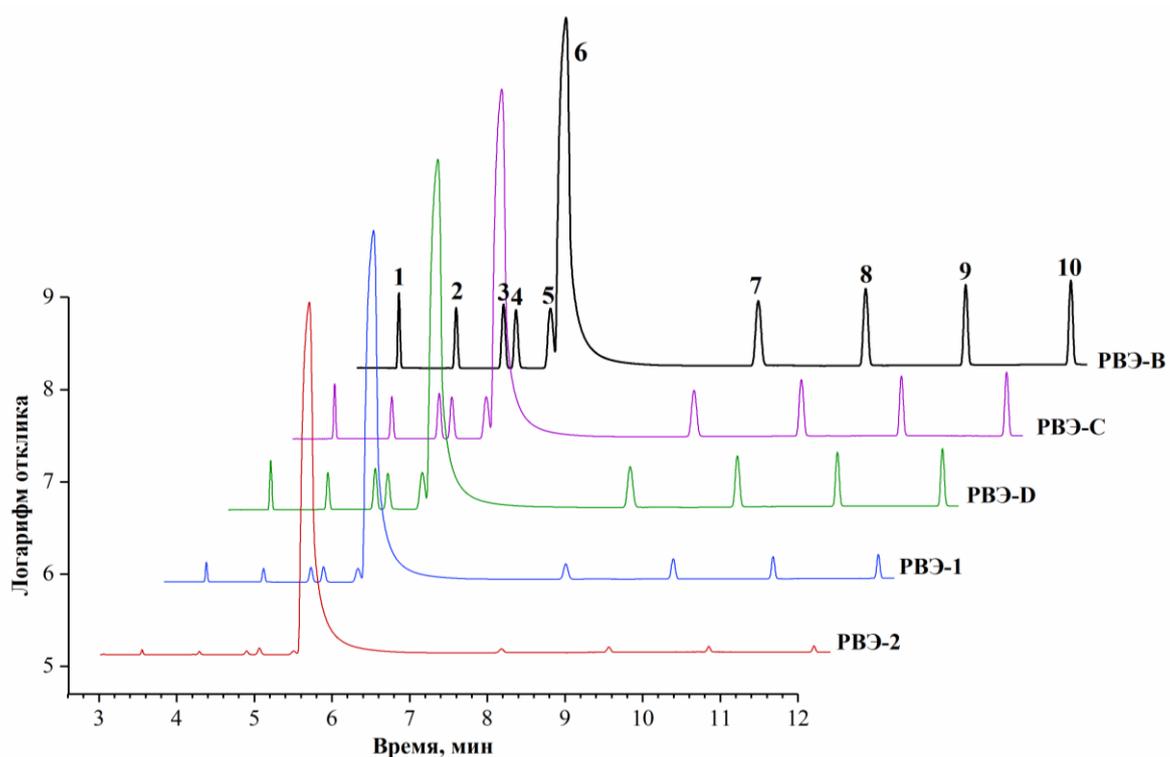
**Рисунок 9** – Хроматограммы растворов РВЭ-В – РВЭ-2, полученные в лаборатории 4



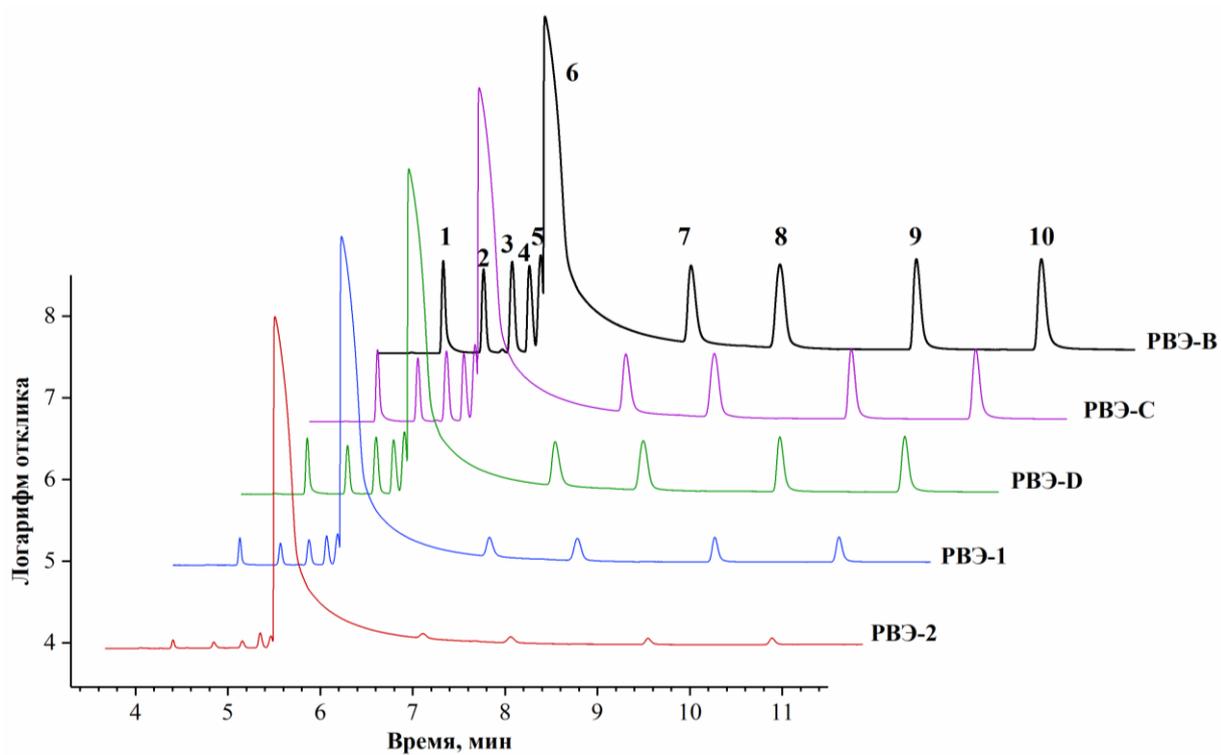
**Рисунок 10** – Хроматограммы растворов PBЭ-B – PBЭ-2, полученные в лаборатории 5



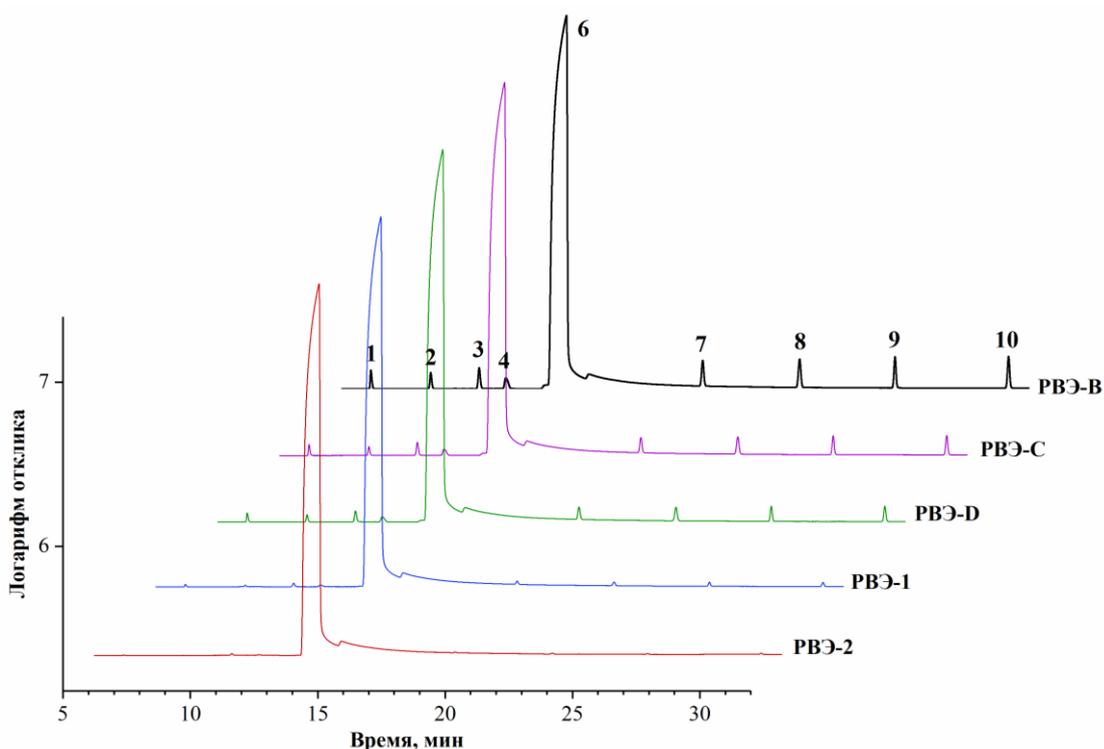
**Рисунок 11**– Хроматограммы растворов PBЭ-B – PBЭ-2, полученные в лаборатории 6



**Рисунок 12** – Хроматограммы растворов РВЭ-В – РВЭ-2, полученные в лаборатории 7



**Рисунок 13** – Хроматограммы растворов РВЭ-В – РВЭ-2, полученные в лаборатории 8



**Рисунок 14** – Хроматограммы растворов PVЭ-B – PVЭ-2, полученные в лаборатории 9

### 3.2 Результаты определения калибровочных коэффициентов

**Таблица 2** – Результаты определения калибровочных коэффициентов RRF для лабораторий 1-9

Компонент	Лаборатория								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ацетальдегид	1,674	2,157	1,162	1,313	1,275	1,425	1,551	1,185	1,512
Метилацетат	1,678	2,408	1,307	1,727	1,652	1,611	1,790	1,413	1,746
Этилацетат	1,201	1,842	0,955	1,125	1,106	1,121	1,275	1,000	0,996
Метанол	1,304	1,872	1,182	1,291	1,290	1,298	1,464	1,173	1,335
2-пропанол	0,885	1,282	0,756	0,880	0,895	0,896	0,992	0,843	-
Этанол	1,000								
1-пропанол	0,729	1,015	0,645	0,729	0,736	0,753	0,800	0,665	0,757
Изобутанол	0,615	0,887	0,537	0,597	0,596	0,640	0,687	0,561	0,639
1-бутанол	0,652	0,897	0,585	0,654	0,653	0,672	0,708	0,591	0,683
Изоамилол	0,598	0,819	0,531	0,587	0,586	0,613	0,649	0,547	0,628

Оценка относительного стандартного отклонения RRF показала, что для приборов с одним и тем же производителем значения RRF имели близкие значения. Относительное стандартное отклонение при сравнении значений RRF для приборов с одним и тем же производителем не превышало 10%.

### 3.3 Предел обнаружения

**Таблица 3** – Результаты определения пределов количественного определения LOQ в мг/л АА для лабораторий 1-7

Компонент	Лаборатория								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ацетальдегид	1,0	1,2	0,6	3,8	0,4	1,1	0,4	1,1	1,8
Метилацетат	0,7	0,8	0,5	0,8	1,8	0,5	1,0	0,5	1,8
Этилацетат	0,2	1,8	0,8	0,7	0,5	1,1	0,4	1,1	3,3
Метанол	0,7	3,7	0,8	2,9	2,4	1,8	0,2	1,8	7,1
2-пропанол	0,6	11,0	0,3	0,9	0,8	1,5	0,2	1,5	-
1-пропанол	0,4	0,3	0,5	1,7	0,3	2,8	1,6	2,8	1,0
изобутанол	0,4	0,9	0,3	0,8	0,5	0,4	0,9	0,4	2,0
1-бутанол	0,9	1,8	0,1	0,5	0,7	0,6	1,1	2,8	1,0
Изоамилол	0,2	1,8	0,7	1,0	0,8	1,8	0,2	1,8	1,6

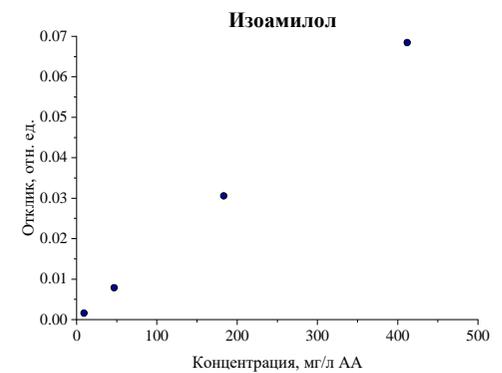
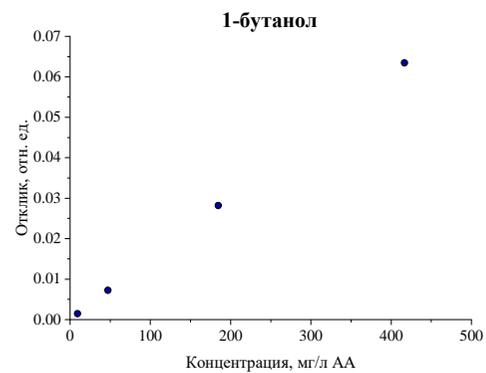
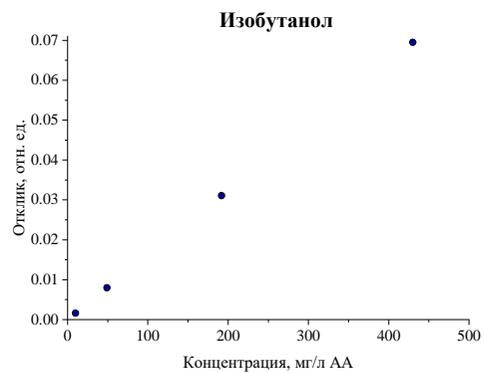
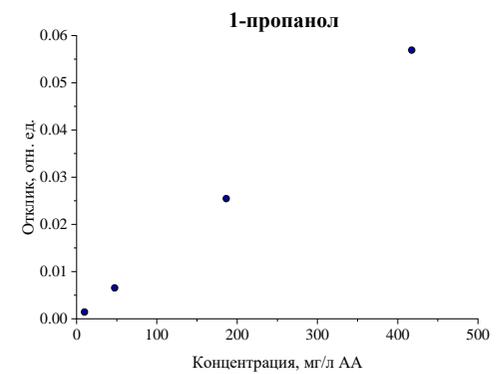
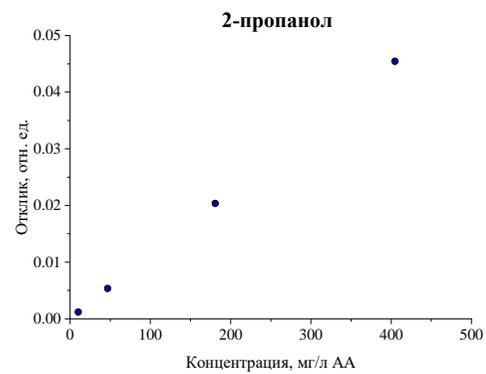
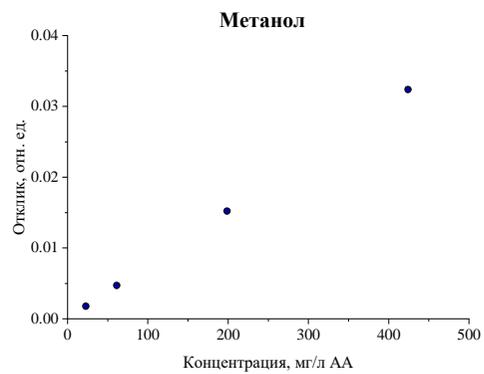
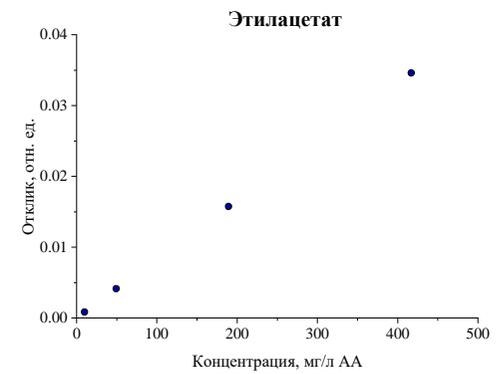
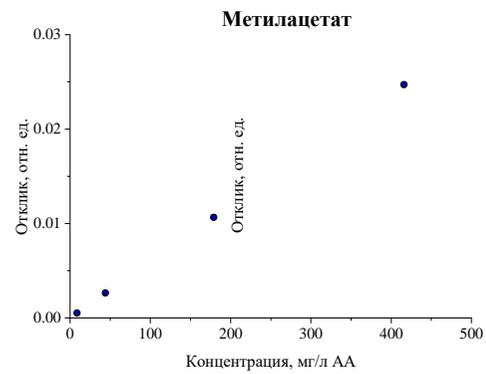
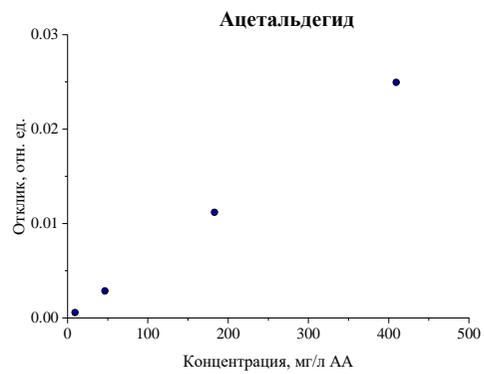
Результаты определения пределов количественного определения LOQ в мг/л АА показали, что метод позволяет анализировать алкогольные напитки с низким содержанием летучих компонентов (водки и т.п.).

### 3.4 Проверка линейности отклика детектора

**Таблица 4** – Результаты определения коэффициента аппроксимации  $R^2$  для лабораторий 1-9

Компонент	Лаборатория								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ацетальдегид	0,9999	0,9992	0,9999	0,9999	0,9962	0,9988	0,9999	0,9993	0,9999
Метилацетат	0,9999	0,9994	0,9999	0,9999	0,9968	0,9989	0,9999	0,9993	0,9999
Этилацетат	0,9999	0,9994	0,9999	0,9999	0,9963	0,9988	0,9999	0,9992	0,9999
Метанол	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9956	0,9988	0,9999	0,9991	0,9999
2-пропанол	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9963	0,9988	0,9999	0,9993	-
1-пропанол	0,9999	0,9993	0,9999	0,9999	0,9962	0,9989	0,9999	0,9993	0,9999
Изобутанол	0,9999	0,9994	0,9999	0,9999	0,9962	0,9988	0,9999	0,9993	0,9999
1-бутанол	0,9999	0,9994	0,9999	0,9999	0,9961	0,9989	0,9999	0,9993	0,9999
Изоамилол	0,9999	0,9994	0,9999	0,9999	0,9961	0,9989	0,9999	0,9993	0,9999

Оценка линейности метода показала, что значения  $R^2$  в 7 из 9 лабораториях выше 0,999. В лабораториях 5 и 6 значение  $R^2$  значение несколько хуже (от 0,995), однако, оно удовлетворяет требованиям методики. Графики линейности метода в лабораториях 1-9 приведены на рисунках 15-23.



