

УТВЕРЖДАЮ

Начальник Главного управления
науки БГУ

О.Н.Янковский

« _____ » 2023



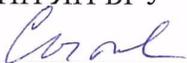
ОТЧЕТ
по результатам проведения исследований по оцениванию рабочих
характеристик методики (метода) измерений (включая показатели
точности измерений)
«МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ МЕТИЛОВОГО СПИРТА В
ПРОДУКЦИИ СПИРТСОДЕРЖАЩЕЙ.
Методика измерений методом
газовой хроматографии»

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

1 Измерительная задача.....	4
2 Нормативные ссылки.....	4
3 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы.....	5
3.1 Средства измерений.....	5
3.2 Вспомогательные устройства и лабораторная посуда.....	6
3.3 Материалы и реактивы.....	6
4 Процедуры и этапы метрологической аттестации.....	6
5 Расчет градуировочной характеристики.....	7
5.1 Одноточечная градуировка.....	7
5.2 Многоточечная градуировка.....	7
6 Оценка показателей прецизионности (повторяемости и промежуточной прецизионности) методики измерений.....	11
7 Оценивание показателя правильности.....	16
8 Алгоритм оценивания неопределенности измерений.....	17
8.1 Приготовление исходной водно-этанольной смеси.....	18
8.1.1 Определение плотности и неопределенности плотности ВЭС.....	18
8.1.2 Определение объемной доли этанола и неопределенности объемной доли этанола в ВЭС.....	20
8.1.3 Определение массовой доли этанола и неопределенности массовой доли этанола в ВЭС.....	20
8.2 Приготовление градуировочного раствора А.....	21
8.2.1 Определение массовой доли, массовой концентрации и неопределенности массовой доли и массовой концентрации метанола в градуировочном растворе «А».....	21
8.2.2 Определение массовой доли и неопределенности массовой доли этанола в градуировочном растворе «А».....	23
8.3 Приготовление градуировочных растворов «В», «С», «D», «Е», «F» и «G».....	23
8.4 Определение массовой доли метилового спирта в ВЭС.....	25
8.4.1 Измерения ВЭС и градуировочного раствора «D».....	26
8.4.2 Определение массовой доли и неопределенности массовой доли метилового спирта в ВЭС в нулевом приближении.....	26
8.4.3 Определение массовой доли и неопределенности массовой доли метилового спирта в ВЭС в первом приближении.....	26

8.4.4	Определение массовой доли и неопределенности массовой доли метилового в ВЭС во втором приближении.....	30
8.5	Анализ входных величин, связанных с неопределенностью приписанных значений массовых концентраций метилового спирта в градуировочных растворах.....	33
8.6	Результаты приготовления градуировочных растворов	34
8.7	Приготовление стандартного раствора А.....	35
8.7.1	Определение массовой доли, массовой концентрации и неопределенности массовой доли и массовой концентрации метанола в стандартном растворе «А»	35
8.7.2	Определение массовой доли и неопределенности массовой доли этанола в стандартном растворе «А»	36
8.8	Приготовление стандартных растворов «В», «С», «D», «Е» и «F» .	37
8.9	Результаты приготовления стандартных растворов.....	38
9	Расширенная неопределенность	39
10	Выводы.....	39
	Библиография	40

1 Измерительная задача

1.1 Цель исследований – установление рабочих характеристик методики измерений «Массовая концентрация метилового спирта в продукции спиртосодержащей. Методика измерений методом газовой хроматографии» (далее – методика) для водно-этанольных растворов.

1.2 Измерительная задача: измерение массовых концентраций метилового спирта в диапазоне от 8,00 до 4000 мг/л безводного этилового спирта (далее – безводного спирта) в продукции спиртосодержащей (далее – образцах) методом газовой хроматографии.

1.3 Измерение массовых концентраций метилового спирта в водно-этанольных растворах, согласно методике, включает следующие операции:

- приготовление градуировочных растворов;
- установление градуировочной характеристики, выражающей зависимость отношения площади хроматографического пика метилового спирта к площади хроматографического пика этилового спирта от отношения массовой концентрации метилового спирта (в мг/л безводного спирта) к массовой концентрации этилового спирта (в мг/л безводного спирта) в растворе;

- подготовка проб к измерениям;
- хроматографирование на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором.

Выполнение измерений и условия измерений по методике измерений.

2 Нормативные ссылки

В настоящем документе использованы ссылки на следующие технические нормативные правовые акты в области технического нормирования и стандартизации:

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 определений;

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 определений;

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

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 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия;

ГОСТ 9293-74 (ИСО 2435-73) Азот газообразный и жидкий. 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 28498-90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний;

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

3 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

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

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

3.2 Вспомогательные устройства и лабораторная посуда

Колонка хроматографическая ZB-WAX 7КК- «Zebtron», США G007-22, длина 60 м, внутренний диаметр 0,53 мм, толщина фазы 1 мкм

Дозатор автоматический жидкостный ДАЖ-2М ЗАО СКБ Хроматэк, Россия

Микрошприц SGE-Chromatec-02-10 с [1]
допускаемой относительной погрешностью номинального значения максимального дозируемого объема не более ± 5,0 %

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

3.3 Материалы и реактивы

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

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

Вода дистиллированная ГОСТ 6709

4 Процедуры и этапы метрологической аттестации

При метрологической аттестации методики измерений устанавливались показатели прецизионности и правильности. Показатели прецизионности (повторяемости и промежуточной прецизионности) определялись в соответствии с разделом 8 СТБ ISO 5725-2. Оценка смещения осуществлялась согласно разделу 5 СТБ ISO 5725-4. Параметры градуировочной характеристики рассчитывались методами одноточечной градуировки [2] и многоточечной (МНК) [3].

