

СОГЛАСОВАНО

Начальник Главного управления
науки БГУ

О.Н.Янковский

« ___ » _____ 2023

УТВЕРЖДАЮ

Директор БелГИМ

А.В. Казачок

« ___ » _____ 2023

СОГЛАСОВАНО

Директор НИИ ЯП БГУ

С.А. Максименко

2023



СОГЛАСОВАНО

Проректор по научной работе БГТУ

С.В. Шетько

« ___ » _____ 2023

Система обеспечения единства измерений Республики Беларусь
МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ МЕТИЛОВОГО СПИРТА В ПРОДУКЦИИ
СПИРТСОДЕРЖАЩЕЙ

Методика измерений методом газовой хроматографии
МИ 001-2023



Разработчики:

Заведующий кафедрой аналитической
химии БГУ

М.Ф.Заяц

« ___ » _____ 2023

Заведующий лабораторией
аналитических исследований
НИИ ЯП БГУ

С.Н.Сытова

« ___ » _____ 2023

Профессор кафедры
физико-химических методов
сертификации продукции БГТУ

С.С.Ветохин

« ___ » _____ 2023

Минск, 2023

Содержание

Вводная часть	4
1 Рабочие характеристики, включая показатели точности измерений, методики измерений.....	4
2 Нормативные ссылки.....	5
3 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам, реактивам	7
3.1 Средства измерений.....	7
3.2 Вспомогательные устройства и лабораторная посуда	8
3.3 Материалы и реактивы	9
4 Метод измерений.....	9
5 Требования безопасности, охраны окружающей среды	9
6 Требования к квалификации персонала, выполняющего измерения	10
7 Требования к условиям измерений	10
8 Подготовка к выполнению измерений.....	10
8.1 Подготовка средств измерений и вспомогательных устройств	10
8.2 Приготовление градуировочных растворов.....	12
8.2.1 Приготовление исходного водно-этанольного раствора	12
8.2.2 Приготовление градуировочного раствора метилового спирта с массовой концентрацией 4000-4500 мг/л безводного спирта (градуировочный раствор «А»).....	12
8.2.3 Приготовление градуировочных растворов метилового спирта с массовыми концентрациями 2000; 800; 400; 80; 40; 8 мг/л безводного спирта (градуировочные растворы «В», «С», «D», «Е», «F», «G»)	13
8.3 Установление градуировочной характеристики.....	14
8.4 Проверка линейности отклика детектора.....	15
8.5 Отбор и подготовка проб к измерениям.....	15
9 Порядок выполнения измерений.....	16
10 Порядок обработки результатов измерений.....	16
11 Форма представления результатов измерений.....	17
12 Контроль точности результатов измерений	18
12.1 Проверка приемлемости результатов измерений	18

12.2 Контроль правильности результатов измерений.....	20
13 Контроль стабильности результатов измерений.....	21
Библиография	22
Приложение А (справочное) Схема перегонного аппарата.....	23
Приложение Б (обязательное) Установление массовой концентрации метилового спирта в исходном водно-этанольном растворе	24

Вводная часть

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации метилового спирта в диапазоне от 8,0 до 4000 мг/л безводного этилового спирта (далее – безводного спирта) в продукции спиртосодержащей (далее – образцах) методом газовой хроматографии. Перечень продукции спиртосодержащей представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Перечень продукции спиртосодержащей по ТР ЕАЭС 047/2018

Вид продукции	Категория
Спиртные напитки	Водки
	Ликероводочные изделия (аперитив, коктейль, бальзам, ликер (крепкий, десертный, эмульсионный, яичный, крем), наливка, настойка (горькая, полусладкая, сладкая, напиток десертный))
	Джин
	Виски
	Ром
	Текила
	Саке
	Спиртной напиток из зернового сырья
Винодельческая продукция	Бренди
	Виноградная водка (граппа)
	Фруктовая водка
	Крепкий напиток из дистиллята (яблочного, винного)
Дистилляты	-
Этиловый спирт	-

Методика измерений предназначена для применения специалистами научно-исследовательских, производственных и других лабораторий при осуществлении государственного санитарного надзора, мониторинга в области санитарно-гигиенической оценки товаров народного потребления.

Настоящая методика измерений разработана в соответствии с [1], [2], [3], ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008, СТБ ISO 5725-2, СТБ ИСО 5725-3, СТБ ISO 5725-4, СТБ ИСО 5725-6 в целях применения и исполнения требований ТР ЕАЭС 047/2018.

1 Рабочие характеристики, включая показатели точности измерений, методики измерений

Данные о показателях точности измерений были получены из внутрилабораторного эксперимента, организованного и подвергнутого анализу в соответствии с СТБ ИСО 5725-3 в 2021 году в лаборатории аналитических исследований НИИ ЯП БГУ. Экспериментальные данные были получены в условиях повторяемости и промежуточной прецизионности с изменяющимися факторами: «персонал, выполняющий измерения», и «время».

Выбросов в совокупности экспериментальных данных обнаружено не было.

Для проведения экспериментальных данных по оцениванию показателей точности измерений использовались рабочие образцы.

Полученное в результате эксперимента значение лабораторного смещения признано незначимым для всех видов продукции и всех диапазонов.

Диапазоны измерений массовой концентрации метилового спирта в продукции спиртосодержащей, показатели точности и относительной расширенной неопределенности методики измерений в заданных диапазонах измерений приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Диапазоны измерений массовой концентрации метилового спирта в продукции спиртосодержащей, значения стандартного отклонения повторяемости, предела повторяемости, промежуточной прецизионности, предела промежуточной прецизионности, относительной расширенной неопределенности методики измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$ согласно [4]

Диапазон измерений массовой концентрации метилового спирта	Стандартное отклонение повторяемости σ_r , %	Предел повторяемости r , %	Стандартное отклонение промежуточной прецизионности $\sigma_{I(To)}$, %	Предел промежуточной прецизионности $r_{I(To)}$, %	Относительная расширенная неопределенность при $k = 2$ $U(C)$, %
От 8,0 до 40,0 мг/л безводного спирта включ.	2,6	7,4	3,4	9,6	7,4
Св. 40,0 до 4000 мг/л безводного спирта включ.	1,8	5,0	2,5	7,0	5,2

2 Нормативные ссылки

В настоящей методике измерений использованы ссылки на следующие технические нормативные правовые акты в области технического нормирования и стандартизации (далее – ТНПА):

ТР ЕАЭС 047/2018 О безопасности алкогольной продукции;

СТБ ISO 5725-2-2022 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений;

СТБ ИСО 5725-3-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений;

СТБ ISO 5725-4-2022 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений;

СТБ ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике;

СТБ 1334-2003 Спирт этиловый ректифицированный из пищевого сырья. Технические условия;