**Рисунок 15 – Линейность метода в лаборатории 1**

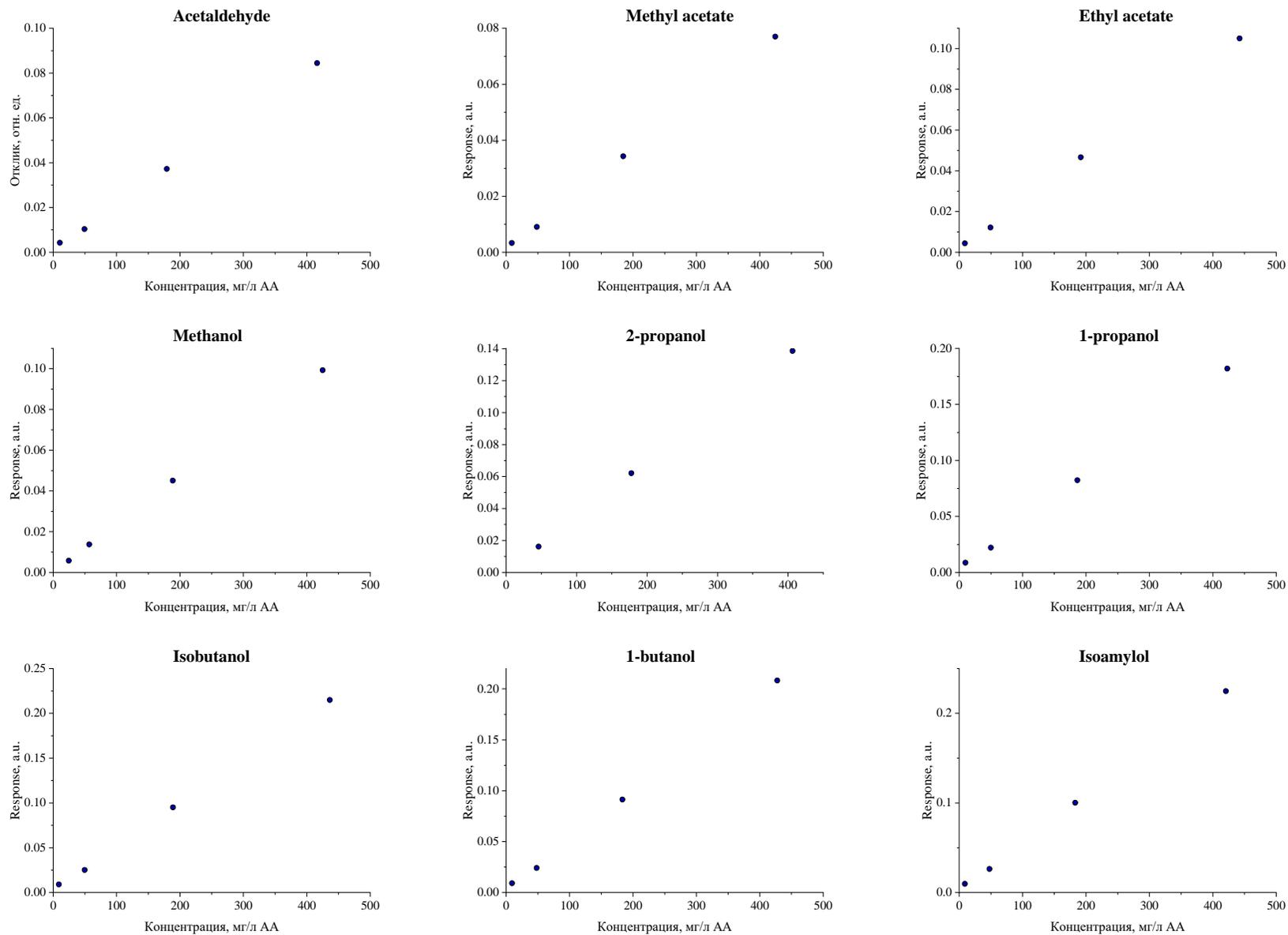
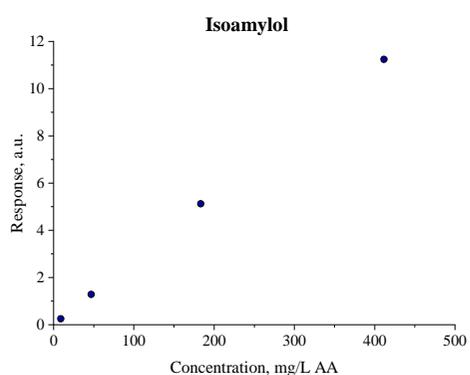
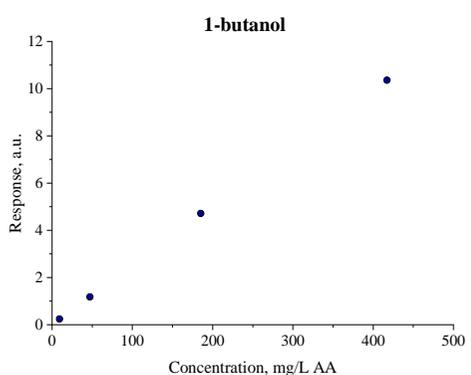
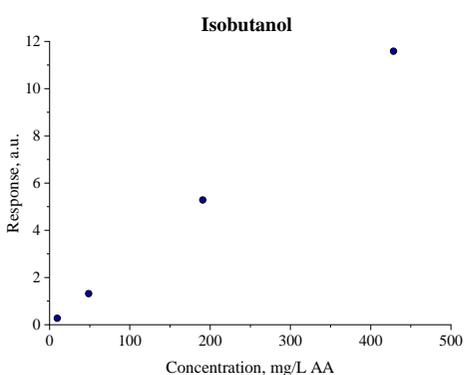
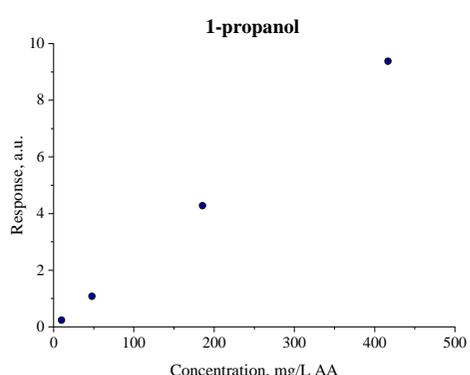
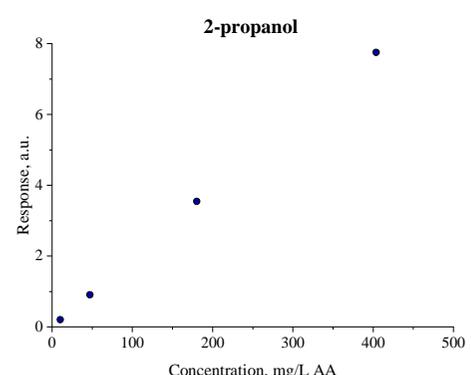
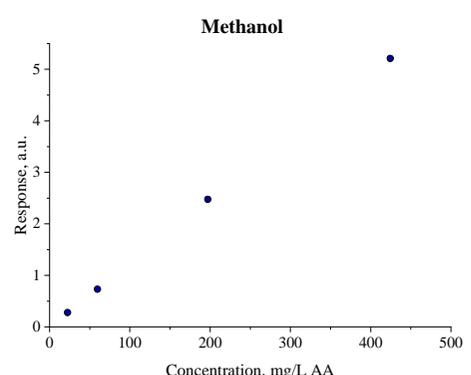
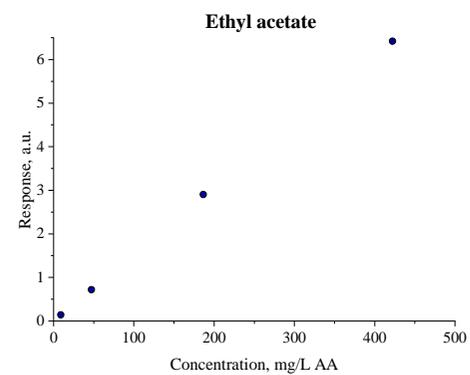
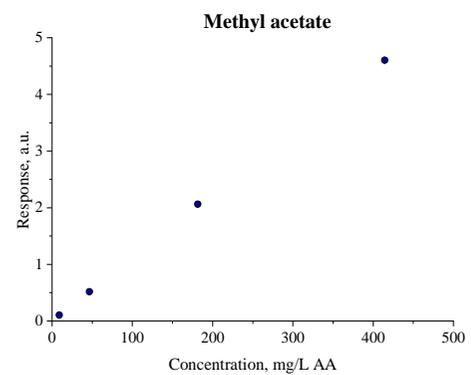
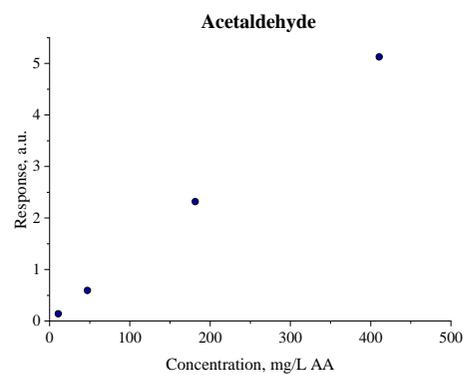
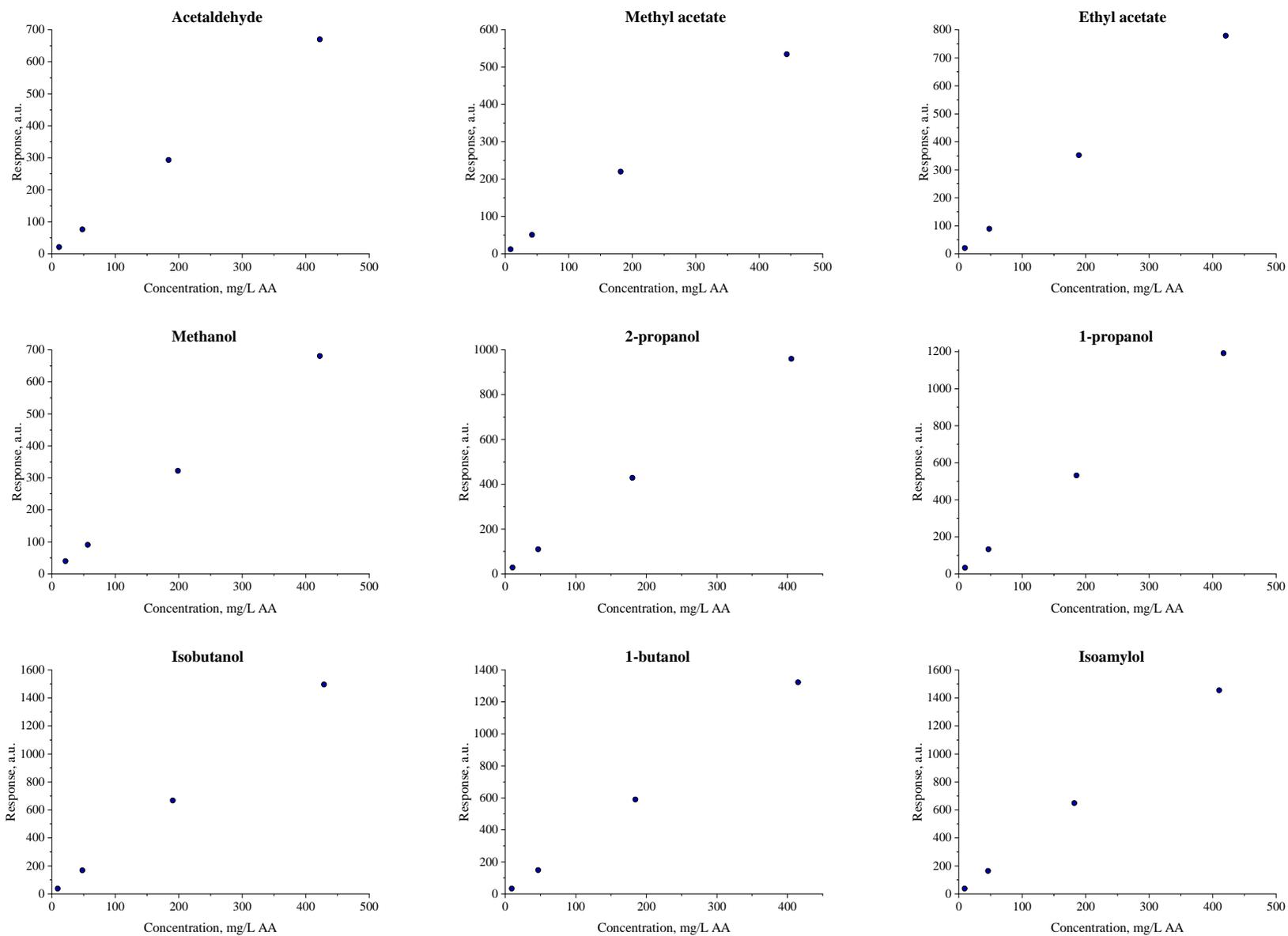


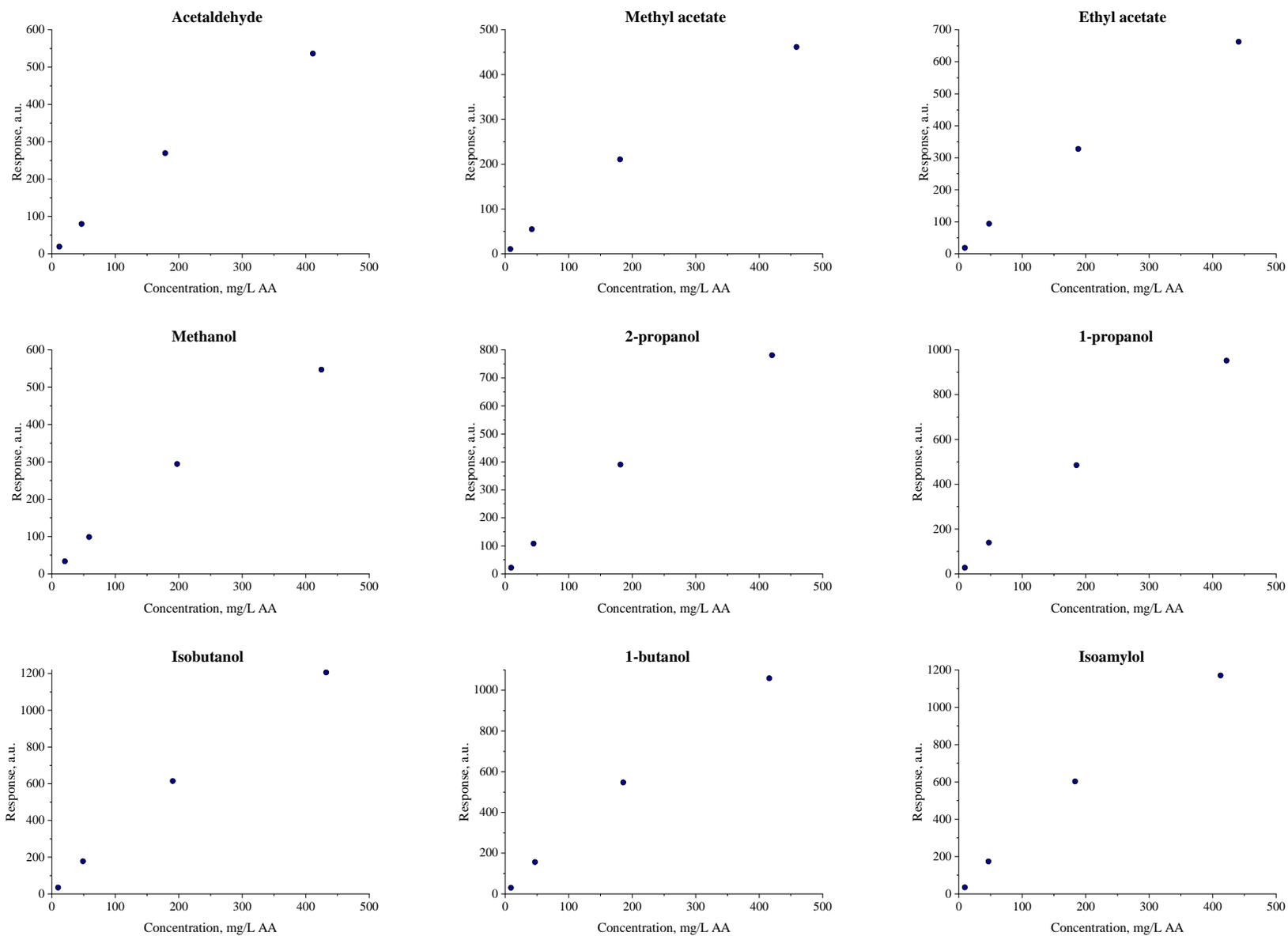
Рисунок 16 – Линейность метода в лаборатории 2