В качестве средств аттестации (образцов для исследования) методики измерений использованы:

– градуировочные растворы с различными массовыми концентрациями метилового спирта для установления градуировочной характеристики, приготовленные в соответствии с подразд. 8.2 и 8.3 данного отчета;

– стандартные растворы для установления показателей прецизионности и правильности, приготовленные в соответствии с подразд. 8.7 и 8.8 данного отчета.

5 Расчет градуировочной характеристики

Для установления градуировочной характеристики, выражающей зависимость отношения массовой концентрации (в мг/л безводного спирта) метанола к плотности безводного этанола (в мг/л) от отношения отклика детектора на метанол к отклику детектора на этанол в растворе, готовили семь серий градуировочных растворов по семи значениям массовой концентрации метилового и семи значениям объемной доли этилового спирта по всему диапазону определяемых массовых концентраций метилового спирта.

Расчет градуировочной характеристики проводили методами одноточечной градуировки [2] и многоточечной градуировки (методом наименьших квадратов) согласно [3].

5.1 Одноточечная градуировка

В случае одноточечной градуировки, установление градуировочной характеристики заключалось в определении величины относительного коэффициента чувствительности отклика детектора на метанол относительно отклика детектора на этанол $RRF_{метанол}^{этанол}$. Градуировочный раствор «D» измерялся хроматографически не менее двух раз. Расчет градуировочного коэффициента выполняли по следующей формуле

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

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

$\rho^{этанол}$ – плотность безводного этанола, $\rho^{этанол} = 789270$ мг/л [4];

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

$A_j^{метанол}(D)$ – 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», $M = 2$.

В результате выполнения одноточечной градуировки по градуировочному раствору «D» было получено значение градуировочного коэффициента $RRF_{метанол}^{этанол} = 1,246$.

5.2 Многоточечная градуировка

В случае многоточечной градуировки для каждой серии приготовленных градуировочных растворов с одним значением объемной доли этилового спирта и разными значениями массовой концентрации

метилового спирта устанавливались градуировочные характеристики по методу наименьших квадратов [3].

При построении градуировочного графика на оси абсцисс откладывается отношение массовой концентрации (в мг/л безводного спирта) метанола к плотности безводного этанола (в мг/л), по оси ординат – отношение отклика детектора на метанол к отклику детектора на этанол. Коэффициент регрессии рассчитывается методом наименьших квадратов.

Градуировочный график подчиняется зависимости

$$y^{\text{метанол}}(k) = b^{\text{метанол}} x^{\text{метанол}}(k) + a^{\text{метанол}}, \quad (2)$$

где

$$y_j^{\text{метанол}}(k) = \frac{A_j^{\text{метанол}}(k)}{A_j^{\text{этанол}}(k)}, \quad (3)$$

$$x^{\text{метанол}}(k) = \frac{\mu^{\text{метанол}}(k)}{\rho^{\text{этанол}}}, \quad (4)$$

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

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

$a^{\text{метанол}}$ и $b^{\text{метанол}}$ – коэффициенты регрессии, которые рассчитываются в соответствии с выражениями:

$$a^{\text{метанол}} = \frac{\sum_{k=1}^N (x^{\text{метанол}}(k))^2 \cdot \sum_{k=1}^N \bar{y}^{\text{метанол}}(k) - \sum_{k=1}^N x^{\text{метанол}}(k) \sum_{k=1}^N x^{\text{метанол}}(k) \cdot \bar{y}^{\text{метанол}}(k)}{MN \sum_{k=1}^N (x^{\text{метанол}}(k))^2 - \left(\sum_{k=1}^N x^{\text{метанол}}(k) \right)^2}, \quad (5)$$

$$b^{\text{метанол}} = \frac{N \sum_{k=1}^N x^{\text{метанол}}(k) \bar{y}^{\text{метанол}}(k) - \sum_{k=1}^N x^{\text{метанол}}(k) \sum_{k=1}^N \bar{y}^{\text{метанол}}(k)}{MN \sum_{k=1}^N (x^{\text{метанол}}(k))^2 - \left(\sum_{k=1}^N x^{\text{метанол}}(k) \right)^2}, \quad (6)$$

где

$$\bar{y}^{\text{метанол}}(k) = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M y_j^{\text{метанол}}(k), \quad (7)$$

где N – количество измеренных градуировочных растворов, $N = 7$;

M – число измерений k -го градуировочного раствора, $M = 2$.