СТБ 1384-2010 Продукты винодельческой промышленности. Правила приемки и методы отбора проб;

СТБ 2500-2017 Изделия ликеро-водочные. Общие технические условия;

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

ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны;

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

ГОСТ 12.1.030-81 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Защитное заземление, зануление;

ГОСТ 12.4.021-75 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования;

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

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия;

ГОСТ 3022-80 Водород технический. Технические условия;

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

ГОСТ 5363-93 Водка. Правила приемки и методы анализа;

ГОСТ 5964-93 Спирт этиловый. Правила приемки и методы анализа;

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия;

ГОСТ 6995-77 Реактивы. Метанол-яд. Технические условия;

ГОСТ 9293-74 (ИСО 2435-73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия;

ГОСТ 14919-83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия;

ГОСТ ISO/IEC 17025-2019 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий;

ГОСТ 17433-80 Промышленная чистота. Сжатый воздух. Классы загрязненности;

ГОСТ 22524-77 Пикнометры стеклянные. Технические условия;

ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры;

ГОСТ 26678-85 Холодильники и морозильники бытовые электрические компрессионные параметрического ряда. Общие технические условия;

ГОСТ 28498-90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний;

ГОСТ 29224-91 Посуда лабораторная стеклянная. Термометры жидкостные стеклянные лабораторные. Принципы устройства, конструирования и применения;

ГОСТ 31730-2012 Продукция винодельческая. Правила приемки и методы отбора проб;

ГОСТ 32035-2013 Водки и водки особые. Правила приемки и методы анализа;

ГОСТ 32095-2013 Продукция алкогольная и сырье для ее производства. Метод определения объемной доли этилового спирта;

ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008 Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения.

Примечание – При пользовании настоящей методикой измерений целесообразно проверить действие ссылочных ТНПА на официальном сайте Национального фонда ТНПА в глобальной компьютерной сети Интернет.

Если ссылочные ТНПА заменены (изменены), то при пользовании настоящей методикой измерений следует руководствоваться действующими взамен ТНПА. Если ссылочные ТНПА отменены без замены, то положение, в котором дана ссылка на них, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам, реактивам

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы:

3.1 Средства измерений

Газовый хроматограф Хроматэк-Кристалл 5000.1 с пламенно-ионизационным детектором (предел детектирования по углероду не более $2 \cdot 10^{-12}$ г/с; диапазон измерений от 0 % до 100 %, с погрешностью ОСКО выходного сигнала по площадям пиков < 2 %), с программным обеспечением UniChrom, версия 5.1.9.252

ЗАО СКБ
Хроматэк, Россия

Весы лабораторные специального класса точности с пределом измерений 200 г и пределами допускаемой абсолютной погрешности однократного взвешивания не более $\pm 0,0005$ г

ГОСТ OIML R 76-1

Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2; цена деления – 1 °С, пределы измерения от 0 °С до 55 °С

ГОСТ 29224

Могут быть использованы другие средства измерений, обеспечивающие выполнение измерений с требуемой точностью согласно разделу 1. Все средства измерений должны иметь действующие клейма и/или свидетельства о поверке или калибровке.

3.2 Вспомогательные устройства и лабораторная посуда

Колонка хроматографическая ZB-WAX «Zebron», США 7КК-G007-22, длина 60 м, внутренний диаметр 0,53 мм, толщина фазы 1 мкм	
Дозатор автоматический жидкостный ДАЖ-2М	ЗАО СКБ Хроматэк (Россия) [5]
Микрошприц SGE-Chromatec-02-10 мкл с допускаемой относительной погрешностью номинального значения максимального дозируемого объема не более $\pm 5,0\%$	
Газ-носитель – азот о.ч. Допускается использовать генераторы азота, обеспечивающий получение азота с физико-химическими показателями не хуже о.ч. по ГОСТ 9293	ГОСТ 9293
Водород технический марки А. Допускается использовать генераторы водорода, обеспечивающий получение водорода с физико-химическими показателями не хуже водорода марки А по ГОСТ 3022	ГОСТ 3022
Воздух сжатый. Допускается использовать воздушный компрессор любого типа, обеспечивающий необходимое давление и чистоту воздуха в соответствии с инструкцией по эксплуатации газового хроматографа	ГОСТ 17433
Колбы мерные 2–100–2	ГОСТ 1770
Цилиндр мерный 1–500–2	ГОСТ 1770
Пикнометр ПЖ-2-50 (КШ 10/19)	ГОСТ 22524
Виалы вместимостью 2 мл под обжимную крышку с септой PTFE	«Agilent Technologies», США
Холодильник бытовой	ГОСТ 26678
Перегонный аппарат, состоящий из Дефлегматора 500-19/26-29/32	ГОСТ 25336
Колбы К-1-500-29/32	ГОСТ 25336
Колбы КН-1-250-29/32	ГОСТ 25336
Колбы мерной 1-100-2	ГОСТ 1770
Насадки ГФ 6.451.253 (спирт)	ГОСТ 25336
Перехода П-1-2-19/26-29/32	ГОСТ 25336
Холодильника ХШ-1-400-14/23 ГФ 5.883.372	ГОСТ 25336
Источника тепла – плитка электрическая	ГОСТ 14919
Схема перегонного аппарата приведена на рисунке А.1	в

Приложение А.

Допускается применять перегонный аппарат иной конструкции, если выполняются следующие условия: пять раз последовательно перегоняют водно-спиртовую смесь, содержащую этиловый спирт с объемной долей 10 %. После пятой перегонки объемная доля этилового спирта в дистилляте должна

составлять не менее 9,9 %. Потеря спирта после разовой перегонки не должна превышать 0,02 % об.

Могут быть использованы другие вспомогательные устройства, обеспечивающие выполнение измерений с требуемой точностью согласно разделу 1.

3.3 Материалы и реактивы

Метиловый спирт аналитический стандарт «Supelco», США с массовой долей основного вещества не менее 99,99 % согласно сертификату анализа

Этиловый спирт ректифицированный из пищевого сырья с массовой концентрацией метилового спирта не выше 8,00 мг/л безводного спирта СТБ 1334

Вода дистиллированная ГОСТ 6709

Могут быть использованы другие реактивы и материалы, обеспечивающие выполнение измерений с требуемой точностью согласно разделу 1.

4 Метод измерений

Измерения массовой концентрации метилового спирта в водно-этанольных растворах и спиртосодержащей продукции выполняют методом газовой хроматографии.

Принцип метода определения метилового спирта в водно-этанольных растворах и спиртосодержащей продукции основан на количественном анализе методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием: идентификации метилового спирта по времени удерживания и количественном определении методом внутреннего стандарта.