**Рисунок 17 – Линейность метода в лаборатории 3**



**Рисунок 18** – Линейность метода в лаборатории 4



**Рисунок 19** – Линейность метода в лаборатории 5

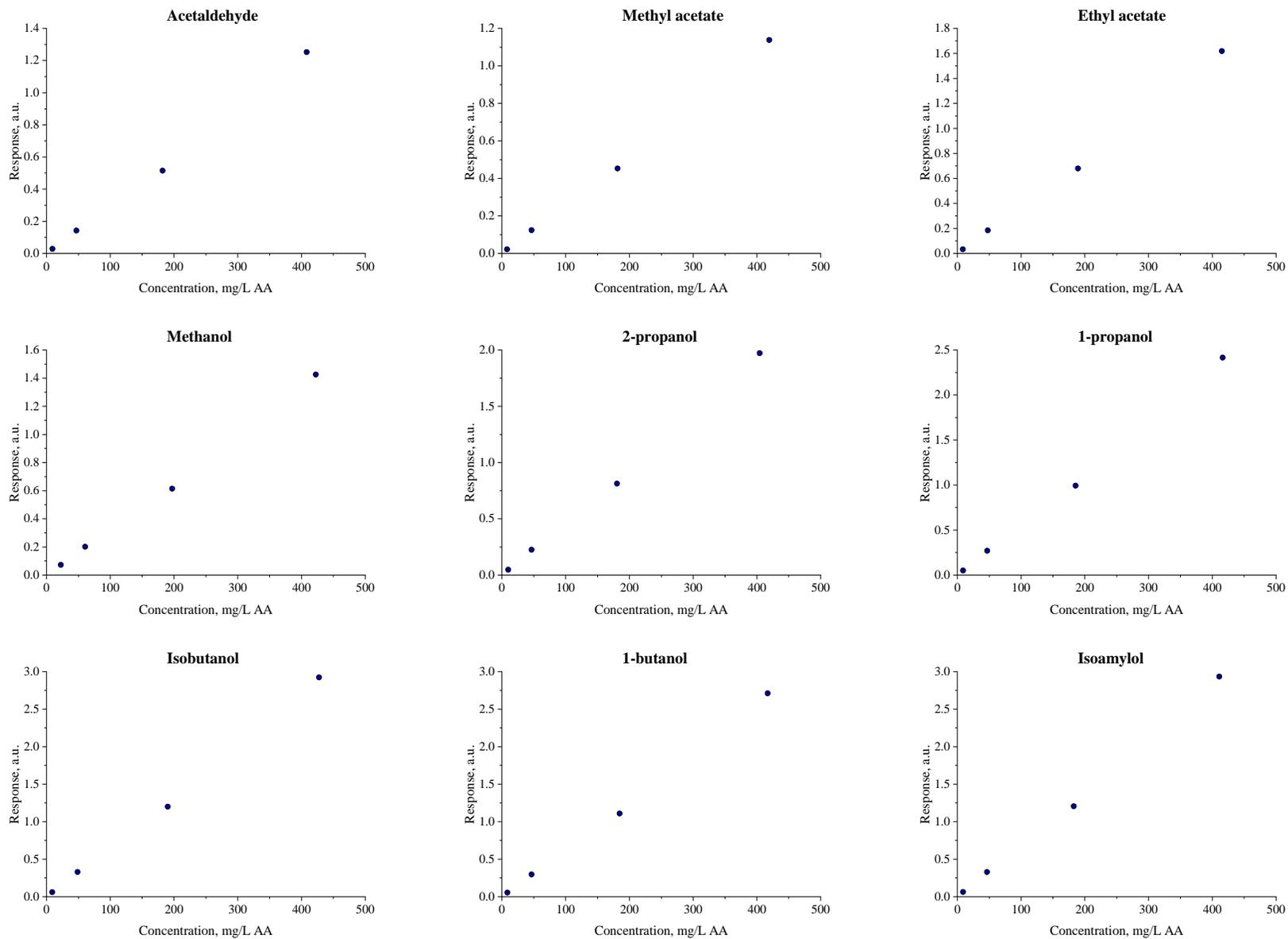


Рисунок 20 – Линейность метода в лаборатории 6

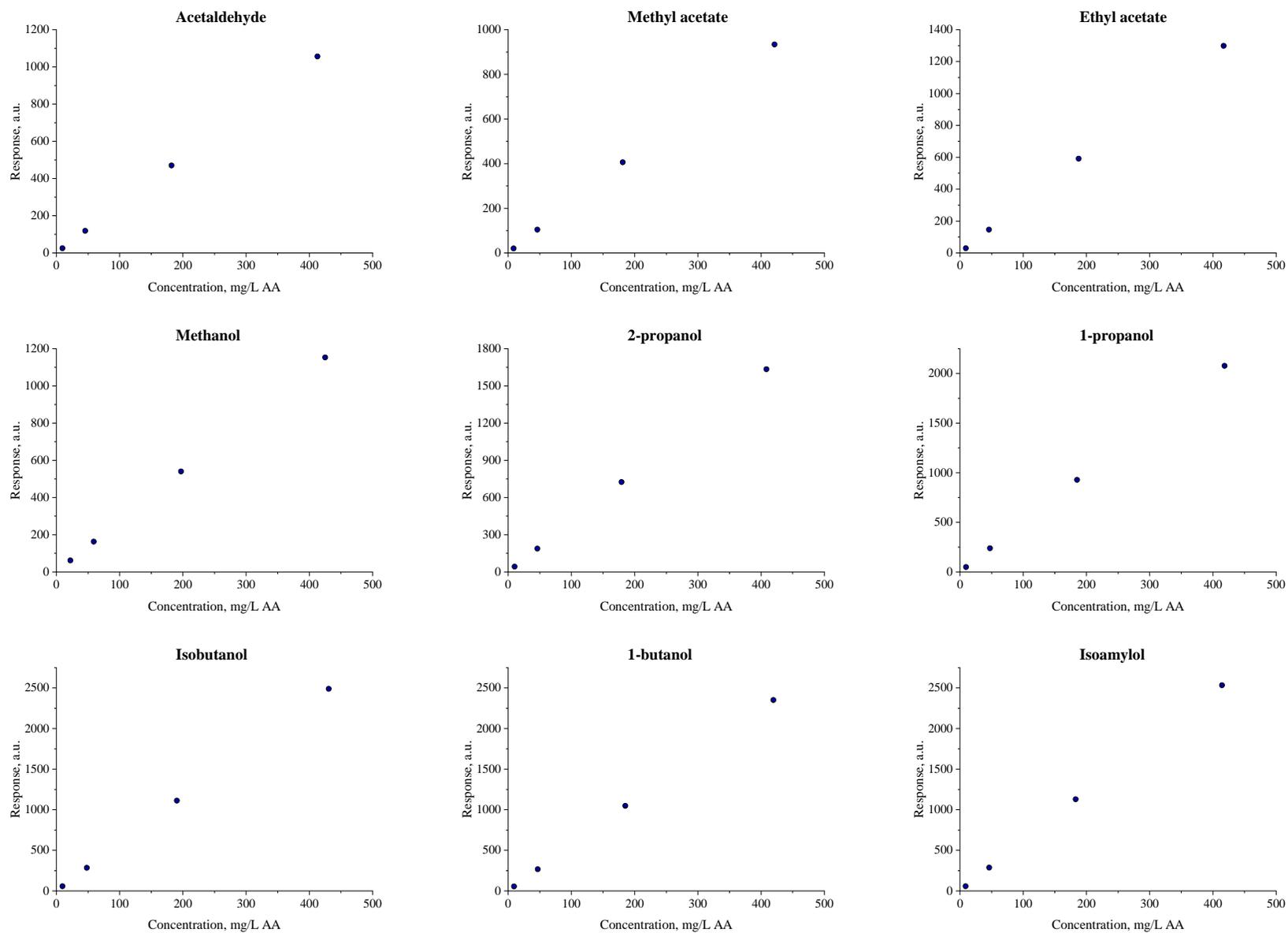


Рисунок 21 – Линейность метода в лаборатории 7

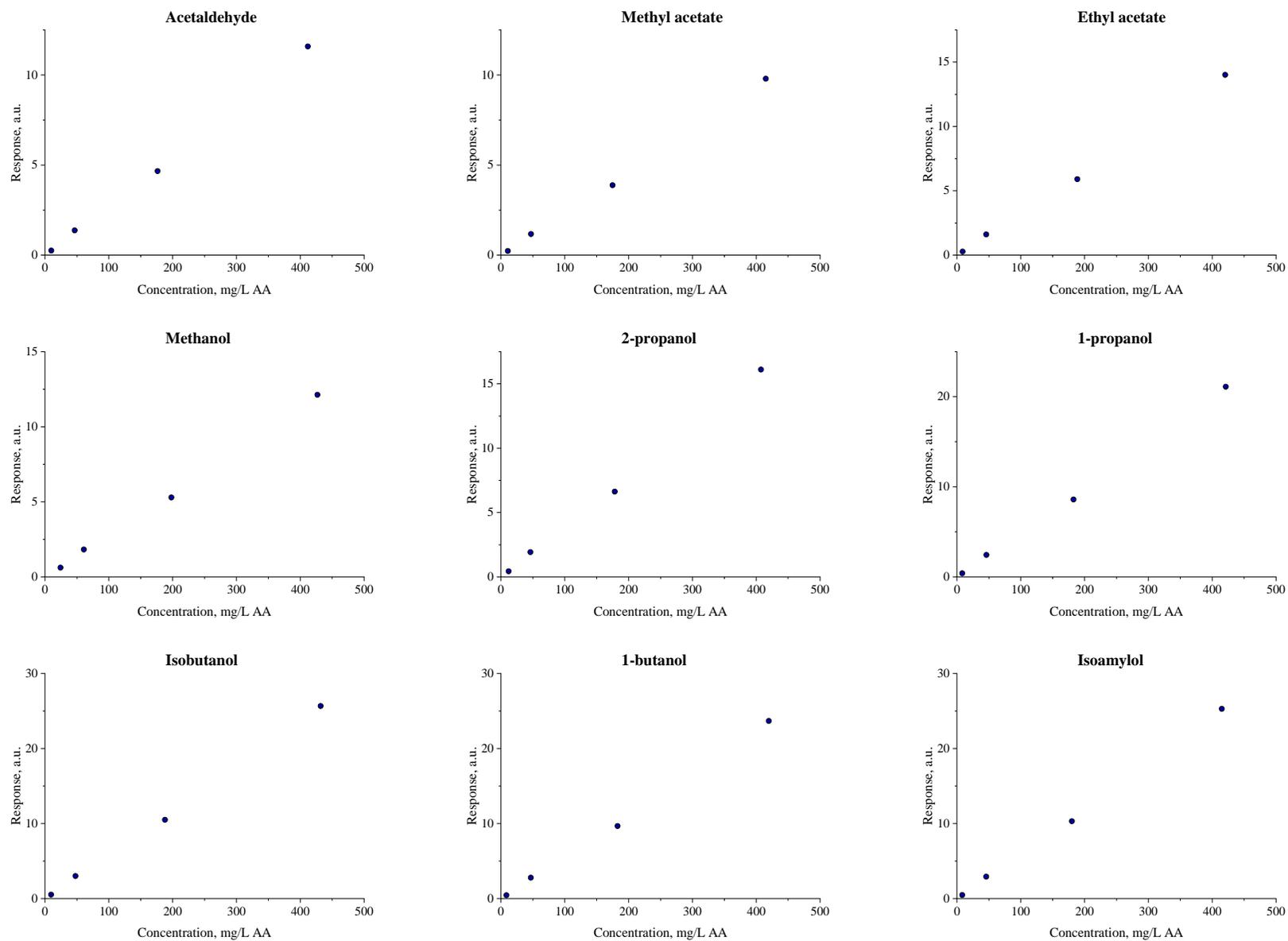
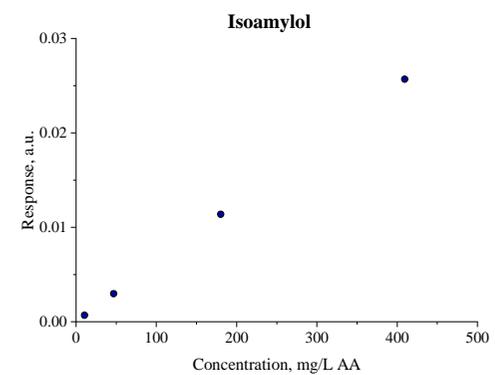
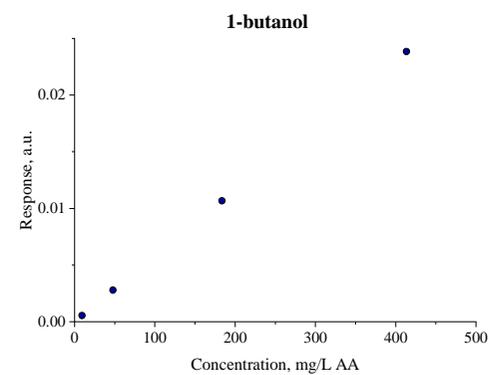
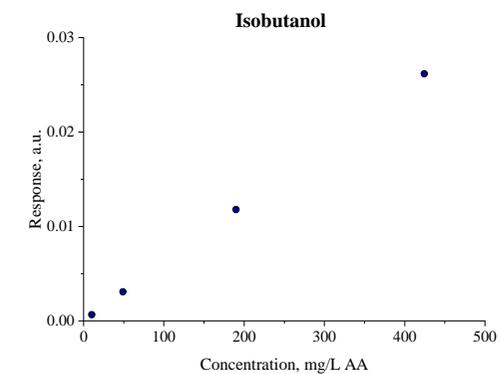
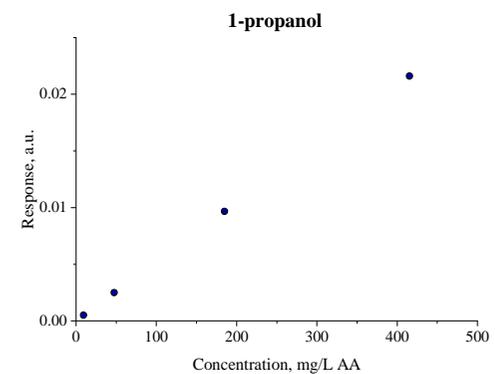
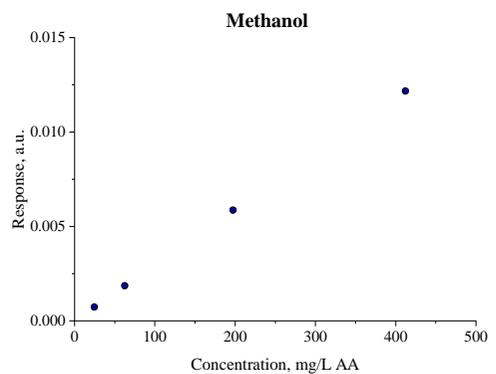
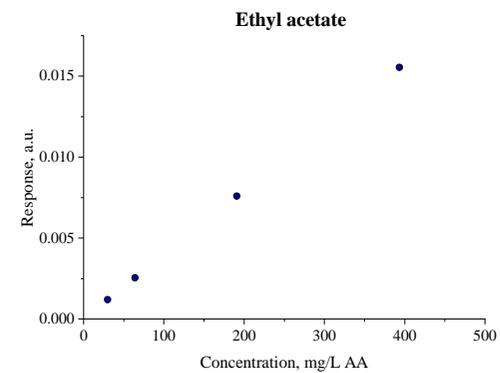
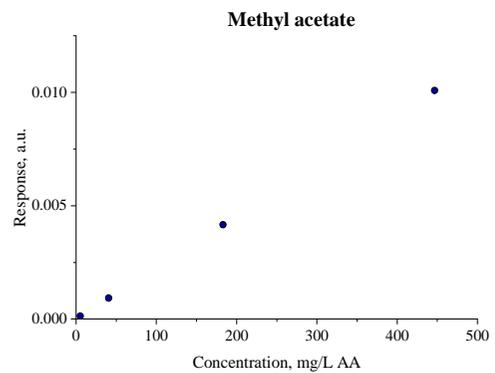
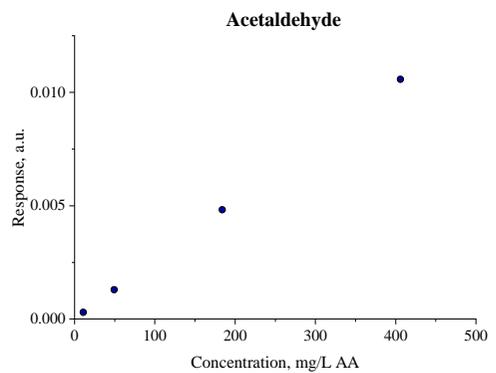


Рисунок 22 – Линейность метода в лаборатории 8



**Рисунок 23** – Линейность метода в лаборатории 9

### 3.5 Анализ результатов на выбросы

Таблица 6 – Результаты определения z-критериев для РВЭ-В

Ацетальдегид					Метилацетат				Этилацетат			
№	Среднее значение, мг/л АА	Стандартное отклонение, мг/л АА	z-критерий	Выброс	Среднее значение, мг/л АА	Стандартное отклонение, мг/л АА	z-критерий	Выброс	Среднее значение, мг/л АА	Стандартное отклонение, мг/л АА	z-критерий	Выброс
1	412	0.90	-0.38		416	0.33	-0.67		417	0.36	-0.35	
2	416	10.77	0.48		424	6.25	-0.17		442	10.65	1.34	
3	411	0.38	-0.67		415	0.28	-0.78		422	0.64	-0.01	
4	422	1.31	1.70		444	2.41	1.02		421	2.82	-0.12	
5	412	2.69	-0.53		459	0.28	1.99		441	1.64	1.26	
6	408	6.81	-1.19		420	9.66	-0.47		415	8.44	-0.52	
7	413	1.96	-0.22		421	3.33	-0.36		417	3.51	-0.37	
8	408	6.81	-1.19		420	9.66	-0.47		415	8.44	-0.52	
9	406	1.52	-1.60		447	1.10	1.23		393	1.36	-1.99	
Метанол					2-пропанол				1-пропанол			
№	Среднее значение, мг/л АА	Стандартное отклонение, мг/л АА	z-критерий	Выброс	Среднее значение, мг/л АА	Стандартное отклонение, мг/л АА	z-критерий	Выброс	Среднее значение, мг/л АА	Стандартное отклонение, мг/л АА	z-критерий	Выброс
1	425	0.72	0.99		405	0.34	-0.46		418	0.01	-0.28	
2	425	6.69	1.29		407	1.03	0.73		423	2.06	1.72	
3	425	0.23	0.84		404	0.07	-0.90		417	0.28	-0.64	
4	422	1.07	-1.07		406	1.14	0.18		417	0.56	-0.36	
5	425	1.32	0.98		420	0.79	9.33	Грabbс**	422	0.50	1.35	
6	423	1.68	-0.67		405	1.69	-0.57		416	0.70	-0.81	
7	425	0.67	1.34		409	1.92	1.95		419	0.32	0.14	
8	423	1.68	-0.67		405	1.69	-0.57		416	0.70	-0.81	
9	412	0.96	-9.44	Грabbс**					415	2.21	-1.15	
Изобутанол					1-бутанол				Изоамилол			
№	Среднее значение, мг/л АА	Стандартное отклонение, мг/л АА	z-критерий	Выброс	Среднее значение, мг/л АА	Стандартное отклонение, мг/л АА	z-критерий	Выброс	Среднее значение, мг/л АА	Стандартное отклонение, мг/л АА	z-критерий	Выброс
1	192	0.28	1.79		185	0.40	0.27		183	0.19	0.30	
2	189	7.48	-1.83		183	9.12	-1.79		188	0.02	2.54	Кохрен*
3	191	0.24	0.93		185	0.17	0.85		183	0.09	0.34	
4	191	0.41	0.31		185	0.95	-0.35		182	0.84	-0.34	
5	191	0.36	0.51		186	1.28	1.46		184	0.40	0.37	
6	190	1.30	0.11		185	0.58	-0.11		183	0.68	0.02	
7	191	0.80	0.26		185	0.12	0.60		183	0.36	0.07	
8	190	1.30	0.11		185	0.58	-0.11		183	0.68	0.02	
9	190	0.96	-0.62		184	3.09	-1.17		180	3.48	-1.25	

\*Разброс, \* Статистический выброс

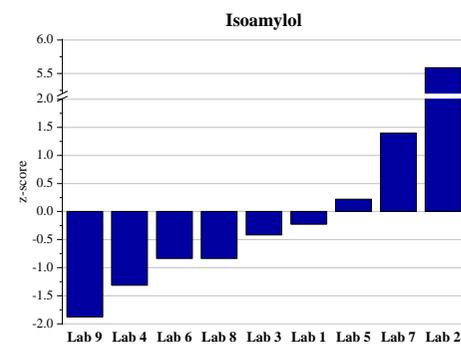
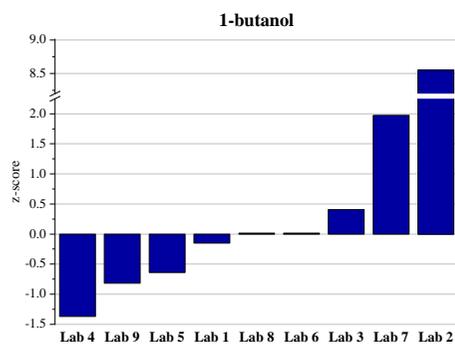
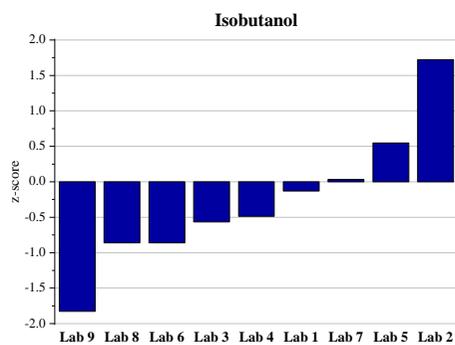
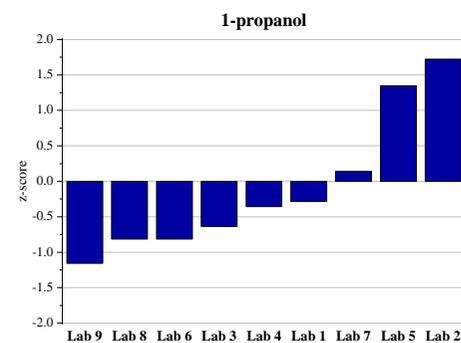
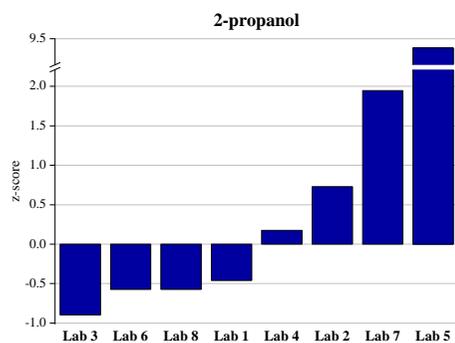
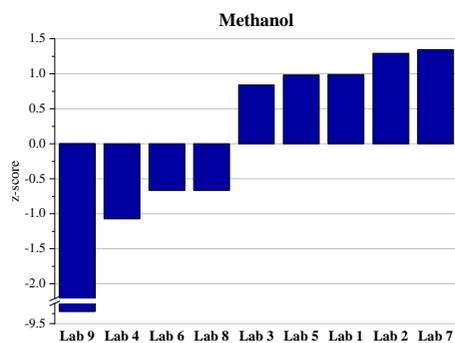
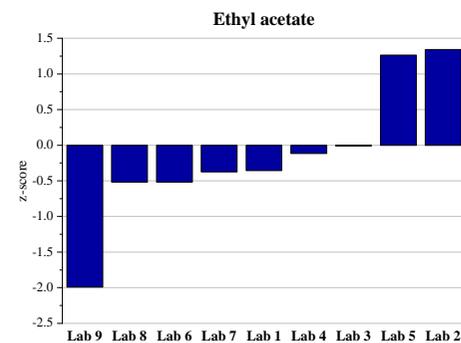
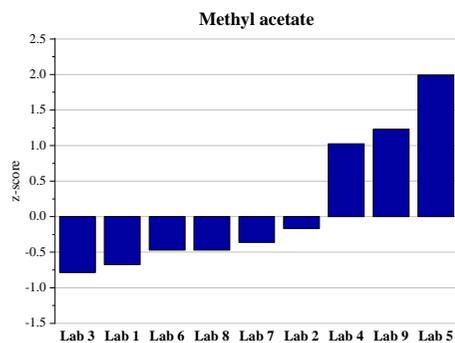
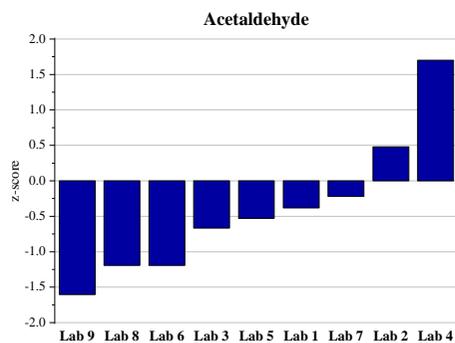


Рисунок 24 – Z-критерии для РВЭ-В

**Таблица 7 – Результаты определения z-критериев для РВЭ-D**

Ацетальдегид					Метилацетат				Этилацетат			
№	Среднее значение, мг/л АА	Стандартное отклонение, мг/л АА	z-критерий	Выброс	Среднее значение, мг/л АА	Стандартное отклонение, мг/л АА	z-критерий	Выброс	Среднее значение, мг/л АА	Стандартное отклонение, мг/л АА	z-критерий	Выброс
1	186	0.38	1.46		179	0.89	-1.92		190	0.60	0.48	
2	179	6.14	-1.45		185	8.16	1.76		192	5.26	1.99	
3	182	0.38	-0.57		181	0.96	-0.37		187	0.88	-1.41	
4	184	0.94	0.55		182	1.32	-0.14		189	0.52	0.36	
5	179	1.57	-1.79		181	1.75	-0.67		188	1.30	-0.26	
6	182	6.85	-0.25		181	6.85	-0.39		189	7.61	0.25	
7	182	2.25	-0.24		181	2.50	-0.40		188	2.48	-0.58	
8	182	6.85	-0.25		181	6.85	-0.39		189	7.61	0.25	
9	184	0.58	0.48		183	0.79	0.71		191	0.46	1.33	
Метанол					2-пропанол				1-пропанол			
№	Среднее значение, мг/л АА	Стандартное отклонение, мг/л АА	z-критерий	Выброс	Среднее значение, мг/л АА	Стандартное отклонение, мг/л АА	z-критерий	Выброс	Среднее значение, мг/л АА	Стандартное отклонение, мг/л АА	z-критерий	Выброс
1	199	0.60	1.57		181	0.45	1.06		186	0.26	1.68	
2	186	0.26	-17.60	Грabbс**	178	2.96	-1.89		190	1.49	11.28	Грabbс**
3	197	0.45	-0.47		180	0.40	0.26		186	0.14	-0.23	
4	199	0.84	1.99		180	1.04	0.37		186	1.01	-0.32	
5	198	0.62	0.18		182	0.48	1.32		186	0.46	0.12	
6	197	0.85	-0.55		181	1.14	0.45		186	0.24	-0.36	
7	197	0.53	-0.28		179	0.64	-0.49		185	0.32	-0.67	
8	197	0.85	-0.55		181	1.14	0.45		186	0.24	-0.36	
9	197	0.15	-0.13						185	0.47	-1.96	
Изобутанол					1-бутанол				Изоамилол			
№	Среднее значение, мг/л АА	Стандартное отклонение, мг/л АА	z-критерий	Выброс	Среднее значение, мг/л АА	Стандартное отклонение, мг/л АА	z-критерий	Выброс	Среднее значение, мг/л АА	Стандартное отклонение, мг/л АА	z-критерий	Выброс
1	192	0.28	1.79		185	0.40	0.27		183	0.19	0.30	
2	189	7.48	-1.83		183	9.12	-1.79		188	0.02	2.54	Кохрен*
3	191	0.24	0.93		185	0.17	0.85		183	0.09	0.34	
4	191	0.41	0.31		185	0.95	-0.35		182	0.84	-0.34	
5	191	0.36	0.51		186	1.28	1.46		184	0.40	0.37	
6	190	1.30	0.11		185	0.58	-0.11		183	0.68	0.02	
7	191	0.80	0.26		185	0.12	0.60		183	0.36	0.07	
8	190	1.30	0.11		185	0.58	-0.11		183	0.68	0.02	
9	190	0.96	-0.62		184	3.09	-1.17		180	3.48	-1.25	