5 Требования безопасности, охраны окружающей среды

При выполнении измерений массовых концентраций метилового спирта в спиртосодержащей продукции соблюдают следующие требования:

1) Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.004, оборудовано общей приточно-вытяжной вентиляцией в соответствии с ГОСТ 12.4.021 и водопроводом.

2) При выполнении измерений необходимо соблюдать требования безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования электробезопасности по ГОСТ 12.1.030, а также требования, изложенные в эксплуатационной документации на используемые средства измерений и вспомогательное оборудование.

3) Содержание вредных веществ в воздухе помещения лаборатории не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005, по [6], [7].

4) Параметры микроклимата на рабочих местах должны соответствовать требованиям [8], [9].

6 Требования к квалификации персонала, выполняющего измерения

К выполнению измерений и (или) обработке результатов измерений допускают лиц в соответствии с требованиями, предъявляемыми к персоналу ГОСТ ISO/IEC 17025, достигших 18 лет, имеющих высшее или среднее специальное образование, изучивших настоящую методику измерений и требования безопасности (раздел 5).

7 Требования к условиям измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие требования.

При приготовлении растворов, подготовке проб и выполнении измерений соблюдают следующие условия окружающей среды:

- температура окружающего воздуха от 15 °С до 25 °С;
- атмосферное давление от 80,0 кПа до 106,0 кПа (от 600 мм рт. ст. до 800 мм рт. ст.);
- относительная влажность воздуха не более 80 % при температуре 20 °С.

Результаты контроля параметров окружающей среды регистрируют по форме, установленной документами системы менеджмента качества лаборатории.

8 Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы: подготовка средств измерений и вспомогательных устройств, приготовление градуировочных растворов, установление градуировочной характеристики, отбор и подготовка проб к измерениям.

8.1 Подготовка средств измерений и вспомогательных устройств

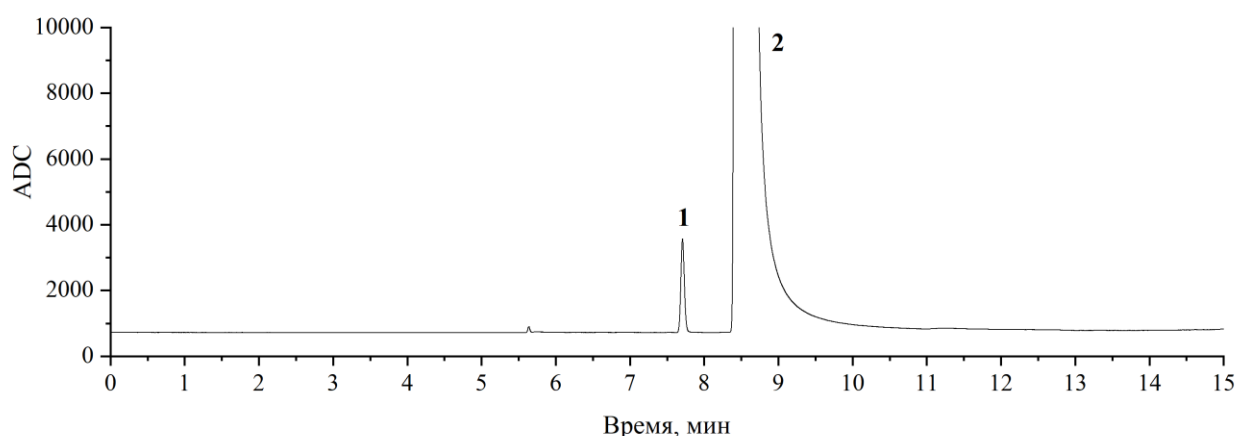
Подготовку газового хроматографа проводят в соответствии с эксплуатационными документами. Устанавливают рабочие режимы термостата колонки, детектора, устанавливают давление газа-носителя.

Условия хроматографирования подбираются в зависимости от вида применяемого газового хроматографа и хроматографической колонки.

При использовании газового хроматографа Хроматэк-Кристалл 5000.1 (Россия) и колонки ZB-WAX 7КК-G007-22 (США) устанавливают условия хроматографирования:

- детектор – пламенно-ионизационный;
- температура испарителя (инжектора), °С 230;
- температура детектора, °С 280;
- температура термостата колонок, первая изотерма, °С 70;
- длительность первой изотермы, мин 11;
- скорость программирования температуры, °С/мин 10;
- температура термостата колонок, вторая изотерма, °С 190;
- длительность второй изотермы, мин 2,5;
- давление газа-носителя на входе в колонку, кПа 26;
- коэффициент деления потока 1:12;
- объемный расход воздуха, мл/мин 200;
- объемный расход водорода, мл/мин 20;
- объемный расход поддерживающего газа (make-up), мл/мин 20;
- объем пробы, мкл 1,0.
- ориентировочное время удерживания метилового спирта – (7,6 ± 0,5) мин.

Пример хроматограммы представлен на рисунке 1.



1 – метанол; 2 – этанол

Рисунок 1 – Типовая хроматограмма

В зависимости от применяемого газового хроматографа и хроматографической колонки и для улучшения разделения пика метилового спирта от посторонних примесей допускается изменение температуры термостата колонки, скорости подвижной фазы, объема вводимой пробы и других параметров хроматографического разделения. Объем вводимой пробы зависит от чувствительности детектора.

Проводят стабилизацию работы хроматографа в режиме хроматографирования в течение 30–40 мин. Контролируют шум и дрейф нулевой линии на соответствие эксплуатационным документам прибора. Если результаты измерений не соответствуют значениям, указанным в эксплуатационных документах прибора, необходимо выявить и устранить причины.

Подготовку других средств измерений и вспомогательных устройств к работе, их включение и выведение на рабочий режим осуществляют в соответствии с эксплуатационной документацией.

8.2 Приготовление градуировочных растворов

8.2.1 Приготовление исходного водно-этанольного раствора

Для приготовления градуировочных растворов используется водный раствор этилового спирта с объемной долей $(40 \pm 1) \%$ (далее – ВЭС).

Цилиндром вместимостью 500 мл отмеряют 415 мл этилового ректифицированного спирта из пищевого сырья и количественно переносят отмеренный объем в мерную колбу вместимостью 1000 мл. Добавляют приблизительно от 560 до 570 мл дистиллированной воды и перемешивают. Раствор термостатируют при температуре $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$ в течение 30 мин, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Определяют плотность ВЭС $\rho^{ВЭС}$ и объемную долю этилового спирта в ВЭС $C_{ВЭС}^{этанол}$ по разделу 3 ГОСТ 3639 пикнометрическим методом.

Массовая доля этилового спирта в ВЭС $W_{ВЭС}^{этанол}$, мг/мг, устанавливается по формуле

$$W_{ВЭС}^{этанол} = \frac{C_{ВЭС}^{этанол}}{100 \%} \cdot \frac{\rho^{этанол}}{\rho^{ВЭС}}, \quad (1)$$

где $C_{ВЭС}^{этанол}$ – объемная доля этилового спирта в ВЭС, установленная по ГОСТ 3639, %;

$\rho^{ВЭС}$ – плотность ВЭС, установленная пикнометрическим методом по ГОСТ 3639, г/мл;

$\rho^{этанол}$ – плотность безводного этилового спирта при $20 ^\circ\text{C}$, г/мл, $\rho^{этанол} = 0,78927$ г/мл [11].

Определяют массовую долю метилового спирта в ВЭС $W_{ВЭС}^{метанол}$ в соответствии с Приложением Б методики.

8.2.2 Приготовление градуировочного раствора метилового спирта с массовой концентрацией 4000-4500 мг/л безводного спирта (градуировочный раствор «А»)

В предварительно взвешенную с точностью до 0,001 г мерную колбу вместимостью 100 мл вносят от 90000 до 91000 мг ВЭС и взвешивают. Затем добавляют метиловый спирт (примерная масса навески от 155,0 до 170,0 мг). После добавления вещества колбу взвешивают и полученные массы

записывают в лабораторный журнал. Содержимое колбы перемешивают. Колбу выдерживают при температуре (20 ± 2) °С в течение 25 мин.

Массовая доля метилового спирта в градуировочном растворе «А» $W_A^{\text{метанол}}$, мг/мг, рассчитывается по формуле

$$W_A^{\text{метанол}} = \frac{P^{\text{метанол}} \cdot m^{\text{метанол}} + W_{\text{ВЭС}}^{\text{метанол}} \cdot m_{\text{ВЭС}(A)}}{m_{\text{ВЭС}(A)} + m^{\text{метанол}}}, \quad (2)$$

где $P^{\text{метанол}}$ – массовая доля основного вещества в реактиве метилового спирта, установленная по подразд. 3.3 ГОСТ 6995 или указанная в сертификате анализа (или ином документе на реактив) производителя, мг/мг;

$m^{\text{метанол}}$ – масса навески метилового спирта для приготовления градуировочного раствора «А», мг;

$m_{\text{ВЭС}(A)}$ – масса ВЭС, внесенная в градуировочный раствор «А», для его приготовления, мг;

$W_{\text{ВЭС}}^{\text{метанол}}$ – массовая доля метилового спирта в ВЭС, установленная по формуле (Б.10) в Приложении Б, мг/л безводного спирта.

Массовая концентрация метилового спирта в градуировочном растворе «А» $C_A^{\text{метанол}}$, мг/л безводного спирта, рассчитывается по формуле

$$C_A^{\text{метанол}} = \rho^{\text{этанол}} \cdot \frac{P^{\text{метанол}} \cdot m^{\text{метанол}} + W_{\text{ВЭС}}^{\text{метанол}} \cdot m_{\text{ВЭС}(A)}}{W_{\text{ВЭС}}^{\text{этанол}} \cdot m_{\text{ВЭС}(A)}}, \quad (3)$$

где $\rho^{\text{этанол}}$ – плотность безводного этилового спирта при 20 °С, мг/л, $\rho^{\text{этанол}} = 789270$ мг/л [11].

Массовая доля этанола в градуировочном растворе «А» $W_A^{\text{этанол}}$, мг/мг, рассчитывается по формуле

$$W_A^{\text{этанол}} = \frac{W_{\text{ВЭС}}^{\text{этанол}} \cdot m_{\text{ВЭС}(A)}}{m^{\text{метанол}} + m_{\text{ВЭС}(A)}}. \quad (4)$$

Градуировочный раствор «А» стабилен при хранении в герметично закрытой посуде из темного стекла в защищенном от света месте при температуре (20 ± 5) °С в течение 1 года.

8.2.3 Приготовление градуировочных растворов метилового спирта с массовыми концентрациями 2000; 800; 400; 80; 40; 8 мг/л безводного спирта (градуировочные растворы «В», «С», «D», «E», «F», «G»)

Градуировочные растворы «В», «С», «D», «E», «F», «G» готовят гравиметрическим методом из градуировочного раствора «А», приготовленного по п. 8.2.2.

В предварительно взвешенную с точностью до 0,001 г мерную колбу вместимостью 100 мл вносят соответствующую массу ВЭС (в соответствии с таблицей 3) и взвешивают. Затем добавляют градуировочный раствор «А» в необходимом количестве (таблица 3). После добавления вещества колбу взвешивают и полученные массы записывают в лабораторный журнал. Содержимое колбы перемешивают. Колбу выдерживают при температуре (20±2) °С в течение 25 мин.

Таблица 3 – Приготовление градуировочных растворов метилового спирта

Градуировочный раствор	Масса градуировочного раствора А, мг	Масса ВЭС, мг	Массовая концентрация метилового спирта, мг/л безводного спирта
В	от 40000 до 42000	от 40000 до 42000	от 2000 до 2250
С	от 23500 до 24500	от 61000 до 62000	от 780 до 890
Д	от 15000 до 16000	от 80000 до 82000	от 380 до 440
Е	от 3000 до 3500	от 80000 до 82000	от 75,0 до 96,0
Ф	от 1500 до 1600	от 80000 до 82000	от 37,5 до 44,0
Г	от 100 до 350	от 90000 до 92000	от 7,50 до 9,75

Массовая концентрация метилового спирта в k -ом градуировочном растворе $C_k^{\text{метанол}}$, мг/л безводного спирта, рассчитывается по формуле

$$C_k^{\text{метанол}} = \frac{W_A^{\text{метанол}} \cdot m_{A(k)} + W_{\text{ВЭС}}^{\text{метанол}} \cdot m_{\text{ВЭС}(k)}}{W_A^{\text{этанол}} \cdot m_{A(k)} + W_{\text{ВЭС}}^{\text{этанол}} \cdot m_{\text{ВЭС}(k)}} \cdot \rho^{\text{этанол}}, \quad (5)$$

где $m_{A(k)}$ – масса градуировочного раствора «А», внесенная в k -ый градуировочный раствор, при приготовлении k -го градуировочного раствора, мг;

$m_{\text{ВЭС}(k)}$ – масса ВЭС, внесенная в k -ый градуировочный раствор, при приготовлении k -го градуировочного раствора, мг.

Срок годности растворов при хранении в холодильнике не более 6 месяцев.

8.3 Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость отношения площади хроматографического пика метилового спирта от площади хроматографического пика этилового спирта от отношения массовой концентрации метилового спирта (в мг/л безводного спирта) от массовой концентрации этилового спирта (в мг/л безводного спирта) в градуировочном растворе, устанавливают по градуировочному раствору «D». Градуировочный раствор хроматографируют не менее двух раз.

Установление градуировочной характеристики заключается в определении величин $RRF_{\text{метанол}}^{\text{этанол}}$ относительных коэффициентов чувствительности отклика детектора на метанол относительно отклика детектора на этанол.