\*Разброс, \*\* Статистический выброс

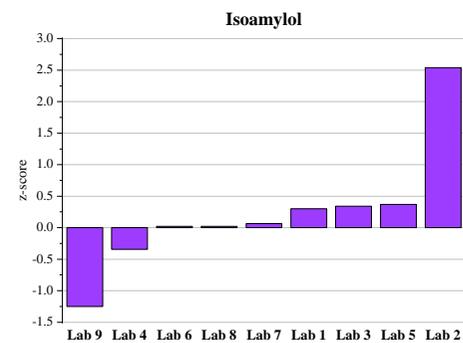
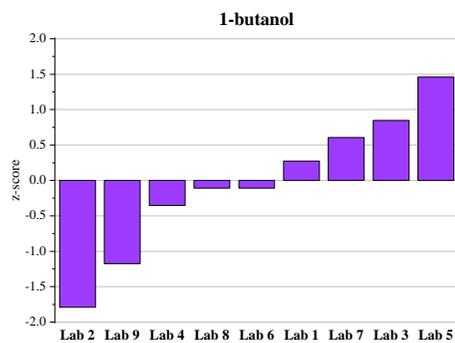
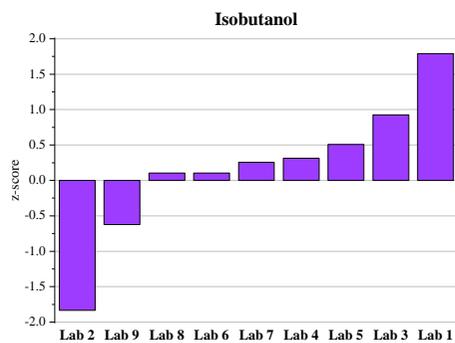
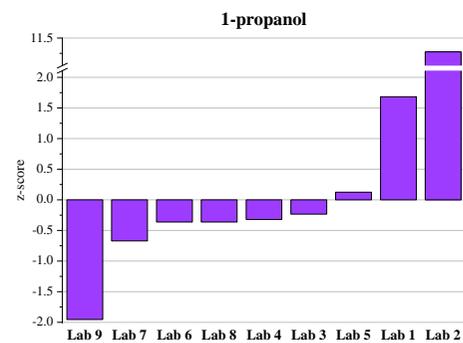
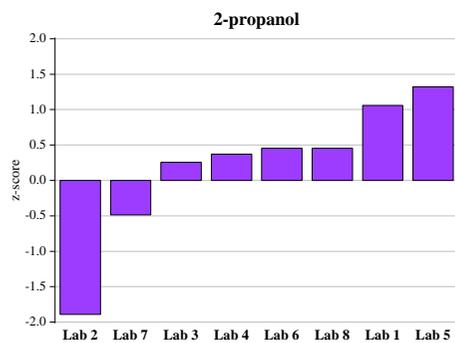
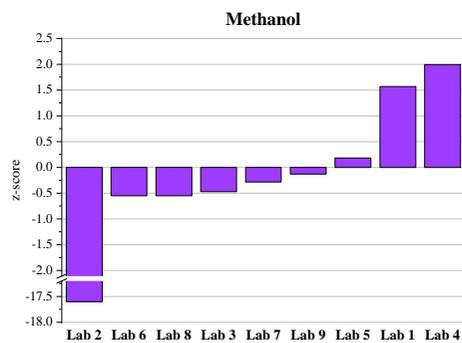
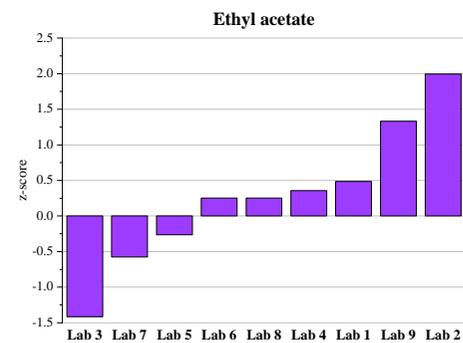
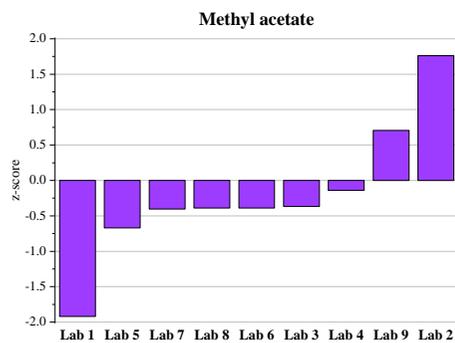
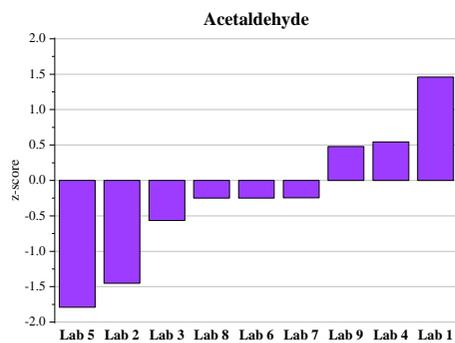
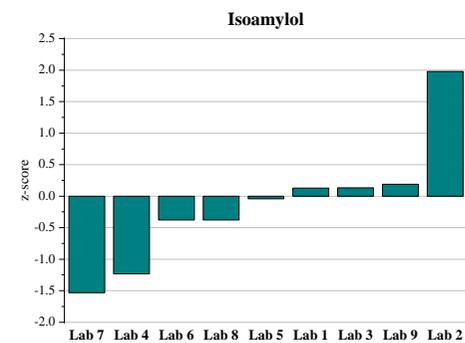
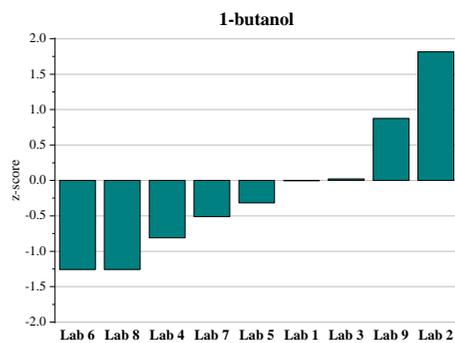
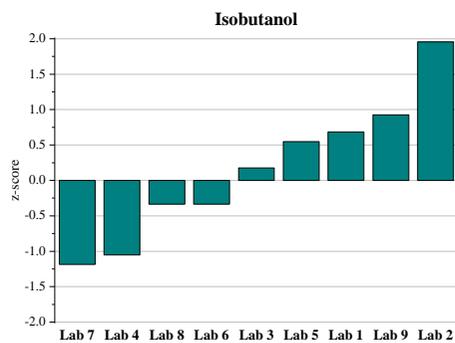
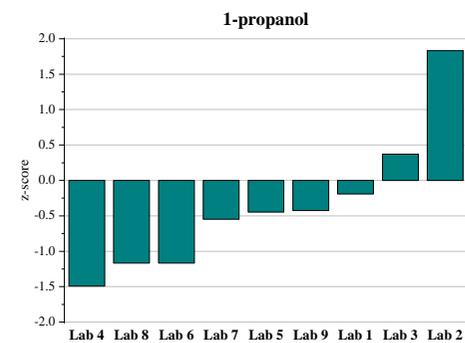
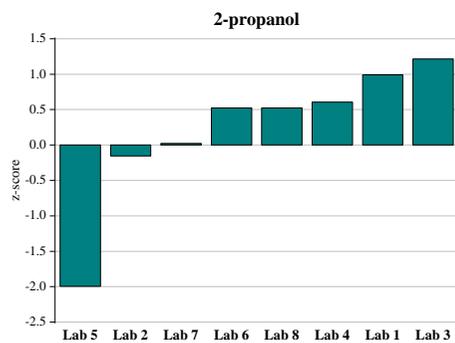
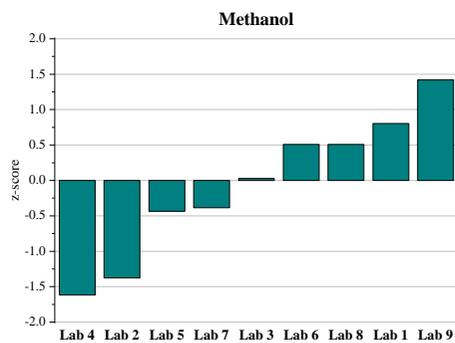
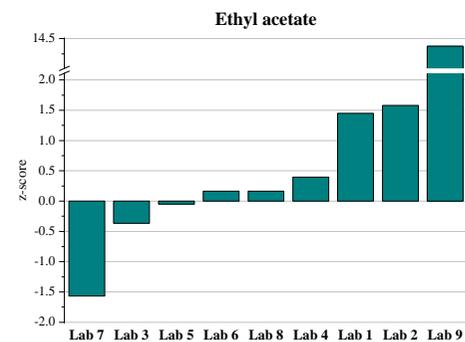
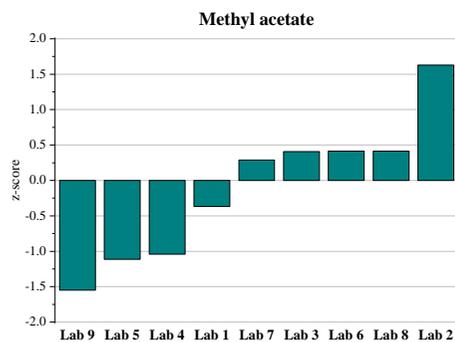
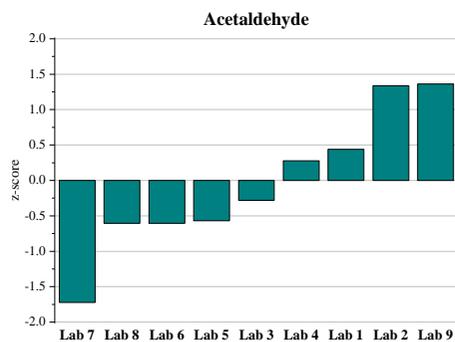


Рисунок 25 – Z-критерии для РВЭ-D

**Таблица 8 – Результаты определения z-критериев для РВЭ-1**

Ацетальдегид					Метилацетат				Этилацетат				
№	Среднее значение, мг/л АА	Стандартное отклонение, мг/л АА	z-критерий	Выброс	Среднее значение, мг/л АА	Стандартное отклонение, мг/л АА	z-критерий	Выброс	Среднее значение, мг/л АА	Стандартное отклонение, мг/л АА	z-критерий	Выброс	
1	48.3	0.05	0.44		44.3	0.15	-0.37	Кохрен*	49.5	0.08	1.45		
2	49.4	1.49	1.34		50.4	0.63	1.63		49.6	2.63	1.58		
3	47.4	0.09	-0.28		46.6	0.22	0.41		47.4	0.07	-0.37		
4	48.1	0.70	0.28		42.2	0.31	-1.04		48.3	0.76	0.40		
5	47.1	0.69	-0.57		42.0	0.22	-1.11		47.8	0.77	-0.05		
6	47.0	0.53	-0.61		46.7	0.45	0.41		48.0	0.56	0.16		
7	45.7	0.66	-1.72		46.3	0.73	0.29		46.1	0.58	-1.57		
8	47.0	0.53	-0.61		46.7	0.45	0.41		48.0	0.56	0.16		
9	49.4	1.20	1.36		40.7	0.66	-1.55		64.0	1.50	14.38	Граббс**	
Метанол					2-пропанол				1-пропанол				
№	Среднее значение, мг/л АА	Стандартное отклонение, мг/л АА	z-критерий	Выброс	Среднее значение, мг/л АА	Стандартное отклонение, мг/л АА	z-критерий	Выброс	Среднее значение, мг/л АА	Стандартное отклонение, мг/л АА	z-критерий	Выброс	
1	61.4	0.09	0.80		47.1	0.34	0.99		47.7	0.29	-0.19	Кохрен*	
2	57.1	3.15	-1.38		46.2	1.56	-0.16		48.9	1.50	1.83		
3	59.9	0.07	0.03		47.3	0.09	1.21		48.0	0.09	0.37		
4	56.6	0.59	-1.62		46.8	0.16	0.61		46.9	0.50	-1.49		
5	59.0	1.58	-0.43		44.7	0.74	-1.99		47.5	0.43	-0.45		
6	60.8	0.18	0.51		46.7	0.33	0.52		47.1	0.27	-1.17		
7	59.1	0.30	-0.38		46.3	0.18	0.02		47.5	0.25	-0.55		
8	60.8	0.18	0.51		46.7	0.33	0.52		47.1	0.27	-1.17		
9	62.6	0.65	1.42						47.5	0.28	-0.43		
Изобутанол					1-бутанол				Изоамилол				
№	Среднее значение, мг/л АА	Стандартное отклонение, мг/л АА	z-критерий	Выброс	Среднее значение, мг/л АА	Стандартное отклонение, мг/л АА	z-критерий	Выброс	Среднее значение, мг/л АА	Стандартное отклонение, мг/л АА	z-критерий	Выброс	
1	49.2	0.06	0.68		47.2	0.20	0.00		47.0	0.04	0.13		
2	49.7	1.54	1.96		48.3	1.66	1.81		47.8	1.51	1.98		
3	48.9	0.18	0.18		47.3	0.06	0.02		47.0	0.12	0.13		
4	48.4	0.42	-1.05		46.7	0.22	-0.81		46.4	0.08	-1.23		
5	49.1	0.19	0.55		47.0	0.62	-0.32		46.9	0.34	-0.04		
6	48.7	0.16	-0.33		46.5	0.33	-1.26		46.8	0.18	-0.38		
7	48.3	0.14	-1.18		46.9	0.10	-0.51		46.3	0.15	-1.53		
8	48.7	0.16	-0.33		46.5	0.33	-1.26		46.8	0.18	-0.38		
9	49.3	0.32	0.93		47.8	1.33	0.88		47.0	0.76	0.19		

\*Разброс, \*\* Статистический выброс



**Рисунок 26 – Z-критерии для РВЭ-1**

**Таблица 9 – Результаты определения z-критериев для РВЭ-2**

Ацетальдегид					Метилацетат				Этилацетат			
№	Среднее значение, мг/л АА	Стандартное отклонение, мг/л АА	z-критерий	Выброс	Среднее значение, мг/л АА	Стандартное отклонение, мг/л АА	z-критерий	Выброс	Среднее значение, мг/л АА	Стандартное отклонение, мг/л АА	z-критерий	Выброс
1	9.7	0.17	-1.02		8.6	0.13	-0.21		10.0	0.04	1.17	
2	10.5	0.21	-0.15		9.2	0.15	1.35		9.1	0.31	-0.68	
3	10.8	0.10	0.22		9.1	0.09	1.21		9.2	0.13	-0.46	
4	11.5	0.66	0.97		8.5	0.14	-0.35		9.7	0.11	0.64	
5	11.8	0.06	1.26		8.2	0.31	-1.13		9.7	0.08	0.63	
6	9.5	0.18	-1.26		8.2	0.09	-1.09		8.7	0.20	-1.51	
7	9.6	0.06	-1.17		8.8	0.14	0.25		9.4	0.06	-0.06	
8	9.5	0.18	-1.26		8.2	0.09	-1.09		8.7	0.20	-1.51	
9	11.1	0.32	0.46		5.4	0.31	-8.38	Граббс**	30.1	0.57	42.62	Граббс**
Метанол					2-пропанол				1-пропанол			
№	Среднее значение, мг/л АА	Стандартное отклонение, мг/л АА	z-критерий	Выброс	Среднее значение, мг/л АА	Стандартное отклонение, мг/л АА	z-критерий	Выброс	Среднее значение, мг/л АА	Стандартное отклонение, мг/л АА	z-критерий	Выброс
1	22.7	0.12	0.11		10.4	0.10	0.73		10.0	0.07	1.01	
2	24.7	0.64	1.65						10.0	0.05	0.79	
3	22.4	0.14	-0.12		10.4	0.05	0.72		10.1	0.09	1.27	
4	21.7	0.50	-0.71		10.3	0.15	0.49		10.0	0.30	0.77	
5	20.8	0.42	-1.40		9.3	0.14	-1.89		9.7	0.06	0.02	
6	22.4	0.30	-0.16		9.9	0.26	-0.59		9.0	0.48	-1.63	
7	22.2	0.03	-0.33		10.4	0.02	0.68		9.8	0.23	0.35	
8	22.4	0.30	-0.16		9.9	0.26	-0.59		9.3	0.13	-0.91	
9	24.7	1.24	1.62						9.4	0.18	-0.79	
Изобутанол					1-бутанол				Изоамилол			
№	Среднее значение, мг/л АА	Стандартное отклонение, мг/л АА	z-критерий	Выброс	Среднее значение, мг/л АА	Стандартное отклонение, мг/л АА	z-критерий	Выброс	Среднее значение, мг/л АА	Стандартное отклонение, мг/л АА	z-критерий	Выброс
1	9.9	0.08	0.52		9.5	0.16	1.14		9.4	0.04	0.58	
2	9.1	0.16	-1.36		9.3	0.32	0.12		9.0	0.32	-1.13	
3	9.8	0.05	0.17		9.4	0.02	0.65		9.2	0.13	-0.35	
4	9.4	0.14	-0.57		9.2	0.09	-0.07		9.2	0.17	-0.16	
5	9.9	0.08	0.58		9.2	0.12	0.03		9.8	0.14	1.95	
6	9.2	0.06	-1.06		8.8	0.10	-1.73		9.1	0.32	-0.83	
7	9.7	0.13	-0.06		9.3	0.15	0.25		9.1	0.03	-0.55	
8	9.2	0.06	-1.06		8.8	0.10	-1.73		9.1	0.32	-0.83	
9	10.4	0.35	1.76		9.4	0.18	0.52		10.7	0.27	5.53	Граббс**

\*Разброс, \*\* Статистический выброс

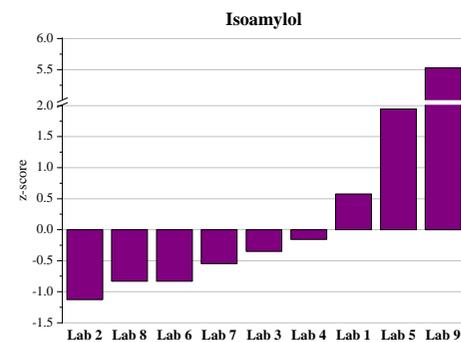
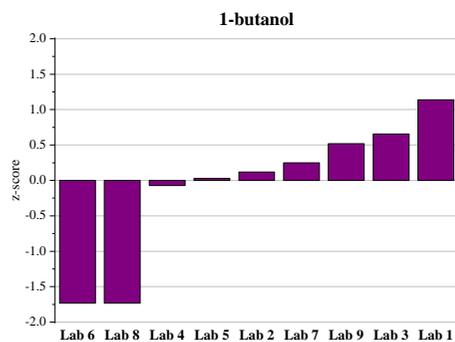
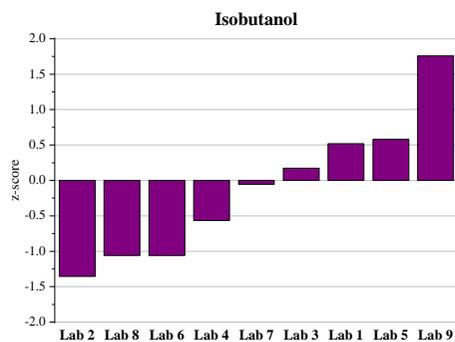
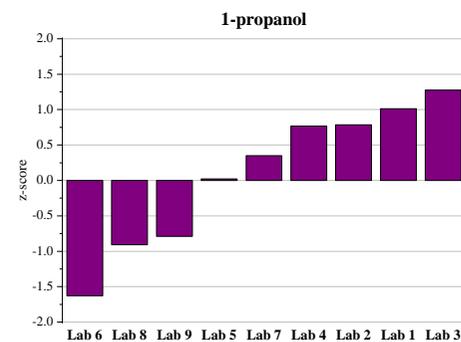
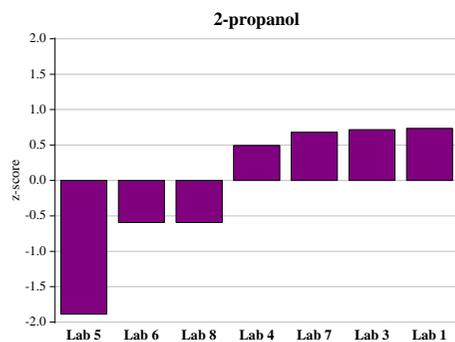
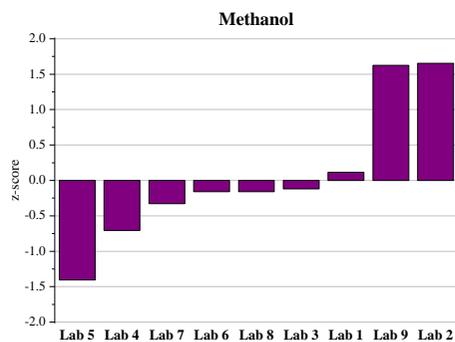
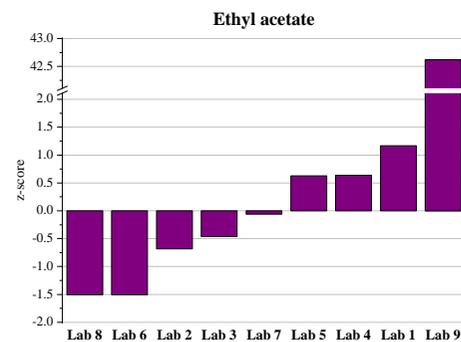
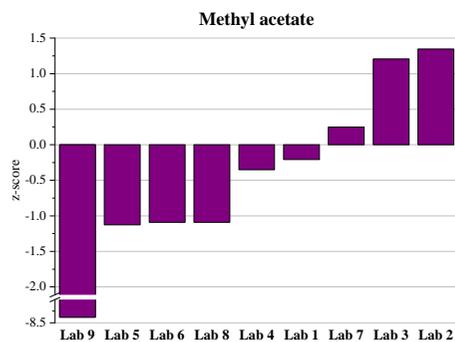
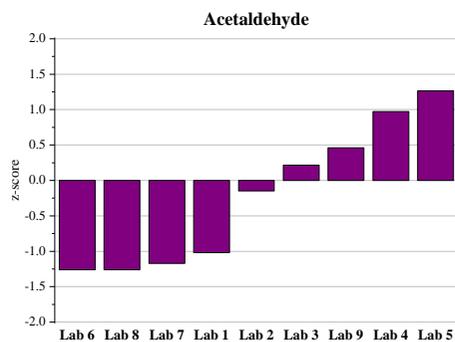


Рисунок 27 – Z-критерии для РВЭ-2

На рисунках 24-27 приведены графики оценки z-критериев.

Оценка качества полученных лабораториями результатов по z-критерию показала, что результаты являются удовлетворительными (z-критерии принимали значения в интервале  $[-2;2]$ ), за исключением результатов, ранее удаленных как выбросы по критериям Кохрена и Граббса. Анализ на выбросы выявил 3 выброса по одностороннему критерию Граббса для метилацетата, этилацетата изоамилола в образце РВЭ 2; 1 выброс по одностороннему критерию Граббса для этилацетата и 1 разброс по критерию Кохрена для метилацетата в образце РВЭ 1; 2 выброса по одностороннему критерию Граббса для метанола и 1-пропанола и 1 разброс по критерию Кохрена для изоамилола в образце РВЭ-Д и 4 статистических выброса по одностороннему критерию Граббса для метанола, 2-пропанола, 1-бутанола и изоамилола в образце РВЭ-В. Анализ на выбросы по двустороннему критерию Граббса не выявил разбросов или статистических выбросов.

### **3.6 Оценка прецизионности, точности, правильности и неопределенности**

Сравнение результатов испытаний и прогнозируемых величин концентраций по уравнению Хорвица показало, что ни одно из значений критериев  $Horrat_T$  и  $Horrat_R$  не превысило 2, что указывает на хорошую межлабораторную прецизионность метода.

В таблицах 10-14 приведены результаты оценки метрологических характеристик метода.

**Таблица 10 – Результаты статистического анализа для РВЭ-В\***

Статистический параметр	Компонент																										
	ацетальдегид		метилацетат		этилацетат		метанол		2-пропанол		1-пропанол		изобутанол		1-бутанол		изоамилол										
Паспорт, мг/л АА	414		427		423		424		405		418		431		417		412										
Среднее значение, мг/л АА	412		429		421		424		406		418		430		417		412										
n	9		9		9		9		8		9		9		9		9										
Количество выбросов	0		0		0		1		1		0		0		1		1										
n <sub>1</sub>	9		9		9		8		7		9		9		8		8										
г, %	3.4		3.4		3.7		1.6		0.8		0.7		0.9		0.4		1.4										
s <sub>r</sub> , мг/л АА	5.0		5.2		5.6		2.4		1.2		1.1		1.5		0.5		2.0										
RSD <sub>r</sub> , %	1.2		1.2		1.3		0.6		0.3		0.3		0.3		0.1		0.5										
Ho <sub>r</sub>	0.3		0.3		0.3		0.1		0.1		0.1		0.1		0.03		0.1										
R %	4.5		4.5		4.9		2.2		1.1		1.0		1.3		0.5		1.9										
s <sub>R</sub> , мг/л АА	6.7		7.0		7.5		3.3		1.6		1.5		1.9		0.7		2.8										
RSD <sub>R</sub> , %	1.6		1.6		1.8		0.8		0.4		0.4		0.5		0.2		0.7										
Ho <sub>R</sub>	0.5		0.5		0.6		0.3		0.1		0.1		0.1		0.1		0.2										
$\hat{\delta}$ , мг/л АА	-2.0		2.4		-2.1		0.5		0.1		-0.2		-0.9		-0.1		-0.7										
S $\hat{\delta}$ , мг/л АА	1.8		1.8		2.0		0.9		0.5		0.4		0.5		0.2		0.8										
$\hat{\delta}$ , %	-0.5		0.5		-0.5		0.1		0.0		-0.1		-0.2		0.0		-0.2										
Интервал смещения, мг/л АА	-5.4	<δ<	1.5	-1.3	<δ<	6.0	-6.0	<δ<	1.8	-1.3	<δ<	2.3	-0.9	<δ<	1.0	-1.0	<δ<	0.5	-1.9	<δ<	0.1	-0.5	<δ<	0.3	-2.3	<δ<	0.8
u, мг/л АА	14.2		14.7		14.9		13.2		12.3		12.6		13.1		12.5		12.7										
u, %	3.4		3.4		3.5		3.1		3.0		3.0		3.0		3.0		3.1										
U % (P=0,95 k=2)	6.9		6.9		7.0		6.2		6.1		6.0		6.1		6.0		6.2										

\* n – общее количество полученных наборов данных, n<sub>1</sub> – количество результатов, использованных в статистическом анализе

**Таблица 11 – Результаты статистического анализа для РВЭ-D\***

Статистический параметр	Компонент																										
	ацетальдегид		метилацетат		этилацетат		метанол		2-пропанол		1-пропанол		изобутанол		1-бутанол		изоамилол										
Паспорт, мг/л АА	183		182		189		198		180		186		190		185		183										
Среднее значение, мг/л АА	182		182		189		198		180		186		191		185		183										
n	9		9		9		9		8		9		9		9		9										
Количество выбросов	0		0		0		1		0		1		0		0		0										
n <sub>1</sub>	9		9		9		8		8		8		9		9		9										
r, %	6.0		6.7		6.0		0.9		2.0		0.7		3.8		4.9		1.9										
s <sub>r</sub> , мг/л АА	4.0		4.4		4.1		0.6		1.3		0.4		2.6		3.3		1.3										
RSD <sub>r</sub> , %	2.2		2.4		2.2		0.3		0.7		0.2		1.4		1.8		0.7										
Ho <sub>r</sub>	0.4		0.5		0.4		0.1		0.1		0.04		0.3		0.3		0.1										
R %	8.0		9.0		8.1		1.2		2.7		0.9		5.1		6.6		2.6										
s <sub>R</sub> , мг/л АА	5.3		5.9		5.5		0.8		1.7		0.6		3.5		4.4		1.7										
RSD <sub>R</sub> , %	2.9		3.2		2.9		0.4		1.0		0.3		1.8		2.4		0.9										
Ho <sub>R</sub>	0.8		0.9		0.8		0.1		0.3		0.1		0.5		0.7		0.3										
$\hat{\delta}$ , мг/л АА	-0.5		-0.3		0.4		0.1		0.2		-0.1		0.1		0.0		0.4										
S <sub><math>\hat{\delta}</math></sub> , мг/л АА	1.4		1.6		1.5		0.2		0.5		0.2		0.9		1.2		0.5										
$\hat{\delta}$ , %	-0.3		-0.2		0.2		0.1		0.1		-0.1		0.1		0.0		0.2										
Интервал смещения, мг/л АА	-3.3	<δ<	2.2	-3.4	<δ<	2.7	-2.4	<δ<	3.3	-0.3	<δ<	0.6	-0.7	<δ<	1.2	-0.4	<δ<	0.2	-1.7	<δ<	1.9	-2.3	<δ<	2.2	-0.4	<δ<	1.3
u, мг/л АА	7.7		8.2		8.0		6.0		5.7		5.6		6.8		7.2		5.8										
u, %	4.2		4.5		4.3		3.0		3.2		3.0		3.5		3.9		3.2										
U % (P=0,95 k=2)	8.5		9.0		8.5		6.1		6.3		6.0		7.1		7.7		6.3										

\*n – общее количество полученных наборов данных, n<sub>1</sub> – количество результатов, использованных в статистическом анализе.

**Таблица 12 – Результаты статистического анализа для РВЭ-1\***

Статистический параметр	Компонент																										
	ацетальдегид		метилацетат		этилацетат		метанол		2-пропанол		1-пропанол		изобутанол		1-бутанол		изоамилол										
Паспорт, мг/л АА	48		45		48		60		46		48		49		47		47										
Среднее значение, мг/л АА	48		45		48		60		46		48		49		47		47										
n	9		9		9		9		8		9		9		9		9										
Количество выбросов	0		0		1		0		0		0		0		0		0										
n <sub>1</sub>	9		9		8		9		8		9		9		9		9										
r, %	4.6		2.8		5.6		5.7		3.9		2.8		3.2		4.5		3.5										
s <sub>r</sub> , мг/л АА	0.8		0.5		1.0		1.2		0.6		0.5		0.6		0.8		0.6										
RSD <sub>r</sub> , %	1.7		1.0		2.0		2.0		1.4		1.0		1.1		1.6		1.2										
Ho <sub>r</sub>	0.3		0.2		0.3		0.3		0.2		0.2		0.2		0.2		0.2										
R %	6.2		3.8		7.8		7.6		5.2		3.9		4.2		6.0		4.6										
s <sub>R</sub> , мг/л АА	1.1		0.6		1.3		1.6		0.9		0.7		0.7		1.0		0.8										
RSD <sub>R</sub> , %	2.2		1.4		2.8		2.7		1.9		1.4		1.5		2.2		1.7										
Ho <sub>R</sub>	0.5		0.3		0.6		0.7		0.4		0.3		0.4		0.5		0.4										
$\hat{\delta}$ , мг/л АА	0.0		-0.3		0.2		-0.1		0.2		-0.2		0.1		-0.1		-0.1										
S <sub><math>\hat{\delta}</math></sub> , мг/л АА	0.3		0.2		0.4		0.4		0.2		0.2		0.2		0.3		0.2										
$\hat{\delta}$ , %	-0.1		-0.7		0.5		-0.2		0.4		-0.5		0.1		-0.2		-0.1										
Интервал смещения, мг/л АА	-0.6	<δ<	0.5	-0.6	<δ<	0.0	-0.5	<δ<	1.0	-1.0	<δ<	0.7	-0.3	<δ<	0.7	-0.6	<δ<	0.14	-0.3	<δ<	0.5	-0.6	<δ<	0.4	-0.5	<δ<	0.4
u, мг/л АА	1.8		1.5		2.0		2.5		1.7		1.6		1.7		1.8		1.6										
u, %	3.8		3.3		4.2		4.1		3.6		3.3		3.4		3.7		3.5										
U % (P=0,95 k=2)	7.6		6.6		8.4		8.2		7.2		6.7		6.8		7.5		6.9										

\*n – общее количество полученных наборов данных, n<sub>1</sub> – количество результатов, использованных в статистическом анализе.

**Таблица 13** – Результаты статистического анализа для РВЭ-2\*

Статистический параметр	Компонент																																			
	ацетальдегид				метилацетат				этилацетат				метанол				2-пропанол				1-пропанол				изобутанол				1-бутанол				изоамилол			
Паспорт, мг/л АА	10.7				8.7				9.4				22.6				10.1				9.7				9.7				9.2				9.3			
Среднее значение, мг/л АА	10.5				8.6				9.3				22.7				10.1				9.7				9.6				9.2				9.2			
n	9				9				9				9				7				9				9				9				9			
Количество выбросов	0				1				1				0				1				0				0				0				1			
n <sub>1</sub>	9				8				8				9				7				9				9				9				8			
r, %	7.5				4.6				4.6				6.7				4.8				6.5				4.4				4.8				6.1			
s <sub>r</sub> , мг/л АА	0.3				0.1				0.2				0.6				0.2				0.2				0.2				0.2				0.2			
RSD <sub>r</sub> , %	2.7				1.7				1.7				2.4				1.7				2.3				1.6				1.7				2.2			
Ho <sub>r</sub>	0.3				0.2				0.2				0.3				0.2				0.3				0.2				0.2				0.3			
R %	10.0				6.3				6.3				8.9				6.4				8.5				5.9				6.3				8.3			
s <sub>R</sub> , мг/л АА	0.4				0.2				0.2				0.7				0.2				0.3				0.2				0.2				0.3			
RSD <sub>R</sub> , %	3.6				2.3				2.3				3.2				2.3				3.1				2.1				2.3				3.0			
Ho <sub>R</sub>	0.7				0.4				0.4				0.7				0.4				0.6				0.4				0.4				0.5			
$\hat{\delta}$ , мг/л АА	-0.2				-0.1				-0.1				0.1				0.0				0.0				-0.1				0.0				0.0			
S <sub><math>\hat{\delta}</math></sub> , мг/л АА	0.1				0.1				0.1				0.2				0.1				0.1				0.1				0.1				0.1			
$\hat{\delta}$ , %	-1.8				-0.6				-1.2				0.3				-0.3				0.4				-0.5				-0.3				-0.5			
Интервал смещения, мг/л АА	-0.4	< $\delta$ <	0.002	-0.2	< $\delta$ <	0.1	-0.2	< $\delta$ <	0.0	-0.3	< $\delta$ <	0.5	-0.2	< $\delta$ <	0.1	-0.1	< $\delta$ <	0.2	-0.2	< $\delta$ <	0.1	-0.1	< $\delta$ <	0.1	-0.2	< $\delta$ <	0.1	-0.2	< $\delta$ <	0.1						
u, мг/л АА	0.5				0.3				0.4				1.0				0.4				0.4				0.4				0.4							
u, %	4.7				3.8				3.8				4.5				3.8				4.4				3.7				3.8				4.3			
U % (P=0,95 k=2)	9.5				7.6				7.6				9.0				7.7				8.8				7.4				7.6				8.6			

\*n – общее количество полученных наборов данных, n<sub>1</sub> – количество результатов, использованных в статистическом анализе.

### 3.7 Оценка неопределенности концентраций стандартных образцов

Результаты оценки значений неопределенности концентраций стандартных образцов приведены в таблице 14.

**Таблица 14** – Результаты оценки значений неопределенности концентраций стандартных образцов

Компонент	Размерность концентрации	Неопределенность стандартного образца, %						
		РВЭ-3	РВЭ-2	РВЭ-1	РВЭ-D	РВЭ-C	РВЭ-B	РВЭ-A
Ацетальдегид	мг/л АА	2,365	1,234	1,194	1,190	1,191	1,194	1,199
	мкг/г	2,357	1,219	1,118	1,173	1,175	1,177	1,182
	мг/л	2,351	1,219	1,178	1,173	1,223	1,177	1,182
Метилацетат	мг/л АА	1,221	1,179	1,205	1,179	1,178	1,177	1,178
	мкг/г	1,205	1,163	1,129	1,162	1,162	1,161	1,161
	мг/л	1,162	1,163	1,189	1,162	1,209	0,965	1,161
Этилацетат	мг/л АА	1,211	1,169	1,195	1,169	1,168	1,167	1,167
	мкг/г	1,195	1,153	1,119	1,152	1,151	1,150	1,150
	мг/л	1,151	1,153	1,179	1,152	1,198	0,957	1,150
Метанол	мг/л АА	3,996	2,594	1,383	1,226	1,145	1,153	1,182
	мкг/г	3,991	2,586	1,300	1,210	1,128	1,136	1,165
	мг/л	3,991	2,586	1,369	1,210	1,174	0,945	1,165
	% об. АА	3,996	2,594	1,383	1,226	1,145	1,153	1,182
	% об.	4,006	2,638	1,648	1,685	1,646	1,606	1,169
2-пропанол	мг/л АА	2,086	1,197	1,210	1,212	1,204	1,206	1,210
	мкг/г	2,077	1,182	1,134	1,195	1,188	1,190	1,193
	мг/л	2,068	1,182	1,194	1,195	1,236	0,989	1,193
1-пропанол	мг/л АА	1,814	1,146	1,182	1,177	1,171	1,172	1,175
	мкг/г	1,803	1,130	1,107	1,160	1,154	1,156	1,158
	мг/л	1,791	1,130	1,166	1,160	1,201	0,961	1,158
Изобутанол	мг/л АА	1,184	1,141	1,167	1,141	1,140	1,139	1,139
	мкг/г	1,167	1,124	1,093	1,124	1,123	1,122	1,122
	мг/л	1,123	1,124	1,151	1,124	1,169	0,933	1,122
1-бутанол	мг/л АА	1,215	1,173	1,199	1,173	1,172	1,171	1,172
	мкг/г	1,199	1,157	1,123	1,157	1,156	1,155	1,155
	мг/л	1,156	1,157	1,183	1,157	1,203	0,960	1,155
Изоамилол	мг/л АА	1,227	1,186	1,212	1,186	1,185	1,184	1,185
	мкг/г	1,212	1,170	1,135	1,169	1,169	1,168	1,168
	мг/л	1,169	1,170	1,196	1,169	1,216	0,971	1,168

Значения относительной неопределенности концентраций стандартных образцов для РВЭ-2 - РВЭ-А не превышает 3,0%; для РВЭ-3 – 4,5%.

### 3.8 Выводы

В данной главе приведены результаты приготовления стандартных образцов летучих компонентов в водно-этанольной матрице и проведения межлабораторных испытаний метода прямого определения летучих

компонентов в алкогольной продукции с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта.

В выполненном межлабораторном эксперименте впервые была получена оценка правильности количественного определения летучих компонентов в алкогольной продукции. Смещение предложенного метода является незначимым при уровне значимости  $\alpha = 5 \%$ , т.к. 95 % ный доверительный интервал для лабораторного смещения содержал нулевое значение. Расширенная относительная неопределенность метода не превысила 10 %.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведен аналитический обзор литературы о стандартных образцах летучих компонентов, применяемых для анализа спиртосодержащих жидкостей. Анализ литературы показал, что в настоящее время стандартные образцы летучих компонентов в спиртосодержащей продукции, которые удовлетворяли бы требованиям нормативной документации для анализа качества алкогольной продукции, отсутствуют.

2. Разработан способ приготовления стандартных образцов летучих компонентов в спиртосодержащей продукции. Была подана заявка № 2018/ЕА/0039 от 23 мая 2018 года на получение Евразийского патента «Способ приготовления стандартного образца для определения концентрации примесей в спиртосодержащей жидкости газохроматографическим методом и способ определения концентрации примесей в спиртосодержащей жидкости с использованием указанного стандартного образца» (Приложение 8).

3. Приготовлены стандартные образцы летучих компонентов в спиртосодержащей продукции. Подробно описаны алгоритм приготовления вышеуказанных СО и обоснование получаемых количественных характеристик стандартных образцов. Отбор проб СО был осуществлен в присутствии комиссии с дальнейшим оформлением Акта отбора проб (Приложение 1).

4. Разработаны проекты Описания типа СО и Технических условий (ТУ).

5. СО были доставлены в 9 лабораторий участникам межлабораторных испытаний метода прямого определения летучих компонентов в алкогольной продукции с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта для выполнения хроматографических измерений. Комплект состоял из 6 стандартных образцов растворов водно-этанольных продукции РВЭ-3, РВЭ-2, РВЭ-1, РВЭ-D, РВЭ-С, РВЭ-В (Приложение 2).

6. Обработаны экспериментальные данные, полученные в результате испытаний представленного набора СО в 9 лабораториях. Произведена статистическая оценка метода прямого определения летучих компонентов в алкогольной продукции с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта.

- Линейность метода удовлетворяла требованиям OIV: в 7 из 9 лабораторий коэффициент аппроксимации принимал значения  $R^2 \geq 0,999$ . В остальных лабораториях коэффициент аппроксимации принимал значения  $R^2 \geq 0,995$ .
- Оценка качества полученных лабораториями результатов по  $z$ -критерию показала, что результаты являются удовлетворительными ( $z$ -критерии принимали значения в интервале  $[-2; 2]$ ), за исключением результатов, удаленных как выбросы по критериям Кохрена и Граббса.

- Сравнение результатов испытаний и прогнозируемых величин концентраций по уравнению Хорвица показало, что результаты являются удовлетворительными (значения критериев  $Horrat_r$  и  $Horrat_R$  не превышали 2).
- Смещение метода является незначимым при уровне значимости  $\alpha = 5 \%$ , т.к. 95 %-ный доверительный интервал для лабораторного смещения содержал нулевое значение.
- Расширенная относительная неопределенность метода не превысила 10 %.

7. Подготовлен итоговый отчет межлабораторных испытаний метода.

8. Полученные результаты межлабораторных испытаний метода были приняты для публикации в материалах 42 Мирового Конгресса Вина и Виноградарства Международной организации виноградарства и виноделия в Женеве, Швейцария (42nd World Congress of Vine & Wine OIV 15th – 19th July 2019, Geneva, Switzerland).

9. На основе материалов магистерской диссертации была написана работа «Разработка референсного метода контроля качества и безопасности алкогольной продукции. Организация выпуска стандартных образцов летучих компонентов». Работа получила диплом лауреата XXV Республиканского конкурса научных работ студентов (Приложение 14).

10. Результаты работы были опубликованы в виде тезисов на 4 конференциях:

- 10-ая Всеукраинская научная конференция студентов и аспирантов «Химические Каразинские чтения – 2018», Харьков, Украина, 23-25 апреля 2018.
- 4-я Международная научно-практическая конференция «Веб-программирование и Интернет-технологии (WebConf2018)», Минск, Беларусь, 22-23 мая 2018.
- XVII Международная научно-практическая конференция «Инновационные технологии в пищевой промышленности», Минск, Беларусь, 4-5 октября 2018 г.
- X Международная научно-практическая конференция «Информационные технологии в промышленности, логистике и социальной сфере», Минск, Беларусь, 23-24 мая 2019 г.

11. Результаты работы были опубликованы в виде статьи в Journal of AOAC International (Международный журнал Американской организации химиков-аналитиков).