Расчет градуировочного коэффициента $RRF_{\text{метанол}}^{\text{этанол}}$ выполняют по следующей формуле

$$RRF_{\text{метанол}}^{\text{этанол}} = \frac{C_D^{\text{метанол}}}{\rho^{\text{этанол}}} \cdot \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M \frac{A_j^{\text{этанол}}(D)}{A_j^{\text{метанол}}(D)}, \quad (6)$$

где $C_D^{\text{метанол}}$ – известное приписанное значение массовой концентрации метанола в градуировочном растворе «D», мг/л безводного спирта;

$\rho^{\text{этанол}}$ – плотность безводного этанола, $\rho^{\text{этанол}} = 789270$ мг/л [11];

$A_j^{\text{метанол}}(D)$ – величина отклика детектора на метанол, полученная в результате j -го измерения градуировочного раствора «D» (величина площади пика), мВ·мин;

$A_j^{\text{этанол}}(D)$ – величина отклика детектора на этанол, полученная в результате j -го измерения градуировочного раствора «D» (величина площади пика), мВ·мин;

M – число измерений градуировочного раствора «D», $M = 2$.

Градуировку проводят не реже одного раза в месяц, а также после технического обслуживания (например, замены колонки), после ремонта оборудования и других вспомогательных материалов, если газовый хроматограф не был в эксплуатации в течение длительного времени.

8.4 Проверка линейности отклика детектора

Проверку линейности отклика проводят путем измерения всех градуировочных растворов, кроме градуировочного раствора D, раз в полгода, а также при смене колонки и после ремонта хроматографа.

Для установления коэффициента аппроксимации R^2 используют программное обеспечение для газового хроматографа.

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

8.5 Отбор и подготовка проб к измерениям

Отбор проб для анализа и приготовление средней лабораторной пробы для образца определенного вида продукции осуществляется в соответствии с ТНПА, указанными в таблице 4.

Таблица 4 – ТНПА, регламентирующие правила отбора проб соответствующих видов продукции

Вид продукции	Категория	ТНПА
Этиловый спирт	Все по ТР ЕАЭС 047/2018	ГОСТ 5964
Спиртные напитки	Водка	ГОСТ 32035
	Джин, виски, бурбон, ром, текила, спиртной напиток из зернового сырья, саке	СТБ 2500
Спиртные напитки	Ликероводочные изделия (аперитив, коктейль, бальзам, ликер (крепкий, десертный, эмульсионный, яичный, крем), наливка, настойка (горькая, полусладкая, сладкая, напиток десертный))	СТБ 1384
Винодельческая продукция	Бренди, виноградная водка, фруктовая водка,	ГОСТ 31730
Дистилляты	Все по ТР ЕАЭС 047/2018	СТБ 1384

Определение массовой концентрации метилового спирта проводят в дистиллятах, полученных после предварительной перегонки спирта из анализируемого образца спиртосодержащей продукции. Перегонка выполняется по подразд. 7.1 ГОСТ 32095. Неокрашенные и прозрачные образцы спиртосодержащей продукции (кроме ликероводочных изделий) анализируют без перегонки в соответствии с подразд. 9.1.

9 Порядок выполнения измерений

В испаритель (инжектор) микрошприцем вместимостью 10 мкл вводят 1 мкл испытуемого образца, подготовленного по подразд. 8.5, и выполняют его газохроматографическое измерение в условиях, указанных в подразд. 8.1.

По окончании хроматографического анализа проводят идентификацию пика метилового спирта по времени удерживания и вычисление его массовой концентрации по предварительно установленной градуировочной характеристике согласно подразд. 8.3.

Промежуточные результаты измерений и значения влияющих величин фиксируют в рабочем журнале по форме, установленной документами системы менеджмента или иными документами организации.

10 Порядок обработки результатов измерений

Обработку результатов измерений выполняют следующим образом:

1) Массовую концентрацию метилового спирта, $C_j^{\text{метанол}}$, мг/л безводного спирта, определяют по формуле

$$C_j^{\text{метанол}} = RRF_{\text{метанол}}^{\text{этанол}} \cdot \frac{A_j^{\text{метанол}}}{A_j^{\text{этанол}}} \cdot \rho_{\text{Eth}}, \quad (7)$$

где $A_j^{\text{метанол}}$ – величина отклика детектора на метанол, полученная в результате j -го измерения образца, единицы площади пика;

$A_j^{\text{этанол}}$ – величина отклика детектора на этанол, полученная в результате j -го измерения образца, единицы площади пика.

Полученные результаты регистрируют в рабочем журнале по форме, установленной документами системы менеджмента или иными документами организации.

2) За результат измерения принимают среднее арифметическое двух параллельных измерений $\bar{C}^{\text{метанол}}$, мг/л безводного спирта, которое вычисляют по формуле

$$\bar{C}^{\text{метанол}} = \frac{C_1^{\text{метанол}} + C_2^{\text{метанол}}}{2}, \quad (8)$$

где $C_1^{\text{метанол}}$, $C_2^{\text{метанол}}$ – результаты параллельных определений массовой концентрации метилового спирта в анализируемой пробе, мг/л безводного спирта.

Результаты измерения массовых концентраций метилового спирта указывают с округлением до трех значащих цифр для диапазона от 8,00 до 100 мг/л безводного спирта и до целых при значении массовой концентрации свыше 100 мг/л безводного спирта.

Результаты измерений после обработки заносят в рабочий журнал по форме, установленной документами системы менеджмента или иными документами организации.

11 Форма представления результатов измерений

1) Результаты измерений оформляют протоколом по форме, установленной документами системы менеджмента или иными документами организации.

Результаты должны включать следующую информацию:

- наименование (шифр) пробы;
- дату проведения измерений;
- результаты измерений;
- фамилию оператора.

2) Результат измерения массовой концентрации метилового спирта в образце представляют в форме:

«Массовая концентрация метилового спирта в исследованном образце составила

$$(\bar{C}^{\text{метанол}} \pm U(\bar{C}^{\text{метанол}})) \text{ мг/л безводного спирта, } k = 2, P = 0,95», \quad (9)$$

где $U(\bar{C}^{\text{метанол}})$ – абсолютное значение расширенной неопределенности измерений, мг/л безводного спирта, которое рассчитывается по формуле

$$U(\bar{C}^{\text{метанол}}) = \frac{U^{\text{метанол}}}{100 \%} \cdot \bar{C}^{\text{метанол}}, \quad (10)$$

где $\bar{C}^{\text{метанол}}$ – результат измерений массовой концентрации метилового спирта, мг/л безводного спирта;

$U^{\text{метанол}}$ – относительная расширенная неопределенность, при коэффициенте охвата $k = 2$ и вероятности охвата $P = 0,95, \%$.