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. European Commission (2000) Commission Regulation (EC) No 2870/2000 laying down Community reference methods for the analysis of spirits drinks // Official Journal of the European Communities, Brussels, Belgium [Electronic resource]. – 2000. – Mode of access: <https://www.fsai.ie/uploadedFiles/Reg2870.2000.EC.pdf> . – Date of access : 01.02.2019.
2. AOAC Official Methods 972.10. Alcohol (higher) and ethyl acetate in distilled liquors. Alternative gaschromatographic method // AOAC Official Methods. [Electronic resource]. – 2005. – Mode of access: <http://www.eoma.aoac.org/methods/info.asp?ID=658>. – Date of access : 01.02.2019.
3. AOAC Official Methods 972.11. Methanol in distilled liquors. Gas chromatographic method // AOAC Official Methods. [Electronic resource]. – 2005. – Mode of access: <http://www.eoma.aoac.org/methods/info.asp?ID=760>. – Date of access : 01.02.2019.
4. Compendium of international methods of analysis of spirituous beverages of viti-vinicultural origin. Determination of the principal volatile substances of spirit drinks of viti-vinicultural origin. OIV-MA-BS-14 : R2009. // International Organization of Vine and Wine (OIV). [Electronic resource]. – 2009. – Mode of access: <http://www.oiv.int/public/medias/2674/oiv-ma-bs-14.pdf> – Date of access : 01.02.2019.
5. Compendium of international methods of analysis of spirituous beverages of viti-vinicultural origin. Propanol-2-ol determination by gas chromatography. OIV-MA-BS-20: R2009. // International Organization of Vine and Wine (OIV). [Electronic resource]. – 2009. – Mode of access: <http://www.oiv.int/public/medias/2680/oiv-ma-bs-20.pdf>– Date of access : 01.02.2019.
6. European Union (2008) Regulation (EC) No 110/2008 of the European Parliament and of the Council of 15 January 2008 on the Definition, Description, Presentation, Labelling and the Protection of Geographical Indications of Spirit Drinks and Repealing Council Regulation, Brussels, Belgium [Electronic resource]. – 2000. – Mode of access: <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:039:0016:0054:en:PDF>. – Date of access : 01.02.2019.
7. Водка и спирт этиловый. Газохроматографический метод определения содержания токсичных микропримесей : ГОСТ 30536-2013. – Введ. 01.07.2014. – Москва : Стандартинформ, 2014. – 16 с.
8. Коньяки, дистилляты коньячные, бренди. Определение содержания альдегидов, эфиров и спиртов методом газовой хроматографии : ГОСТ 33408-2015. – Введ. 30.08.2016. – Москва : Стандартинформ, 2016. – 16 с.

9. Напитки спиртные. Газохроматографический метод определения объемной доли метилового спирта : ГОСТ 33833-2016. – Введ. 14.09.2016. – Москва : Стандартинформ, 2016. – 10 с.
10. Продукция винодельческая и сырье для ее производства. Газохроматографический метод определения массовой концентрации летучих компонентов : ГОСТ 33834-2016. – Введ. 01.01.2018. – Москва : Стандартинформ, 2016. – 10 с.
11. Спирт этиловый-сырец из пищевого сырья. Газохроматографический метод определения содержания летучих органических примесей : ГОСТ 31684-2012. – Введ. 01.07.2013. – Введ. 01.01.2018. – Москва : Стандартинформ, 2016. – 11 с.
12. Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический метод определения подлинности : ГОСТ 32039-2013. – Введ. 01.07.2014. – Москва : Стандартинформ, 2016. – 10 с.
13. Продукты брожения и сырье для их производства. Газохроматографический метод определения массовой концентрации летучих компонентов : ГОСТ Р 57893-2017 – Введ. 01.01.2019. – Москва : Стандартинформ, 2017. – 11 с.
14. Водка и спирт этиловый. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей : СТБ ГОСТ Р 51698-2001. – Введ. 01.11.2002. – Минск : Госстандарт : Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2001. – 10 с.
15. Спирт этиловый ректификованный и спирт этиловый-сырец. Правила приемки и методы : ДСТУ 4181:2003. – Введ. 01.03.2004. – Киев : Госпотребстандарт Украины, 2004. – 34 с.
16. Водки, спирт этиловый и водно-спиртовые растворы. Газохроматографический метод определения содержания микрокомпонентов : ДСТУ 4222:2003. – Введ. 14.10.2003. – Киев : Госпотребстандарт Украины, 2004. – 11 с.
17. Спирт этиловый, водки, ликеро-водочные изделия. Газохроматографический метод определения подлинности : ДСТУ 4646:2006. – Введ. – 04.07.2006. – Киев : Госпотребстандарт Украины, 2007. – 15 с.
18. Фракция головная этилового спирта. Технические условия : ГОСТ Р 55983-2014. – Введ. 01.07.2015. Москва : Стандартинформ, 2014. – 8 с.
19. Спирт этиловый синтетический технический и денатурированный Технические условия : ГОСТ Р 52574-2006. – Введ. 01.07.2007. Москва : Стандартинформ, 2006. – 25 с.

20. Винодельческая продукция и винодельческое сырье. Метод определения объемной доли этилового спирта : СТБ 1929-2009. – Введ. 01.07.2009. – Минск : Госстандарт : Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2009. – 16 с.
21. Винодельческая продукция и винодельческое сырье. Метод определения объемной доли этилового спирта : ГОСТ Р 51653-2000. – Введ. 01.07.2009. – Минск : Госстандарт : Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2009. – 16 с.
22. Спиртосодержащие отходы спиртового и ликероводочного производства. Газохроматографический метод определения содержания летучих органических примесей (с Изменением N 1) : ГОСТ Р 52363-2005. – Введ. 01.07.2006. Москва : Стандартинформ, 2009. – 24 с.
23. Charapitsa, S. V. [et al.] Direct Determination of Volatile Compounds in Spirit Drinks by Gas Chromatography / S. V. Charapitsa [et al.] // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2013. – Vol. 61, № 12. – P. 2950-2956.
24. Charapitsa, S. V. [et al.] The Establishment of Metrological Characteristics of the Method 'Ethanol as Internal Standard' for the Direct Determination of Volatile Compounds in Alcoholic Products / S. V. Charapitsa [et al.] // Journal of Chemical Metrology. – 2018. – Vol. 12, № 1. – P. 59-69.
25. Charapitsa, S. [et al.] Single-Laboratory Validation of a Gas Chromatographic Method of Direct Determination of Volatile Compounds in Spirit Drinks: Need for an Improved Interlaboratory Study / S. Charapitsa, S. Sytova, A. Korban, L. Sobolenko // Journal of AOAC International. – 2019. – Vol. 102, № 2. – P. 669-672.
26. Черепица, С.В. [и др.]: Перспективы создания стандартных образцов количественного состава летучих компонентов в спиртсодержащей продукции / С.В. Черепица, С.Н. Сытова, А.Л. Корбан и др. // Метрология–2017. – 2017. – С. 219– 223.
27. Charapitsa, S. [et al.] Method "Ethanol as Internal Standard" for determination of volatile compounds in Alcohol products by gas chromatography in daily practice, Cornell University Library: arXiv.org <http://arxiv.org/abs/1601.05587>. 29 p.
28. Charapitsa, S. [et al.] Novel method for direct determination of the volatile compounds in alcohol products, The proceedings of the conference “Metrology – 2017”. – P. 234–238.
29. Черепица, С.В. [и др.]: Использование этанола в качестве внутреннего стандарта при количественном определении содержания токсичных микропримесей в алкогольной продукции / С.В. Черепица, С.М. Бычков, Н.И. Заяц, А.Н. Коваленко, А.Л. Мазаник // Доклады Национальной академии наук Беларуси. – 2012. – Т. 56, №1. – С. 65-70.

30. Черепица, С.В. [и др.]: Разработка метода корректного определения компонентного состава спиртосодержащей продукции. / С. В. Черепица, Т.Г. Короткова, Ю.Н. Котов, Н.В. Кулевич, С.Н. Сытова, Ю.Ф. Якуба // Известия вузов. Пищевая технология. – 2013. – №4. – С. 104-107.
31. Черепица С.В. [и др.]: Использование основного компонента (растворителя) в качестве внутреннего стандарта при хроматографическом определении примесей. / С.В. Черепица, С.М. Бычков, А.Н. Коваленко, А.Л. Мазаник // Журнал аналитической химии. – 2003. – Т.58, № 4. – С. 416-420.
32. Растворы водно-спиртовые. Методы определения концентрации этилового спирта : ГОСТ 3639-79. – Введ. 01.01.1982. – Минск : Госстандарт : Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 1986. – 16 с.
33. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий. Межгосударственный стандарт : ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009. – Введ. 01.01.2012. Москва : Стандартиформ, 2012. – 25 с.
34. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Общие принципы и определения СТБ ИСО 5725-1-2002. Введ. – 01.07.2003. – Минск : Госстандарт : Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2002. – 28 с.
35. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Общие принципы и определения : СТБ ИСО 5725-1-2002. Введ. – 01.07.2003. – Минск : Госстандарт : Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2002. – 28 с.
36. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений : СТБ ИСО 5725-2-2002. Введ. – 01.07.2003. – Минск : Госстандарт : Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2002. – 56 с.
37. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений : СТБ ИСО 5725-3-2002. Введ. – 01.07.2003. – Минск : Госстандарт : Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2002. – 36 с.
38. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений : СТБ ИСО 5725-4-2002. Введ. – 01.07.2003. – Минск : Госстандарт : Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2002. – 32 с.
39. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике : СТБ ИСО

5725-6-2002. Введ. – 01.07.2003. – Минск : Госстандарт : Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2002. – 48 с.

40. Guidelines for Collaborative Study Procedures To Validate Characteristics of a Method of Analysis. Interlaboratory Collaborative Study, Appendix D // Journal of AOAC International: Interlaboratory Collaborative Study, Appendix D. [Electronic resource]. – 2002. – Mode of access: [http://www.aoac.org/aoac\\_prod\\_imis/AOAC\\_Docs/StandardsDevelopment/Collaborative\\_Study\\_Validation\\_Guidelines.pdf](http://www.aoac.org/aoac_prod_imis/AOAC_Docs/StandardsDevelopment/Collaborative_Study_Validation_Guidelines.pdf). – Date of access : 01.02.2019.

41. Magnusson, B., Örnemark, U. Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, (2nd ed.) / B. Magnusson, U. Örnemark // Eurachem [Electronic resource]. – 2014. – Mode of access : [https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV\\_guide\\_2nd\\_ed\\_EN.pdf](https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV_guide_2nd_ed_EN.pdf). – Date of access : 01.02.2019.

42. Ellison, S. L. R., Williams, A. Eurachem/CITAC Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – Guide quantifying uncertainty in analytical measurement (3rd ed.) / S. L. R. Ellison, A. Williams // Eurachem [Electronic resource]. – 2012. – Mode of access : [https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/QUAM2012\\_P1.pdf](https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/QUAM2012_P1.pdf). – Date of access : 01.02.2019.

43. Ellison, S. L. R., Williams, A. Eurachem/CITAC Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – Guide quantifying uncertainty in analytical measurement (3rd ed.) / S. L. R. Ellison, A. Williams // Eurachem [Electronic resource]. – 2012. – Mode of access : [https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/QUAM2012\\_P1.pdf](https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/QUAM2012_P1.pdf). – Date of access : 01.02.2019.

44. Thompson, M., Ellison, S., Wood, R. The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories: (IUPAC Technical Report) / M. Thompson, S. Ellison, R. Wood / Pure and Applied Chemistry, Vol. 78. – P. 145-196.

45. Horwitz, W. The Certainty of Uncertainty / W. Horwitz // Journal of AOAC International. – 2003. – Vol. 86, №1. – P. 109-111.

46. Kelly, J. [et al.] Gas Chromatographic Determination of Volatile Congeners in Spirit Drinks: Interlaboratory Study / J. Kelly [et al.] // Journal of AOAC International. – 1999. – Vol. 82, № 6. – P. 1375-1388.

47. EUROLAB technical report 1/2007, measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation / Eurolab [Electronic resource]. – 2007. – Mode of access : <http://www.eurolab.org/documents/1-2007.pdf>. – Date of access : 01.02.2019.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ МАГИСТРАНТА

### Статьи в научных журналах

1. Charapitsa, S. [et al.] Single-Laboratory Validation of a Gas Chromatographic Method of Direct Determination of Volatile Compounds in Spirit Drinks: Need for an Improved Interlaboratory Study / S. Charapitsa, S. Sytova, A. Korban, L. Sobolenko // Journal of AOAC International. – 2019. – Vol. 102, № 2. – P. 669-672.

### Тезисы докладов

2. Korban, A., Sabalenka, L. The establishment of metrological characteristics of analytical methods concerning the quantification of volatile compounds in alcoholic products. / A. Korban, L. Sabalenka // Proceedings of the 10th All-Ukrainian scientific conference for students and Ph.D. students "Chemical Karazinski Readings – 2018". April 23-25, 2018, Kharkiv, Ukraine. – P. 62.

3. Соболенько Л. Н., Корбан, А. К. Стандартные образцы массовых концентраций летучих примесей в алкогольной продукции / Л.Н. Соболенько, А.К. Корбан // Материалы 10-ой Всеукраинской научной конференции студентов и аспирантов «Химические Каразинские чтения – 2018». Харьков, 23-25 апреля 2018. – С. 79.

4. Черепица, С. В. [и др.] Online калькулятор корректного определения количественного содержания летучих компонентов в алкогольной продукции / С. В. Черепица, С. Н. Сытова, А. Л. Корбан, Л. Н. Соболенько // Веб-программирование и интернет-технологии WebConf2018 : тез. докл. 4-й Междунар. науч.-практ. конф., Минск, 14–18 мая 2018 г. / Белорус. гос. ун-т ; редкол.: И. М. Галкин (отв. ред.) [и др.]. – Минск : БГУ, 2018. – С. 169.

5. Соболенько, Л. Н., Корбан, А. Л. Создание стандартных образцов количественного содержания летучих компонентов в спиртосодержащей продукции / Л. Н. Соболенько, А. Л. Корбан // Инновационные технологии в пищевой промышленности: материалы XVII междунар. науч.-практ. конф., Минск, 4-5 окт. 2018 г. / Нац. акад. наук Беларуси; ред.: З. В. Ловкис [и др.]. – Минск, 2018. – С. 158-159.

6. Черепица, С. В. [и др.] Белорусское программное обеспечение для корректного определения количественного содержания летучих компонентов в алкогольной продукции / С. В. Черепица, С. Н. Сытова, А. Л. Корбан, Л. Н. Соболенько // Информационные технологии в промышленности, логистике и социальной сфере: материалы X междунар. науч.-практ. конф., Минск, 23-24 мая 2019 г. / Нац. акад. наук Беларуси. – Минск, 2019. – С. 225-226.

## **Документы интеллектуальной собственности**

7. Свидетельство о регистрации компьютерной программы №1089 «Калькулятор характеристик стандартных образцов летучих компонентов в этанолсодержащей матрице» / С. В. Черепица, С. Н. Сытова, А. Л. Корбан, Л. Н. Соболенко // 31.08.2018.

8. Свидетельство о регистрации компьютерной программы №1090 «Онлайн-калькулятор расчета массовых концентраций летучих компонентов в спиртосодержащей продукции». / С. В. Черепица, С. Н. Сытова, А. Л. Корбан, Л. Н. Соболенко // 31.08.2018.

## **Патенты и заявки на изобретения**

9. Черепица, С. В., Сытова, С. Н., Егоров, В. В., Ветохин, С. С., Заяц, Н.И. Корбан, А. Л., Соболенко, Л. Н. Способ приготовления стандартного образца для определения концентрации примесей в спиртосодержащей жидкости газохроматографическим методом и способ определения концентрации примесей в спиртосодержащей жидкости с использованием указанного стандартного образца: заявка №2018/ЕА/0039 (принята на рассмотрение 23.05.2018).

**Акт отбора проб**

**УТВЕРЖДАЮ**  
 Директор НИИ ЯП БГУ  
 С.А.Максименко  
 «18» декабря 2019 г.



АКТ № 1  
 отбора образцов продукции  
 от «18» декабря 2019 г.

Место отбора: НИИ ЯП БГУ, лаборатория аналитических исследований, ул. Курчатова, к.709, г. Минск.

Образцы отобраны комиссией в составе:

1. Ветохин Сергей Сергеевич – доцент, зав. кафедры физико-химических методов сертификации продукции БГУ,
2. Заяц Наталья Ивановна – доцент кафедры физико-химических методов сертификации продукции БГУ,
3. Егоров Владимир Владимирович – профессор кафедры аналитической химии химического факультета БГУ,
4. Лещев Сергей Михайлович – профессор кафедры аналитической химии химического факультета БГУ,
5. Сытова Светлана Николаевна – зав. лабораторией аналитических исследований НИИ ЯП БГУ,
6. Черепица Сергей Вячеславович – вед. научный сотрудник НИИ ЯП БГУ,
7. Соболенко Лидия Николаевна – стажер мл. научного сотрудника НИИ ЯП БГУ.

Наименование продукции.

Водно-этанольные смеси с объемным содержанием этанола 40% (v/v) с внесенными гравиметрическим методом (весовым) следующих летучих компонентов: ацетальдегид (этаналь), метилацетат, этилацетат, метанол, спирт изопропиловый (2-пропанол), спирт пропиловый (1-пропанол), спирт пентиловый (1-пентанол), спирт изобутиловый (2-метил-1-пропанол), спирт бутиловый (1-бутанол), спирт изоамиловый (3-метил-1-бутанол) для калибровки и проверки правильности выполнения хроматографических измерений количественного определения летучих компонентов в этанолсодержащей продукции.

Характеристики отобранных образцов представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Характеристики отобранных образцов.

№ п/п	Наименование образца	Дата изготовления, срок годности	Размер партии	Количество отобранных образцов для измерений
1	РВЭ-3, ID: РВЭ-3_171218 	17.12.2018г. 1 год	30 экземпляров	1
2	РВЭ-2, ID: РВЭ-2_171218 	17.12.2018г. 1 год	30 экземпляров	1
3	РВЭ-1, ID: РВЭ-1_171218 	17.12.2018г. 1 год	30 экземпляров	1
4	РВЭ-D, ID: РВЭ-D_171218 	17.12.2018г. 1 год	30 экземпляров	1

5	РВЭ-С, ID: РВЭ-С_171218 	17.12.2018г. 1 год	30 экземпляров	1
6	РВЭ-В, ID: РВЭ-В_171218 	17.12.2018г. 1 год	30 экземпляров	1
7	РВЭ-Н, ID: РВЭ-Н_171218 	17.12.2018г. 1 год	30 экземпляров	1
8	РВЭ-Ф, ID: РВЭ-Ф_171218 	17.12.2018г. 1 год	30 экземпляров	1
9	РВЭ-К, ID: РВЭ-К_171218 	17.12.2018г. 1 год	30 экземпляров	1

**Примечание.**

Образцы помещены в стандартные микровиалы объемом 2 мл, запечатанные под кримпер, готовые для прямого использования в автоматическом дозаторе жидких проб газового хроматографа.

Каждая виала снабжена QR наклейкой для цифровой идентификации.

Изображения отобранных образцов РВЭ-В, РВЭ-С, РВЭ-Д, РВЭ-1, РВЭ-2, РВЭ-3, РВЭ-Н, РВЭ-Ф и РВЭ-К представлены на Рис. 1.



Рис. 1. Отобранные образцы РВЭ-В, РВЭ-С, РВЭ-Д, РВЭ-1, РВЭ-2, РВЭ-3, РВЭ-Н, РВЭ-Ф и РВЭ-К.

Акт отбора составлен в 2 экземплярах: один экз. для заявителя и второй для испытательной лаборатории.

 С.С.Ветохин

 Н.И.Заяц

 В.В.Егоров

 С.М.Лещев

 С.Н.Сытова

 С.В.Черепица

 Л.Н.Соболенко

исп. Сытова С.Н.  
тел. 2264739

**Описание типа стандартного образца**

**ОПИСАНИЕ ТИПА СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА**

**НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ**

Стандартные образцы (СО) предназначены для калибровки газовых хроматографов при определении количественного содержания летучих компонентов в алкогольных напитках и этанолсодержащих продуктах, метрологического подтверждения пригодности методов выполнения измерений содержания летучих компонентов в алкогольных напитках и этанолсодержащих продуктах.

**РАЗРАБОТЧИКИ**

1. Белорусский государственный университет  
Адрес: 220030, г. Минск, проспект Независимости, 4.
2. НИУ Институт ядерных проблем БГУ  
Адрес: 220030, г. Минск, ул. Бобруйская, 11.
3. Белорусский государственный технологический университет  
Адрес: 220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а.

**ДОКУМЕНТЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ НЕОБХОДИМОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ СО:**

1. СТБ ГОСТ Р 51698-2001 «Вода и спирт из пищевого сырья. Газохроматографический экспресс метод определения содержания токсичных микроорганизмов»;
2. СТБ 1385-2013 «Спирты этиловый, изопропиловый. Технические условия»;
3. СТБ 1952-2009 «Спирт-сиртаки этиловый из пищевого сырья. Технические условия»;
4. СТБ 2139-2011 «Дистилляты кальвадосые. Технические условия»;
5. СТБ ИСО 5725-6-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике»;
6. ГОСТ 33833-2016 «Напитки спиртные. Газохроматографический метод определения объемной доли метилового спирта»;
7. ГОСТ 33408-2015 «Кюветы, дистилляты коньячные, бренди. Определение содержания альдегидов, эфиров и спиртов методом газовой хроматографии»;
8. Государственная фармакопея Республики Беларусь, Т. 2, 2007;
9. Технические условия ВУ 190239501.098-2005. Концентрат головных и промежуточных примесей этилового спирта из пищевого сырья.