3) Если полученное среднее арифметическое массовых концентраций метилового спирта в образце $\bar{C}^{\text{метанол}}$, мг/л безводного спирта, меньше нижней границы или больше верхней границы его диапазона измерения, то дают одностороннюю оценку массовой концентрации в виде

$$\bar{C}^{\text{метанол}} < C_{\text{min}}^{\text{метанол}}, \quad (11)$$

$$\bar{C}^{\text{метанол}} > C_{\text{max}}^{\text{метанол}}, \quad (12)$$

где $C_{\text{min}}^{\text{метанол}}$ – нижняя граница диапазона измерения массовой концентрации метилового спирта в образце, мг/л безводного спирта, (см. таблицу 2);

$C_{\text{max}}^{\text{метанол}}$ – верхняя граница диапазона измерения массовой концентрации метилового спирта в образце, мг/л безводного спирта, (см. таблицу 2).

12 Контроль точности результатов измерений

Контроль точности получаемых результатов измерений осуществляют на основе:

- контроля результатов измерений, полученных в условиях повторяемости;
- контроля результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности;
- контроля правильности результатов измерений.

12.1 Проверка приемлемости результатов измерений

12.1.1 Проверка приемлемости результатов измерений в условиях повторяемости

Проверку приемлемости результатов осуществляют согласно п. 5.2.2 СТБ ИСО 5725-6. Результаты измерений должны быть получены в условиях повторяемости. Проверка проводится в оперативном режиме, т.е. при обработке результатов измерений каждого образца.

Результаты параллельных измерений признаются приемлемыми, и за окончательный результат измерений принимают их среднее арифметическое, если выполняется условие

$$\frac{2 \cdot |C_1^{\text{метанол}} - C_2^{\text{метанол}}|}{C_1^{\text{метанол}} + C_2^{\text{метанол}}} \cdot 100 \% \leq 2,8 \cdot \sigma_r, \quad (13)$$

где 2 – число параллельных определений;

$C_1^{\text{метанол}}$, $C_2^{\text{метанол}}$ – результаты параллельных определений массовой концентрации метилового спирта в анализируемой пробе, мг/л безводного спирта;

σ_r – относительное среднее квадратичное стандартное отклонение повторяемости, %, (см. таблицу 2).

Результаты контроля заносят в рабочий журнал по форме, установленной документами системы менеджмента или иными документами организации.

При невыполнении условия (13) измерения повторяют. При повторном превышении указанного норматива должны быть выяснены и устранены причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля повторяемости.

12.1.2 Проверка приемлемости результатов измерений в условиях промежуточной прецизионности

Контроль промежуточной прецизионности результатов измерений проводится с периодичностью, установленной процедурой внутреннего лабораторного контроля лаборатории. Контроль обязателен после ремонта оборудования или существенных изменений условий выполнения измерений.

Контроль промежуточной прецизионности проводят методом сравнения расхождения двух результатов измерений $\bar{C}_1^{\text{метанол}}$ и $\bar{C}_2^{\text{метанол}}$, полученных в условиях промежуточной прецизионности (разные исполнители, время измерений) при анализе одной и той же пробы, с критической разностью $CD_{0,95}$.

Результат признается удовлетворительным, если выполняется условие

$$\frac{|\bar{C}_1^{\text{метанол}} - \bar{C}_2^{\text{метанол}}|}{\bar{\bar{C}}^{\text{метанол}}} \cdot 100 \% \leq CD_{0,95}, \quad (14)$$

$$CD_{0,95} = \sqrt{(2,8 \cdot \sigma_{I(TO)})^2 - (2,8 \cdot \sigma_r)^2 \cdot \left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right)}, \quad (15)$$

где $\bar{C}^{\text{метанол}}$ – среднее арифметическое массовой концентрации метилового спирта в анализируемой пробе, полученное в условиях промежуточной прецизионности, мг/л безводного спирта;

n_1, n_2 – количество результатов параллельных измерений, полученных в условиях повторяемости, ($n_1 = n_2 = 2$);

$\sigma_{I(TO)}$ – относительное среднее квадратичное стандартное отклонение промежуточной прецизионности, %, (см. таблицу 2).

Первичный и повторный результаты измерений массовой концентрации метилового спирта в образце должны быть получены с изменяющимися факторами «время» и/или «персонал, выполняющий измерения».

При выполнении условия (14) оба результата считаются приемлемыми. При превышении значения $CD_{0,95}$ контроль повторяют. При повторном превышении указанного норматива должны быть выяснены и устранены причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля.

Результаты контроля заносят в рабочий журнал по форме, установленной документами системы менеджмента или иными документами организации.

12.2 Контроль правильности результатов измерений

Контроль правильности определения массовой концентрации метилового спирта проводят путем анализа образца с заранее известным значением массовой концентрации метилового спирта.

В качестве образца с заранее известным значением массовой концентрации метилового спирта могут быть использованы:

- стандартный образец;
- рабочая проба с добавкой;
- градуировочные растворы «G», «F», «E», «C», «B», «A».

Образец, используемый для контроля правильности, хранят при температуре от +2 °С до +10 °С в герметически закрытой посуде не более 6 мес и выбирают таким образом, чтобы с течением времени при хранении в данных условиях он оставался стабильным.

Правильность результатов измерений признается удовлетворительной, если выполняется условие

$$\frac{|\bar{C}^{\text{метанол}}(k)_{\text{изм}} - \bar{C}^{\text{метанол}}(k)_{\text{расч}}|}{\bar{C}^{\text{метанол}}(k)_{\text{расч}}} \cdot 100 \% \leq 2 \cdot \sqrt{\sigma_{I(TO)}^2 - \frac{\sigma_r^2}{2}}. \quad (16)$$

Результаты контроля заносят в рабочий журнал по форме, установленной документами системы менеджмента или иными документами организации.

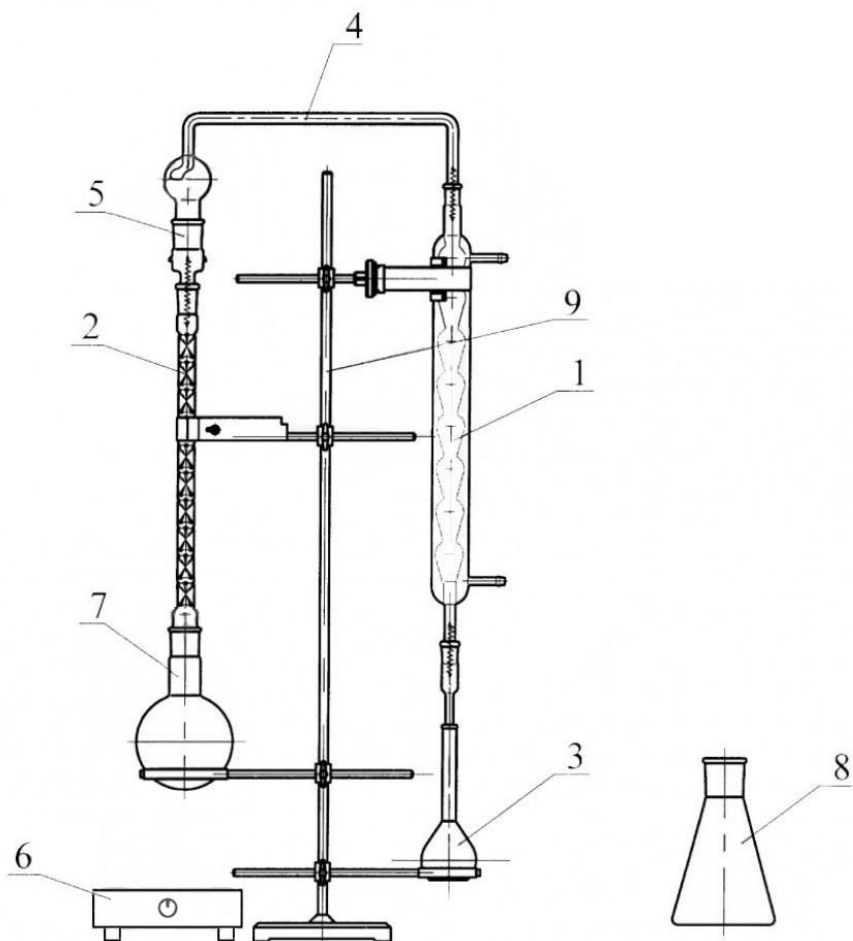
13 Контроль стабильности результатов измерений

Контроль стабильности результатов измерений проводят в соответствии с требованиями СТБ ИСО 5725-6 с использованием контрольных карт.

Библиография

- [1] Правила разработки и применения методик (методов) измерений, утвержденные постановлением Государственного комитета по стандартизации Республики Беларусь от 23.04.2021 № 44.
- [2] Об утверждении Методических рекомендаций по оформлению методик (методов) измерений, утвержденные постановлением Государственного комитета по стандартизации Республики Беларусь от 01.06.2021 № 61.
- [3] Положение о допуске единиц величин к применению в Республике Беларусь, утвержденные постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 24.11.2020 № 673.
- [4] Отчет по результатам проведения исследований по оцениванию рабочих характеристик методики (метода) измерений (включая показатели точности измерений) «Массовая концентрация метилового спирта, в продукции спиртосодержащей. Методика измерений методом газовой хроматографии» / разраб.: БГТУ, БГУ, НИИ ЯП БГУ. – Минск, 2022. – 37 с.
- [5] ТУ 4321-011-12908609-08 Микрошприцы для газовой хроматографии. Технические условия.
- [6] Гигиенический норматив «Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны», утв. постановлением Министерства здравоохранения Республики Беларусь № 92 от 11.10.2017.
- [7] Гигиенический норматив «Показатели безопасности и безвредности микроорганизмов-продуцентов, микробных препаратов и их компонентов, вредных веществ в воздухе рабочей зоны и на кожных покровах работающих», утв. постановлением Совета Министров Республики Беларусь № 37 от 25.01.2021.
- [8] СанПиН «Требования к микроклимату рабочих мест в производственных и офисных помещениях». Гигиенические нормативы «Показатели микроклимата производственных и офисных помещений», утв. постановлением Министерства здравоохранения Республики Беларусь от 30.04.2013 № 33.
- [9] Гигиенический норматив «Микроклиматические показатели безопасности и безвредности на рабочих местах», утв. постановлением Совета Министров Республики Беларусь № 37 от 25.01.2021.
- [10] Инструкция по применению № 016-1211 «Методы оценки гигиенической безопасности отдельных видов продукции для детей», утв. Главным государственным санитарным врачом Республики Беларусь 15.12.2011.
- [11] Таблицы для определения объема и содержания этилового спирта в водно-спиртовых растворах. М.: ИПК Издательство стандартов, 1999.

Приложение А
(справочное)
Схема перегонного аппарата
(см. раздел 3)



1 – холодильник ХШ-1-400-14/23 ГФ 5.883.372; 2 – дефлегматор 300-19/26-29/32; 3 – колба мерная 1-100-2; 4 – насадка ГФ 6.451.253 (спирт); 5 – переход П1-2-19/26-29/32; 6 – плитка электрическая с регулятором мощности нагрева; 7 – колба коническая Кн-1-250-29/32 (сменная часть); 8 – колба круглодонная К-1-500-29/32; 9 – штатив.

Рисунок А.1 – Схема перегонного аппарата

Приложение Б (обязательное)

Установление массовой концентрации метилового спирта в исходном водно-этанольном растворе (см. раздел 8)

Б.1 Выполнение измерений водно-этанольной смеси и градуировочного раствора «D»

Приготовленные исходную водно-этанольную смесь (ВЭС) и градуировочный раствор «D» измеряют в соответствии с подразд. 9.1 методики.

Б.2 Установление массовой концентрации метилового спирта в ВЭС в нулевом приближении

В нулевом приближении принимается, что массовая доля метилового спирта в ВЭС в нулевом приближении $W_{ВЭС}^{\text{метанол}}(0)$, мг/мг, $W_{ВЭС}^{\text{метанол}}(0) = 0$ мг/мг.

Б.3 Установление массовой концентрации метилового спирта в градуировочном растворе «D» в нулевом приближении

Массовая концентрация метилового спирта в градуировочном растворе «D» в нулевом приближении $C_D^{\text{метанол}}(0)$, мг/л безводного спирта, рассчитывается по формуле

$$C_{ГР-D}^{\text{метанол}}(0) = \frac{W_{ГР-A}^{\text{метанол}}(0) \cdot m_{ГР-D}^{ГР-A}}{W_{ГР-A}^{\text{этанол}} \cdot m_{ГР-D}^{ГР-A} + W_{ВЭС}^{\text{этанол}} \cdot m_{ГР-D}^{ВЭС}} \cdot \rho^{\text{этанол}}. \quad (\text{Б.1})$$

где

$$W_{ГР-A}^{\text{метанол}}(0) = \frac{P^{\text{метанол}} \cdot m_{ГР-A}^{\text{метанол}}}{M_{ГР-A}}. \quad (\text{Б.2})$$

где $W_A^{\text{метанол}}(0)$ – массовая доля метилового спирта в градуировочном растворе «А» в нулевом приближении, мг/мг;

$W_{ГР-A}^{\text{этанол}}$ – массовая доля этилового спирта в градуировочном растворе «А», установленная по формуле (4), мг/мг;

$W_{ВЭС}^{\text{этанол}}(0)$ – массовая доля этилового спирта в ВЭС в нулевом приближении, $W_{ВЭС}^{\text{этанол}}(0) = 0$ мг/мг;

$m_{ГР-D}^{ГР-A}$ – масса градуировочного раствора «А», внесенная в градуировочный раствор «D», при приготовлении градуировочного раствора «D», мг;

$m_{ГР-D}^{ВЭС}$ – масса ВЭС, внесенная в градуировочный раствор «D», при приготовлении градуировочного раствора «D», мг;

$\rho^{\text{этанол}}$ – плотность безводного этилового спирта при 20 °С, мг/л, $\rho^{\text{этанол}} = 789270$ мг/л [11].