**ОПИСАНИЕ**

Материал СО состава летучих компонентов представляет собой бесцветную водно-этанольную смесь, приготовленную из дистиллированной воды и спирта этилового ректифицированного из пищевого сырья с внесенными добавками летучих компонентов. Материал СО расфасован по (1,5±0,2) мл в микролабы вместимостью 2 мл, закрытые прижимными алюминиевыми крышками с телефонными прокладками (см. рис. 1). На обратной стороне каждой микролабы находится уникальный штрих-код, который содержит информацию о времени изготовления, составе, номере партии СО.



Рис. 1. Внешний вид стандартных образцов РВЭ

**КОМПЛЕКТАЦИЯ**

Полный набор СО состоит из 8 жемезиуров РВЭ-А, РВЭ-В, РВЭ-С, РВЭ-Д, РВЭ-1, РВЭ-2, РВЭ-3, РВЭ-мин). Конечный комплект поставки СО формируется исходя из требований заказчика и помещается в пластиковый контейнер, обеспечивающий безопасное хранение и транспортировку (см. рис. 2).



Рис. 2. Пластиковый контейнер со стандартными образцами РВЭ

**ПОРЯДОК ПРИМЕНЕНИЯ**

СО готовы к использованию без предварительной пробоподготовки. Микролабы с материалом стандартного образца помещают в автоматический дозатор жидкостных проб газового хроматографа. Необходимый для применения объем материала СО отбирают из микролабы шприцем автоматического дозатора. После проведения серии газохроматографических измерений в условиях повторяемости, стандартный образец хранимо не подготавливают. Использование стандартных образцов осуществляется в нормальных климатических условиях: при температуре (20±3) °С и относительной влажности не более 80%. Стандартные образцы РВЭ-3, РВЭ-2 и РВЭ-1 являются аналогами импортных стандартных образцов РВ-3, РВ-2 и РВ-1, соответственно, из набора ГСО 8405-2003.

**УСЛОВИЯ ХРАНЕНИЯ**

Стандартные образцы хранят в холодильнике при температуре 4-8 °С. Срок годности материала СО с момента приготовления составляет 6 месяцев.

**ПРИМЕРЫ ХРОМАТОГРАММ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ**

На рис. 3-9 приведены хроматограммы некоторых стандартных образцов РВЭ, полученные на газовом хроматографе «Кристалл 5000», оснащенном пламенно-ионизационным детектором и автоматическим дозатором жидкостных проб.

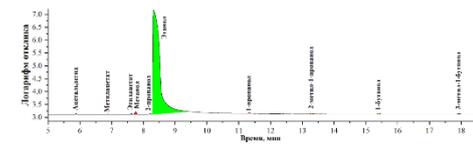


Рис. 3. Хроматограмма образца РВЭ-3.

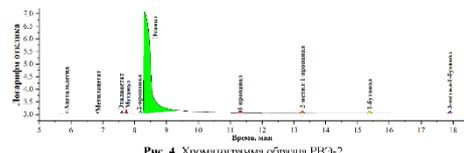


Рис. 4. Хроматограмма образца РВЭ-2.

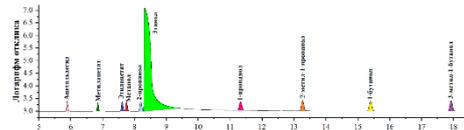


Рис. 5. Хроматограмма образца РВЭ-1.

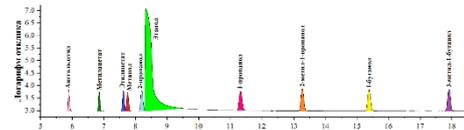


Рис. 6. Хроматограмма образца РВЭ-Д.

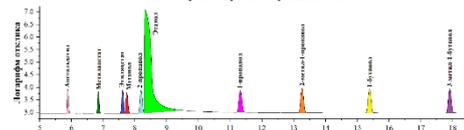


Рис. 7. Хроматограмма образца РВЭ-С.

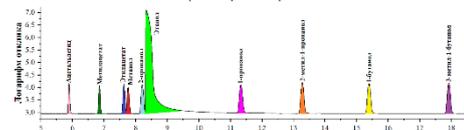


Рис. 8. Хроматограмма образца РВЭ-В.

**СЕРТИФИЦИРОВАННЫЕ ПАРАМЕТРЫ И ИХ ЗНАЧЕНИЯ**

Аттестованная характеристика СО, обозначение единицы измерения	Обозначение единицы физической величины	Интервалы допустимых аттестованных значений			
		РВЭ-Д	РВЭ-С	РВЭ-В	РВЭ-1
Массовая концентрация этусового эфира (метилэтилкетон)	мг/л(АА)	1,00 - 1,40	1,75-2,60	8,7-13,0	40,0-60,0
Массовая концентрация метилового эфира этусовой кислоты (метилэтилкетон)	мг/л	1,00 - 1,40	1,75-2,60	8,7-13,0	40,0-60,0
Массовая концентрация этилового эфира этусовой кислоты (этилэтилкетон)	мг/л(АА)	1,00 - 1,40	1,75-2,60	8,7-13,0	40,0-60,0
Массовая концентрация и объемная доля метилового спирта (метанол)	мг/л(АА) % (АА)	115,0-225,0 0,00130-0,00190	150,0-200,0 0,00130-0,00190	25,0-35,0 0,0012-0,0014	50,0-60,0 0,0013-0,0014
Массовая концентрация изопропилового спирта (2-пропанола)	мг/л(АА)	1,00 - 1,40	1,75-2,60	8,7-13,0	40,0-60,0
Массовая концентрация пропанола спирта (1-пропанола)	мг/л(АА)	1,00 - 1,40	1,75-2,60	8,7-13,0	40,0-60,0
Массовая концентрация изобутилового спирта (2-метил-1-пропанола)	мг/л(АА)	1,00 - 1,40	1,75-2,60	8,7-13,0	40,0-60,0
Массовая концентрация бутанового спирта (1-бутанола)	мг/л(АА)	1,00 - 1,40	1,75-2,60	8,7-13,0	40,0-60,0
Массовая концентрация изометилового спирта (2-метил-1-бутанола)	мг/л(АА)	1,00 - 1,40	1,75-2,60	8,7-13,0	40,0-60,0

Аттестованная характеристика СО, обозначение единицы измерения	Обозначение единицы физической величины	Интервалы допустимых аттестованных значений			
		РВЭ-Д	РВЭ-С	РВЭ-В	РВЭ-1
Массовая концентрация этусового алькилата (метилэтилкетон)	мг/л(АА)	175,0-225,0	225,0-275,0	400,0-600,0	4000-6000
Массовая концентрация метилового эфира этусовой кислоты (метилэтилкетон)	мг/л(АА)	175,0-225,0	225,0-275,0	400,0-600,0	4000-6000
Массовая концентрация этилового эфира этусовой кислоты (этилэтилкетон)	мг/л(АА)	175,0-225,0	225,0-275,0	400,0-600,0	4000-6000
Массовая концентрация и объемная доля метилового спирта (метанол)	мг/л(АА) % (АА)	190,0-230,0 0,0240-0,0320	250,0-290,0 0,0320-0,0370	400,0-600,0 0,0500-0,0750	4000-6000 0,200-0,300
Массовая концентрация изопропилового спирта (2-пропанола)	мг/л(АА)	175,0-225,0	225,0-275,0	400,0-600,0	4000-6000
Массовая концентрация пропанола спирта (1-пропанола)	мг/л(АА)	175,0-225,0	225,0-275,0	400,0-600,0	4000-6000
Массовая концентрация изобутилового спирта (2-метил-1-пропанола)	мг/л(АА)	175,0-225,0	225,0-275,0	400,0-600,0	4000-6000
Массовая концентрация бутанового спирта (1-бутанола)	мг/л(АА)	175,0-225,0	225,0-275,0	400,0-600,0	4000-6000
Массовая концентрация изометилового спирта (2-метил-1-бутанола)	мг/л(АА)	175,0-225,0	225,0-275,0	400,0-600,0	4000-6000

\* в пересчете на безводный спирт (Absolute Alcohol – АА)  
Граница интервала относительной погрешности аттестованных значений стандартных образцов при доверительной вероятности Р=0,95 равна 10% для образца РВЭ-мин; 4,5% для образца РВЭ-3 и 3% для остальных образцов.

**ИЗГОТОВИТЕЛЬ**

НИУ Институт ядерных проблем БГУ  
Адрес: 220030, г. Минск, ул. Бобруйская, 11.

Зав. лабораторией аналитических исследований НИИ ЯП БУ  
тел. 2264739

*Coral* С.Н. Сытова

E-mail: Ethanol.Internal.Standard@gmail.com

**Описание типа стандартного образца ГСО 8405-2003**

<p>Приложение к свидетельству № 3344 об утверждении типа стандартного образца (обязательное)</p> <p style="text-align: right;">Лист № 1 всего листов 2</p>	<p>Приложение к свидетельству № 3344 об утверждении типа стандартного образца (обязательное)</p> <p style="text-align: right;">Лист № 2 всего листов 2</p>		
<p><b>ОПИСАНИЕ ТИПА СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА</b></p>			
<p><b>УТВЕРЖДЕННОГО ТИПА СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ СОСТАВА РАСТВОРОВ ТОКСИЧНЫХ МИКРОПРИМЕСЕЙ В ВОДНО-СПИРТОВОЙ СМЕСИ (КОМПЛЕКТ РВ)</b></p>			
<p><b>ГСО 8405-2003</b></p>			
<p><b>ДОКУМЕНТЫ, устанавливающие требования к метрологическим и техническим характеристикам и выпуску из производства:</b> Техническое задание на разработку стандартных образцов состава растворов токсичных микропримесей в водно-спиртовой смеси (комплект РВ), утвержденное 07.10.2008, с изменением № 1 от 27.06.2013. Периодичность актуализации технической документации на тип стандартного образца: не реже одного раза в пять лет.</p>			
<p><b>ФОРМА ВЫПУСКА:</b> серийное производство периодически повторяющимися партиями.</p>			
<p><b>НОМЕР ЭКЗЕМПЛЯРА (ПАРТИИ), ДАТА ВЫПУСКА:</b> партия № 45, май 2013 г.</p>			
<p><b>НАЗНАЧЕНИЕ:</b> Градуировка газовых хроматографов при определении содержания токсичных микропримесей в водке; поверка газовых хроматографов, контроль точности результатов измерений содержания токсичных микропримесей в водке; аттестация методик измерений.</p>			
<p><b>СФЕРА ПРИМЕНЕНИЯ:</b> - сфера государственного регулирования обеспечения единства измерений: деятельность в области здравоохранения; - область применения: пищевая промышленность.</p>			
<p><b>ДОКУМЕНТЫ, определяющие применение:</b> - на методики (методы) измерений (анализа, испытаний): ГОСТ Р 51698-2000; - другие документы: ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002; РМГ 76-2004; РМГ 61-2010.</p>			
<p><b>ОПИСАНИЕ:</b> Материалом стандартных образцов комплекта РВ является смесь дистиллированной воды и спирта этилового ректифицированного из пищевого сырья по ГОСТ Р 51652-2000 с внесенными добавками токсичных микропримесей. Материал стандартных образцов расфасован по <math>(15,0 \pm 0,5)</math> см<sup>3</sup> в пенициллиновые флаконы вместимостью 20 см<sup>3</sup>, закрытые полиэтиленовыми крышками, которые герметично покрыты парафином. Каждый экземпляр имеет этикетку.</p>			
<p><b>НОРМИРОВАННЫЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ:</b></p>			
<p>Аттестуемая характеристика СО, обозначение единицы физической величины</p>	<p>Интервал допускаемых аттестованных значений СО</p>		
	<p>РВ-1</p>	<p>РВ-2</p>	<p>РВ-3</p>
<p>Массовая концентрация уксусного альдегида (ацетальдегида), мг/дм<sup>3</sup></p>	<p>7,0 - 10,0</p>	<p>3,5 - 5,5</p>	<p>0,70 - 2,80</p>
<p>Массовая концентрация метилового эфира уксусной кислоты (метилацетата), мг/дм<sup>3</sup></p>	<p>8,0 - 10,0</p>	<p>4,0 - 5,0</p>	<p>0,80 - 1,00</p>
<p>Массовая концентрация этилового эфира уксусной кислоты (этилацетата), мг/дм<sup>3</sup></p>	<p>8,5 - 10,0</p>	<p>4,0 - 5,0</p>	<p>0,80 - 1,00</p>
<p>Объемная доля метилового спирта (метанола), %</p>	<p>0,0090 - 0,0150</p>	<p>0,0045 - 0,0100</p>	<p>0,0009 - 0,0030</p>
<p>Массовая концентрация пропилового спирта (1-пропанола), мг/дм<sup>3</sup></p>	<p>7,5 - 8,5</p>	<p>3,5 - 4,5</p>	<p>0,75 - 0,90</p>
<p>Массовая концентрация изопропилового спирта (2-пропанола), мг/дм<sup>3</sup></p>	<p>7,5 - 10,5</p>	<p>3,5 - 6,5</p>	<p>0,75 - 3,5</p>
<p>Массовая концентрация бутилового спирта (1-бутанола), мг/дм<sup>3</sup></p>	<p>7,5 - 8,5</p>	<p>3,5 - 4,5</p>	<p>0,75 - 0,85</p>
<p>Массовая концентрация изобутилового спирта (2-метил-1-пропанола), мг/дм<sup>3</sup></p>	<p>7,5 - 8,5</p>	<p>3,5 - 4,5</p>	<p>0,75 - 0,85</p>
<p>Массовая концентрация изоамилового спирта (3-метил-1-бутанола), мг/дм<sup>3</sup></p>	<p>7,5 - 8,5</p>	<p>3,5 - 4,5</p>	<p>0,75 - 0,85</p>
<p>Допускаемое значение относительной погрешности аттестованных значений стандартных образцов равно 5,0 % при доверительной вероятности 0,95.</p>			
<p><b>СРОК ГОДНОСТИ ЭКЗЕМПЛЯРА:</b> 1 год. После вскрытия первоначальной упаковки экземпляр стандартного образца хранят не более 6 месяцев.</p>			
<p><b>Место и способ нанесения знака утверждения типа на сопроводительные документы стандартного образца:</b> полиграфическим способом в правом верхнем углу первого листа паспорта и в правом верхнем углу этикетки стандартного образца утвержденного типа.</p>			
<p><b>РАЗРАБОТЧИКИ:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Государственное научное учреждение Всероссийский научно-исследовательский институт пищевой биотехнологии Российской академии сельскохозяйственных наук (ГНУ ВНИИПБТ Россельхозакадемии) 111033, Москва, ул. Самокатная, 4-б.</li> <li>- Федеральное государственное унитарное предприятие "Уральский научно-исследовательский институт метрологии" (ФГУП "УНИИМ"). 620000, Екатеринбург, Красноармейская, 4</li> </ul>			
<p><b>ИЗГОТОВИТЕЛЬ:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Государственное научное учреждение Всероссийский научно-исследовательский институт пищевой биотехнологии Российской академии сельскохозяйственных наук (ГНУ ВНИИПБТ Россельхозакадемии) 111033, Москва, ул. Самокатная 4-б.</li> </ul>			

**ГОСТ 30536-2013. Водка и спирт этиловый из пищевого сырья.  
Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных  
микропримесей**

<b>ГОСТ 30536—2013</b>	
<b>М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й   С Т А Н Д А Р Т</b>	
<b>ВОДКА И СПИРТ ЭТИЛОВЫЙ ИЗ ПИЩЕВОГО СЫРЬЯ</b>	
<b>Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей</b>	
Vodka and ethanol from food raw material. Gas-chromatographic express-method for determination of toxic microadmixture content	
Дата введения — 2014—07—01	
<b>1 Область применения</b>	
<p>Настоящий стандарт распространяется на водки и водки особые (далее — водки), этиловый ректификованный спирт из пищевого сырья (далее — спирт) и устанавливает газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей с использованием капиллярных колонок (для определения метилового спирта, компонентов сивушного масла, уксусного альдегида, сложных эфиров), присутствие которых характерно для водки и этилового ректификованного спирта из пищевого сырья.</p> <p>Диапазон измеряемых объемных долей метилового спирта составляет от 0,0001 % до 0,0500 %, массовых концентраций остальных токсичных микропримесей — от 0,5 до 10,0 мг/дм<sup>3</sup>.</p>	

<b>ГОСТ 30536—2013</b>					
Таблица 1					
Определяемое токсичное вещество	Диапазон измеряемых массовых концентраций или объемных долей	Показатель повторяемости (ОСКО* повторяемости), $\sigma_r$ , %	Предел повторяемости $r_p$ , г, % (P = 0,95, n = 2)	Показатель воспроизводимости (ОСКО* воспроизводимости) $\sigma_R$ , $\sigma_R$ , %	Границы относительной погрешности $\pm \delta_r$ , $\pm \delta_R$ , % (P = 0,95)
Сивушное масло: изопропиловый спирт (2-пропанол), мг/дм <sup>3</sup> пропиловый спирт (1-пропанол), мг/дм <sup>3</sup> изобутиловый спирт (2-метил-1-пропанол), мг/дм <sup>3</sup> бутиловый спирт (1-бутанол), мг/дм <sup>3</sup> изоамиловый спирт (3-метил-1-бутанол), мг/дм <sup>3</sup> Сложные эфиры: метиловый эфир уксусной кислоты (мети-лацетат), мг/дм <sup>3</sup> этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат), мг/дм <sup>3</sup> Уксусный альдегид, (ацетальдегид), мг/дм <sup>3</sup>	От 0,5 до 10 включ.	5	15	7	15
Метиловый спирт (метанол), объемная доля, % * 0,001 » 0,01 » * 0,01 » 0,05 »		7 5 4	20 15 10	10 6 5	20 15 10
* ОСКО — относительное среднеквадратическое отклонение.					

**ГОСТ Р 51698-2001. Водка и спирт этиловый из пищевого сырья.  
Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных  
микропримесей**

<b>к СТБ ГОСТ Р 51698-2001 Водка и спирт этиловый. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей (см. Изменение № 1, ИУ ТНПА № 12-2006)</b>						
<b>В каком месте</b>	<b>Должно быть</b>					
<b>Таблица 1</b>	<b>Определяемое токсичное вещество</b>	<b>Диапазон измеряемых массовых концентраций или объемных долей</b>	<b>Показатель повторяемости (ОСКО) повторяемости) <math>\sigma_{\text{п}}, \sigma_{\text{г}}, \%</math></b>	<b>Предел повторяемости <math>r_i, r, \%</math> (<math>P = 0,95,</math> <math>n = 2</math>)</b>	<b>Показатель воспроизводимости (ОСКО) воспроизводимости) <math>\sigma_{\text{в}}, \sigma_{\text{в}}, \%</math></b>	<b>Границы относительной погрешности <math>\pm \delta, \%</math> (<math>P = 0,95</math>)</b>
	<b>Сивушное масло:</b>					
	изопропиловый спирт (2-пропанол), мг/дм <sup>3</sup>	От 0,5 до 10 включ.	5	15	7	15
	пропиловый спирт (1-пропанол), мг/дм <sup>3</sup>	Св. 10 » 1000 »	4	10	5	10
	изобутиловый спирт (2-метил-1-пропанол), мг/дм <sup>3</sup>	От 0,5 до 10 включ.	5	15	7	15
	бутиловый спирт (1-бутанол), мг/дм <sup>3</sup>	Св. 10 » 1000 »	4	10	5	10
	изоамиловый спирт (3-метил-1-бутанол), мг/дм <sup>3</sup>	От 0,5 до 10 включ.	5	15	7	15
	Сложные эфиры, мг/дм <sup>3</sup> :					
	метилловый эфир уксусной кислоты (метилацетат)	От 0,5 до 10 включ.	5	15	7	15
	этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат)	Св. 10 » 1000 »	4	10	5	10
	Уксусный альдегид (ацетальдегид), мг/дм <sup>3</sup>	От 0,5 до 10 включ.	5	15	7	15
	Метилловый спирт (метанол), объемная доля, %	Св. 10 » 1000 »	4	10	5	10
		От 0,0001 » 0,001 включ.	7	20	10	20
		Св. 0,001 » 0,01 »	5	15	6	15
		» 0,01 » 0,1 »	4	10	5	10

\* ОСКО – относительное среднее квадратическое отклонение.

**Паспорт ГСО 8405-2003**

102

**ПАСПОРТ  
ГСО 8405-2003  
Партия № 26**



**1 ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ГСО**

**НАИМЕНОВАНИЕ ГСО :** стандартные образцы состава растворов токсичных микропримесей в водно-спиртовой смеси (комплект РВ).

**ВЫПУСКАЕТСЯ** в соответствии с сертификатом об утверждении типа № 2755

**НАЗНАЧЕНИЕ ГСО:** Градуировка газовых хроматографов при определении содержания токсичных микропримесей в водке; поверка газовых хроматографов, контроль погрешности методик выполнения измерений содержания токсичных микропримесей в водке; аттестация методик выполнения измерений.