$P^{\text{метанол}}$ – массовая доля основного вещества в реактиве метилового спирта, установленная по подразд. 3.3 ГОСТ 6995 или указанная в сертификате анализа (или ином документе на реактив) производителя, мг/мг;

$m_{ГР-А}^{\text{метанол}}$ – масса навески метилового спирта для приготовления градуировочного раствора «А», мг;

$m_{ГР-А}^{\text{ВЭС}}$ – масса ВЭС, внесенная в градуировочный раствор «А», для его приготовления, мг.

Б.4 Установление градуировочной характеристики в нулевом приближении

Расчет градуировочного коэффициента в нулевом приближении $RRF_{\text{метанол}}^{\text{этанол}}(0)$ выполняют по следующей формуле

$$RRF_{\text{метанол}}^{\text{этанол}}(0) = \frac{C_{ГР-Д}^{\text{метанол}}(0)}{\rho^{\text{этанол}}} \cdot \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M \frac{A_j^{\text{этанол}}(ГР-Д)}{A_j^{\text{метанол}}(ГР-Д)}, \quad (\text{Б.3})$$

где $A_j^{\text{метанол}}(ГР-Д)$ – величина отклика детектора на метанол, полученная в результате j -го измерения градуировочного раствора «Д» (величина площади пика), мВ·мин;

$A_j^{\text{этанол}}(ГР-Д)$ – величина отклика детектора на этанол, полученная в результате j -го измерения градуировочного раствора «Д» (величина площади пика), мВ·мин;

M – число измерений градуировочного раствора «Д», $M = 2$.

Б.5 Установление массовой концентрации метилового спирта в ВЭС в первом приближении

Массовая концентрация метилового спирта в ВЭС в первом приближении $C_{\text{ВЭС}}^{\text{метанол}}(I)$, мг/л безводного спирта, рассчитывается по формуле

$$C_{\text{ВЭС}}^{\text{метанол}}(I) = RRF_{\text{метанол}}^{\text{этанол}}(0) \cdot \rho^{\text{этанол}} \cdot \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M \frac{A_j^{\text{этанол}}(\text{ВЭС})}{A_j^{\text{метанол}}(\text{ВЭС})}, \quad (\text{Б.4})$$

где $A_j^{\text{метанол}}(\text{ВЭС})$ – величина отклика детектора на метанол, полученная в результате j -го измерения ВЭС (величина площади пика), мВ·мин;

$A_j^{\text{этанол}}(\text{ВЭС})$ – величина отклика детектора на этанол, полученная в результате j -го измерения ВЭС (величина площади пика), мВ·мин;

M – число измерений ВЭС, $M = 2$.

Массовая доля метилового спирта в ВЭС в первом приближении $W_{\text{ВЭС}}^{\text{метанол}}(I)$, мг/мг, рассчитывается по формуле

$$W_{\text{ВЭС}}^{\text{метанол}}(I) = \frac{C_{\text{ВЭС}}^{\text{метанол}}(I) \cdot C_{\text{ВЭС}}^{\text{этанол}}}{\rho^{\text{ВЭС}}}. \quad (\text{Б.5})$$

где $C_{ВЭС}^{этанол}$ – объемная доля этилового спирта в ВЭС, установленная по ГОСТ 3639;

$\rho^{этанол}$ – плотность безводного этилового спирта при 20 °С, г/мл,

$\rho^{этанол} = 0,78927$ г/мл [11].

$\rho^{ВЭС}$ – плотность ВЭС, установленная пикнометрическим методом по ГОСТ 3639, г/мл.

Б.6 Установление массовой концентрации метилового спирта в градуировочном растворе «D» в первом приближении

Массовая концентрация метилового спирта в градуировочном растворе «D» в первом приближении $C_{ГР-k}^{метанол}(I)$, мг/л безводного спирта, рассчитывается по формуле

$$C_{ГР-D}^{метанол}(I) = \frac{W_{ГР-A}^{метанол}(I) \cdot m_{ГР-D}^{ГР-A} + W_{ВЭС}^{метанол}(I) \cdot m_{ГР-D}^{ВЭС}}{W_{ГР-A}^{этанол} \cdot m_{ГР-D}^{ГР-A} + W_{ВЭС}^{этанол} \cdot m_{ГР-D}^{ВЭС}} \cdot \rho^{этанол}, \quad (Б.6)$$

где

$$W_{ГР-A}^{метанол}(I) = \frac{P^{метанол} \cdot m_{ГР-A}^{метанол} + W_{ВЭС}^{метанол}(I) \cdot m_{ГР-A}^{ВЭС}}{M_{ГР-A}}. \quad (Б.7)$$

где $W_A^{метанол}(I)$ – массовая доля метилового спирта в градуировочном растворе «A» в первом приближении, мг/мг.

Б.7 Установление градуировочной характеристики в нулевом приближении

Расчет градуировочного коэффициента в первом приближении $RRF_{метанол}^{этанол}(I)$ выполняются по следующей формуле

$$RRF_{метанол}^{этанол}(I) = \frac{C_{ГР-D}^{метанол}(I)}{\rho^{этанол}} \cdot \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M \frac{A_j^{этанол}(ГР-D)}{A_j^{метанол}(ГР-D)}. \quad (Б.8)$$

Б.8 Установление массовой концентрации метилового спирта в ВЭС в первом приближении

Массовая концентрация метилового спирта в ВЭС во втором приближении $C_{ВЭС}^{метанол}(II)$, мг/л безводного спирта, рассчитывается по формуле

$$C_{ВЭС}^{метанол}(II) = RRF_{метанол}^{этанол}(I) \cdot \rho^{этанол} \cdot \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M \frac{A_j^{этанол}(ВЭС)}{A_j^{метанол}(ВЭС)}. \quad (Б.9)$$

Массовая доля метилового спирта в ВЭС во втором приближении $W_{ВЭС}^{метанол}(II)$, мг/мг, рассчитывается по формуле

$$W_{ВЭС}^{этанол}(II) = \frac{C_{ВЭС}^{этанол}(II) \cdot \rho^{этанол}}{\rho^{ВЭС}}. \quad (Б.10)$$