**РАЗРАБОТЧИКИ ГСО:** ГНУ ВНИИПБТ Россельхозакадемии, ФГУП "УНИИМ".

**ИЗГОТОВИТЕЛЬ ГСО:** ГНУ ВНИИПБТ Россельхозакадемии.

**2 МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГСО партии №26**

**2.1 Аттестованные значения СО**

Аттестованная характеристика СО	Обозначение единицы физической величины	РВ-1	РВ-2	РВ-3
Массовая концентрация уксусного альдегида (ацетальдегида)	мг/дм <sup>3</sup>	9,0	4,5	1,19
Массовая концентрация метилового эфира уксусной кислоты (метилацетата)	мг/дм <sup>3</sup>	9,2	4,6	0,92
Массовая концентрация этилового эфира уксусной кислоты (этилацетата)	мг/дм <sup>3</sup>	9,0	4,5	0,90
Объемная доля метилового спирта (метанола)	%	0,0122	0,0072	0,0032
Массовая концентрация изопропилового спирта (2-пропанола)	мг/дм <sup>3</sup>	9,0	4,7	1,30
Массовая концентрация пропилового спирта (1-пропанола)	мг/дм <sup>3</sup>	8,0	4,0	0,80
Массовая концентрация изобутилового спирта (2-метил-1-пропанола)	мг/дм <sup>3</sup>	8,0	4,0	0,80
Массовая концентрация бутилового спирта (1-бутанола)	мг/дм <sup>3</sup>	8,1	4,0	0,81
Массовая концентрация изоамилового спирта (3-метил-1-бутанола)	мг/дм <sup>3</sup>	8,1	4,0	0,81

2.2 Относительная погрешность аттестованных значений составляет 2,5 % для РВ-1, 3,0 % для РВ-2 и 4,0 % для РВ-3 при P=0,95.

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

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

**4 ПОРЯДОК ПРИМЕНЕНИЯ.** ГСО применяют в соответствии с ГОСТ Р 51698-2000; ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002; РМГ 61-2003; РМГ 76-2004 и инструкцией по применению.

**5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ.** По степени воздействия на организм этиловый спирт относится к 4 классу опасности по ГОСТ 12.1.007-76. Помещение, в котором проводят работы с ГСО, должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией по ГОСТ 12.4.021-75.

**6 КОМПЛЕКТ ПОСТАВКИ:** комплект ГСО, паспорт ГСО

**7 СВИДЕТЕЛЬСТВО О ПРИЕМКЕ**

Дата выпуска ГСО партии № 26: 14.08.2009 г.

Контролер Т.М. Шелехова Т.М. Шелехова

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

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

**10 ПРИЛОЖЕНИЕ:** Инструкция по применению ГСО.

Директор ГНУ ВНИИПБТ Россельхозакадемии

В.А. Поляков  
В.А. Поляков

**Сертификат стандартного образца LGC 5100 Whisky-Congeners**

**Certificate of measurement**



**Whisky – Congeners**  
Certified Reference Material LGC5100

**Certified Values**

Constituent	Number of laboratories	Certified value <sup>1,2</sup> (g/100 L of alcohol)	Uncertainty <sup>3</sup> (g/100 L of alcohol)	Coverage factor, K
Methanol	12	5.20	0.32	2.01
Propanol	13	57.0	2.4	2.10
2-Methyl propanol	12	58.8	3.1	2.13
2-Methyl butanol	11	21.38	0.70	2.08
3-Methyl butanol	11	58.2	2.1	2.09
Butanol	7	0.48	0.11	2.06

**Notes:**

- The measurands were characterised using the results of an inter-laboratory comparison using different methods. Each data set was obtained in a different laboratory and/or using a different method of measurement.
- The results are traceable to the SI through the physical and chemical standards used by the inter-laboratory study participant laboratories. The certified values are reported to the same number of decimal places as the uncertainties (reported to 2 significant figures).
- The quoted uncertainty is the half-width of the expanded uncertainty interval calculated using a coverage factor (k), which gives a level of confidence of 95 %.

Date of issue: November 2011

Signed: \_\_\_\_\_  
Gill Holcombe (Mrs)  
for the Government Chemist



Material number: LGC5100  
Batch number: 002  
Page 1 of 4

Queens Road, Teddington, Middlesex, TW11 0LY, UK  
Tel: +44 (0)20 8947 7000 • Fax: +44 (0)20 8947 2787 • www.lgcgroup.com

The following figures have not been certified but are provided for information purposes and should be regarded as indicative values only.

**Indicative Values**

Constituent	Number of laboratories	Indicative value
Ethyl acetate <sup>1</sup>	12	23 g/100 L of alcohol
Furfural	4	0.82 g/100 L of alcohol
Apparent alcohol content <sup>2</sup>	13	40.06 % ABV

**Notes:**

- The level of ethyl acetate was determined at the same time as the other analytes in February 2011. However, the concentration measured in the previous batch decreased by as much as 25 % over 10 years, so analysts can expect to measure a lower concentration than the indicative value quoted above.
- The alcohol content of the sample is the median of medians of the alcohol content determined by the participant laboratories.

**Material Preparation**

Approximately 20 litres of whisky was obtained from a commercial source. The whisky was mixed by shaking and sub-divided into nominally 10 mL aliquots in amber glass vials with fluoroc stoppers and crimp caps.

**Homogeneity**

The material was tested for homogeneity at LGC by analysing randomly selected samples; congener determinations were carried out by gas chromatography (GC) and apparent alcohol content was measured using a PAAK density meter. A contribution was calculated to allow for possible inhomogeneity and added to the combined uncertainty.

**Characterisation**

The material was characterised by means of an inter-laboratory exercise in which each participating laboratory was asked to carry out 5 replicate measurements on the material supplied using suitable methods with which they were familiar. The material was characterised using gas chromatography with flame ionisation detection, and one laboratory used high performance liquid chromatography for one analyte.

The data from the inter-laboratory study were processed using a robust statistical approach, after screening laboratories based on their performance in analysing a separate QC sample. The certified value for each analyte was assigned as the robust estimate of location of the accepted laboratory data. Uncertainties were based on the robust estimate of dispersion, taking into account the number of laboratories and corrected for the efficiency of the estimator, and combined with the uncertainties related to homogeneity and stability.

**Stability**

Previous experience suggests that the certified measurands in this material are stable over the anticipated lifetime, however LGC5100 Batch 002 will be subjected to routine stability testing under LGC's 'reference material stability testing' program. Purchasers will be informed of any changes that affect the certified values.

Material number: LGC5100  
Batch number: 002  
Page 2 of 4

Unit Number: \_\_\_\_\_ Date of Shipment: \_\_\_\_\_

**Legal Notice**

The values quoted in this certificate are the best estimate of the true values within the stated uncertainties and based on the techniques described herein. No warranty or representation, express or implied, is made that the use of the product or any information, material, apparatus, method or process which is the subject of or referred to in this certificate does not infringe any third party rights. Further, save to the extent: (a) prohibited by law; or (b) caused by a party's negligence; no party shall be liable for the use made of the product, any information, material, apparatus, method or process which is the subject of or referred to in this certificate. In no event shall the liability of any party exceed whichever is the lower of: (i) the value of the product; or (ii) £500,000; and any liability for loss of profit, loss of business or revenue, loss of anticipated savings, depletion of goodwill, any third-party claims or any indirect or consequential loss or damage in connection herewith is expressly excluded.

Production of this reference material and certificate was funded by the UK National Measurement System.

*This document may not be published except in full, unless permission for the publication of an approved extract has been obtained in writing from LGC Limited. It does not of itself inure to the subject of measurement any attributes beyond those shown by the data contained herein.*

Material number: LGC5100  
Batch number: 002  
Page 4 of 4

**Intended Use**

This material is intended for use in the development, validation or quality control of analytical methods for the determination of congeners in spirit samples. Information on how to compare an analytical result with the certified value can be found in ERM Application Note 1: [www.erm-crm.org](http://www.erm-crm.org)

**Instructions for Use**

Before use the material should be thoroughly mixed by inversion, and allowed to equilibrate to a temperature of (20 ± 5) °C. Use immediately on opening. **Open vials must not be stored for re-use.** Homogeneity was assessed using a sample of 2.5 mL, but since the material is a liquid thorough mixing should ensure homogeneity at lower sample sizes.

**Storage Conditions and Shelf Life**

The certified reference material should be stored in the original container at ambient temperature (20 ± 5) °C. If stored under the appropriate conditions, the certified values of this material will remain valid for 12 months from the date of shipment.

**Participants in the Inter-laboratory Exercise**

The following laboratories took part in the inter-laboratory study for this material.

AMEC	Canada
Angostura	Trinidad
Birmingham City Laboratories	UK
Canada Border Services Agency	Canada
Chivas Brothers	UK
City of Edinburgh Council	UK
Diageo	UK
Edrington Group	UK
E&J Gallo Winery	USA
Ginebra San Miguel	Philippines
Kent Scientific Services	UK
North British Distillery	UK
Pernod Ricard	France
Scotch Whisky Research Institute	UK
West Yorkshire Analytical Services	UK
Whyte & MacKay	UK

Material number: LGC5100  
Batch number: 002  
Page 3 of 4

**Instructions for Use**

Before use the material should be thoroughly mixed by inversion, and allowed to equilibrate to a temperature of (20 ± 5) °C. Use immediately on opening. **Open vials must not be stored for re-use.** Homogeneity was assessed using a sample of 2.5 mL, but since the material is a liquid thorough mixing should ensure homogeneity at lower sample sizes.



**Решение Евразийской патентной организации**

EA110/2017

**ЕВРАЗИЙСКАЯ ПАТЕНТНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ (ЕАПО)**  
Eurasian Patent Organization

**ЕВРАЗИЙСКОЕ ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО (ЕАПВ)**  
Eurasian Patent Office

М. Черкасский пер., 2, Москва, 109012, Россия  
M. Cherkasskiy per. 2, Moscow, 109012, Russia

Факс (Fax): +7(495) 621-2423. E-mail: info@eapo.org

На № 70/ЕАПО от 16/07/2018  
Номер заявки: 201800397/26

ОДО "Лекспатент"  
а/я 418, г. Минск, 220131, Республика Беларусь

Дата отправки 27 СЕН 2018

г-же Г.В. Вашук

**УВЕДОМЛЕНИЕ**  
о положительном результате формальной экспертизы

1. Настоящим ЕАПВ уведомляет заявителя о том, что формальная экспертиза по евразийской заявке №201800397 завершена.

Формальная экспертиза проведена в отношении изобретения (изобретений) указанного (указанных) в 1-5 пункте (пунктах) формулы изобретения, представленной заявителем для рассмотрения в ЕАПВ  и дополнительных материалов, представленных в ходе проведения формальной экспертизы.

*В соответствии с правилами 49(2) и (3) Патентной инструкции к Евразийской патентной конвенции (далее - Инструкция) заявитель, по его желанию, вправе дополнить, уточнить или исправить материалы этой евразийской заявки до завершения технической подготовки публикации евразийского патента при условии уплаты установленной дополнительной пошлины и размера, определенном в пункте 6(2) Положения о пошлинах Евразийской патентной организации (далее ЕАПВ). Что касается описания и формулы изобретения, черновой, если они содержатся в материалах заявки, то допускается их дополнение, уточнение или исправление до даты вынесения по этой евразийской заявке решения об отмене и выдате евразийского патента или решения о его выдате. При этом включение в формулу изобретения дополнительных пунктов формулы изобретения должно сопровождаться подачу с уплатой установленной выше пошлины, уплатой установленной дополнительной пошлины за каждый зависимый или независимый пункт, включенный в формулу изобретения в размере, определенном в пункте 6(5) Положения о пошлинах ЕАПВ.*

В случае если заявитель не воспользуется процедурой, предусмотренной правилами 49(2) и (3) Инструкции, экспертиза заявки по существу будет проведена в отношении материалов евразийской заявки, по которым была проведена формальная экспертиза.

2.  Изобретение, заявленное в \_\_\_\_\_ пункте (пунктах) формулы относится к неохраняемым объектам, указанным в пункте 3(3) и (4) Инструкции, в связи с чем оно является изъятым заявителем из формулы изобретения.

3.  В ходе проведения формальной экспертизы осуществлена проверка порядка испрашивания приоритета, предусмотренного правилом 36 Инструкции. Правильность испрашивания приоритета изобретения согласно правилу 6 Инструкции будет установлена при проведении экспертизы евразийской заявки по существу.

4.  В связи с тем, что пошлина за подачу евразийской заявки уплачена в размере, превышающем установленный на \_\_\_\_\_, эта сумма может быть возвращена, либо зачтена в счет уплаты других пошлин.

5.  Ходатайство заявителя о проведении экспертизы заявки по существу поступило в ЕАПВ 27/07/2018. Результаты рассмотрения этого ходатайства будут сообщены заявителю дополнительно.

6.  Ответ о патентном поиске по этой евразийской заявке будет направлен заявителю после проведения патентного поиска. Дата публикации этого ответа будет сообщена заявителю дополнительно.

*В соответствии со статьей 15(4) Евразийской патентной конвенции евразийская заявка публикуется ЕАПВ вместе с отчетом о патентном поиске незамедлительно по окончании рассмотрения заявки с даты ее подачи или, если испрашен приоритет, с даты приоритета. При отсутствии отчета о поиске на дату завершения технической подготовки к публикации евразийской заявки его публикация производится отдельно, незамедлительно по получении отчета о поиске.*

(По сведениям экспертизы смотри на обороте)

Главный эксперт  
Отдела формальной экспертизы

А.И. Марукян  
Телефон: +7(495)411-61-50\*212  
(137)

LEXPATENT № 3525  
12 ОКТ 2018  
RECEIVED

Простое письмо

EA130/2017

**ЕВРАЗИЙСКАЯ ПАТЕНТНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ (ЕАПО)**  
Eurasian Patent Organization

**ЕВРАЗИЙСКОЕ ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО (ЕАПВ)**  
Eurasian Patent Office

М. Черкасский пер., 2, Москва, 109012, Россия  
M. Cherkasskiy per. 2, Moscow, 109012, Russia

Факс (Fax): +7(495) 621-2423. E-mail: info@eapo.org

На № 70/ЕАПО от 16/07/2018  
Номер заявки: 201800397/26

ОДО "Лекспатент"  
а/я 418, г. Минск, 220131, Республика Беларусь

Дата отправки 27 СЕН 2018

г-же Г.В. Вашук

**УВЕДОМЛЕНИЕ**  
о положительном результате рассмотрения ходатайства о проведении экспертизы евразийской заявки по существу

1. Ходатайство заявителя о проведении экспертизы евразийской заявки по существу, по заявке №201800397 рассмотрено.

2.  Согласно ходатайству заявителя, упомянутому в пункте 1 настоящего уведомления, экспертиза по существу этой евразийской заявки проводится в отношении:

всей формулы изобретения;  
 \_\_\_\_\_ независимого (независимых) пункта (пунктов) формулы изобретения.

3.  В связи с тем, что пошлина за экспертизу евразийской заявки на группу изобретений не соответствует размеру, установленному в пункте 4(1) Положения о пошлинах Евразийской патентной организации, и заявитель в ответ на уведомление ЕАПВ от \_\_\_\_\_ г. не сделал выбор того изобретения, в отношении которого, по его мнению, следует проводить экспертизу заявки по существу, экспертиза проводится в отношении независимого пункта формулы изобретения, указанного первым в формуле изобретения и связанных с ним зависимых пунктах.

4.  В связи с тем, что пошлина за проведение экспертизы по существу уплачена в размере, превышающем установленный на \_\_\_\_\_, эта сумма может быть возвращена, либо зачтена в счет уплаты других пошлин.

Дата отправки настоящего уведомления считается датой начала проведения экспертизы евразийской заявки по существу.

ПОЯСНЕНИЯ ЭКСПЕРТИЗЫ

Главный эксперт  
Отдела формальной экспертизы

А.И. Марукян  
Телефон: +7(495)411-61-50\*212  
(137)

LEXPATENT № 3526  
12 ОКТ 2018  
RECEIVED

Простое письмо

**План межлабораторных испытаний**

«Утверждаю»  
Проректор по научной работе БГУ  
В.Г. Сафонов  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2018г.



«Утверждаю»  
Проректор по научной работе БГТУ  
О.Б. Дормешкин  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2018г.



«Утверждаю»  
Директор НИИ ЯП БГУ  
С.А. Максименко  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2018г.



**ПЛАН**  
**межлабораторных испытаний**  
**для определения эффективности и показателей точности**  
**метода выполнения измерений**  
**«Продукция спиртосодержащая. Определение летучих компонентов**  
**методом газовой хроматографии»**

Разработчики:

Лаборатория аналитических исследований НИИ ЯП БГУ

Кафедра аналитической химии химического факультета БГУ

Кафедра физико-химических методов сертификации продукции БГТУ

**Методика выполнения измерений**

«Утверждаю»  
Проректор по научной работе БГУ  
В.Г. Сафонов  
«    »    2018г.



«Утверждаю»  
Проректор по научной работе БГТУ  
О.Б. Дормешкин  
«    »    2018г.



«Утверждаю»  
Директор НИИ ЯП БГУ  
С.А. Максименко  
«    »    2018г.



«ПРОДУКЦИЯ СПИРТСОДЕРЖАЩАЯ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕТАЧИХ  
КОМПОНЕНТОВ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ»

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Разработчики:

Лаборатория аналитических  
исследований НИИ ЯП БГУ

Кафедра аналитической химии  
химического факультета БГУ

Кафедра физико-химических методов  
сертификации продукции БГТУ

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

1.1 Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором, пределом детектирования не более  $2 \cdot 10^{-12}$  г С/с; диапазон измерений от 0% до 100 %, ОСКО Н, S, t < 6 %, например, «Хроматэк-Кристалл 5000.1».

1.2 Дозатор автоматический жидкостный.

1.3 Микрошприц вместимостью 1 мкл, 5 мкл или 10 мкл.

1.4 Колба Кн 1-100-14/23 ТС по ГОСТ 25336-82.

1.4.1 Колба Кн 1-1000-14/23 ТС по ГОСТ 25336-82.

1.5 Дозаторы с переменным объемом дозирования:

1.5.1 20–200 мкл с шагом 1 мкл и допускаемой погрешностью не более  $\pm 3$ .

1.5.2 100–1000 мкл с шагом 5 мкл и допускаемой погрешностью не более  $\pm 1,5$  %.

1.5.3 1000–5000 мкл с шагом 50 мкл и допускаемой погрешностью не более  $\pm 1,0$  %.

1.6 Весы аналитические электронные AR 2140 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.

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

1.8 Микровиалы вместимостью 2 мл с завинчивающимися крышками и тефлонированной уплотнительной мембраной, используемые в автоматических жидкостных дозаторах.

1.9 Капиллярная колонка с полярной фазой, например, Rt-WAX фирмы Restek длиной 60 м, внутренним диаметром 0,53 мм, толщиной пленки полярной фазы 1,0 мкм.

1.10 Слянка для хранения градуировочной смеси с пробкой, обеспечивающей герметичность.

1.11 Цилиндр 1-100-2 по ГОСТ 1770-74.

1.12 Ацетальдегид, массовая доля основного вещества не менее 99,5 %.

1.13 Метилацетат, массовая доля основного вещества не менее 99,5 %.

1.14 Этилацетат, массовая доля основного вещества не менее 99,5 %.

1.15 Метанол, массовая доля основного вещества не менее 99,5 %.

1.16 Спирт изопропиловый, массовая доля основного вещества не менее 99,5 %.

1.17 Спирт пропиловый, массовая доля основного вещества не менее 99,5 %.

1.18 Спирт изобутиловый, массовая доля основного вещества не менее 99,5 %.

1.19 Спирт бутиловый, массовая доля основного вещества не менее 99,5 %.

1.20 Спирт изоамиловый, массовая доля основного вещества не менее 99,5 %.

Примечание: Неопределенность массовой доли основного вещества не должна быть не более 0,5 %.

1.21 Этиловый ректификованный спирт из пищевого сырья с минимальным количеством летучих компонентов по СТБ 1334-2003, например, этиловый ректификованный спирт «Крышталль супер-люкс».

1.22 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

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

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

1.25 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.

1.26 Пленка для герметичной укупорки флаконов, пробирок парафильм (Parafilm M).

1.27 Ареометр АСП-1 по ГОСТ 18481-81.

Допускается использование других средств измерений, вспомогательных устройств, реактивов и материалов обеспечивающих необходимую точность измерения.

Средства измерений должны быть поверены и исправны; должны иметь клеймо или отметку в формуляре или паспорте о поверке.

Допускается использование реактивов с квалификацией не ниже, чем у указанных, в том числе импортных. Реактивы должны быть с действительным сроком годности.

**Свидетельство о регистрации компьютерной программы №1089**

**РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ**



**СВИДЕТЕЛЬСТВО**  
**О РЕГИСТРАЦИИ КОМПЬЮТЕРНОЙ ПРОГРАММЫ**  
**№ 1089**

Наименование компьютерной программы:  
**Калькулятор характеристик стандартных образцов летучих компонентов в этанолсодержащей матрице**

Правообладатель компьютерной программы:  
**Научно-исследовательское учреждение «Институт ядерных проблем «Белорусского государственного университета»**

Год создания компьютерной программы:  
**2018**

Автор (авторы) компьютерной программы:  
**Черепица Сергей Вячеславович**  
**Сыгова Светлана Николаевна**  
**Корбан Антон Леонидович**  
**Соболенко Лидия Николаевна**

Дата подачи заявки: **30.08.2018**

Дата внесения записи в  
Реестр зарегистрированных  
компьютерных программ: **06.09.2018**

Генеральный директор  
Национального центра  
интеллектуальной собственности **П.Н.Бровкин**



Настоящее свидетельство выдано на основании сведений и материалов, представленных в составе заявки на оказание услуг по регистрации компьютерной программы и депонированных в Национальном центре интеллектуальной собственности

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**Диплом лауреата XXV Республиканского конкурса научных работ студентов**