Расчет остаточного стандартного отклонения (стандартного отклонения разности между экспериментальными и расчетными значениями $y_j^i(k)$) производится по формуле

$$S_0^{\text{метанол}} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^N \sum_{j=1}^M (y_j^{\text{метанол}}(k)_{\text{экс}} - y_j^{\text{метанол}}(k)_{\text{расч}})^2}{MN - 2}}, \quad (8)$$

где $y_j^{\text{метанол}}(k)_{\text{экс}}$ – экспериментально полученное значение отношения отклика детектора на метиловый спирт в k -ом градуировочном растворе к отклику детектора на этанол в k -ом градуировочном растворе, соответствующее j -ому измерению k -го градуировочного раствора;
 $y_j^{\text{метанол}}(k)_{\text{расч}}$ – рассчитанное по формуле (2) значение отношения отклика детектора на метиловый спирт в k -ом градуировочном растворе к отклику детектора на этанол в k -ом градуировочном растворе, соответствующее j -ому измерению k -го градуировочного раствора.

Проверку значимости коэффициента $a^{\text{метанол}}$ для метилового спирта проводили по статистическому критерию Стьюдента

$$S_a^{\text{метанол}} = S_0^{\text{метанол}} \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^N (x^{\text{метанол}}(k))^2}{N \sum_{k=1}^N (x^{\text{метанол}}(k))^2 - \left(\sum_{j=1}^N x^{\text{метанол}}(k) \right)^2}}. \quad (9)$$

Полученное значение $t_a^{\text{метанол}}$ сравнивалось с коэффициентом Стьюдента: $t_{\text{табл}} = 2,179$ при доверительной вероятности 95 % и числе степеней свободы $f = MN - 2 = 2 \cdot 7 - 2 = 12$.

Для всех градуировочных растворов выполнялось неравенство $t_a^{\text{метанол}} < t_{\text{табл}}$.

На основании полученных результатов сделано заключение о незначимости коэффициента $a^{\text{метанол}}$, отклонение свободного члена $a^{\text{метанол}}$ от нуля можно считать случайным. Прямая градуировочного графика проходит через начало координат и определяется функциональной зависимостью

$$y^{\text{метанол}}(k)_{\text{испр}} = b_{\text{испр}}^{\text{метанол}} \cdot x^{\text{метанол}}(k). \quad (10)$$

Угловой коэффициент $b_{\text{испр}}^{\text{метанол}}$ для данной прямой рассчитывается по формуле

$$b_{\text{испр}}^{\text{метанол}} = \frac{N \sum_{k=1}^N x^{\text{метанол}}(k) \bar{y}^{\text{метанол}}(k)}{N \sum_{k=1}^N (x^{\text{метанол}}(k))^2}. \quad (11)$$

Угловой коэффициент $b_{\text{испр}}^{\text{метанол}}$ и относительный коэффициент чувствительности отклика детектора на метанол относительно отклика детектора на этанол $RRF_{\text{метанол}}^{\text{этанол}}$ связаны между собой зависимостью

$$RRF_{\text{метанол}}^{\text{этанол}} = \frac{1}{b_{\text{испр}}^{\text{метанол}}}. \quad (12)$$

Расчет остаточного стандартного отклонения $S_{0испр}^{метанол}$ характеризующее рассеяние результатов экспериментальных данных относительно построенной прямой, рассчитывали по формуле

$$S_{0испр}^{метанол} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^N \sum_{j=1}^M (y_j^{метанол}(k)_{экср} - y_j^{метанол}(k)_{испр})^2}{MN - 1}}, \quad (13)$$

где $y_j^{метанол}(k)_{испр}$ – расчетное значение площади пика для k -той точки графика, полученное по уравнению (10).

Расчет стандартного отклонения $S_x^{метанол}(k)$, мг/л безводного спирта, для k -го градуировочного раствора проводится по формуле

$$S_x^{метанол}(k) = \frac{S_{0испр}^{метанол}}{b_{испр}^{метанол}} \sqrt{\frac{1}{M} + \frac{(\bar{y}^{метанол}(k))^2}{(b_{испр}^{метанол})^2 \sum_{k=1}^N (x^{метанол}(k))^2}}. \quad (14)$$

Относительное значение стандартного отклонения массовой концентрации метилового спирта в k -ом градуировочном растворе $S_x^{метанол}(k)_{отн}$, %, рассчитывалось по формуле

$$S_x^{метанол}(k)_{отн} = \frac{S_x^{метанол}(k)}{C^{метанол}(k)} \cdot 100 \%. \quad (15)$$

где x_j – значение массовых концентраций метилового спирта в k -ом градуировочном растворе, мг/л безводного спирта.

Результаты исследований приведены в таблицах 1-2.

Таблица 1 – Исходные данные для построения градуировочного графика (массовая концентрация метилового спирта, площадь пика), стандартные отклонения

уровни, k	серии, j	C , мг/л безводного спирта	x	y	\bar{y}	a	b	S_0	t_0	$b_{испр}$	$S_{0испр}$	S_x , %																														
1	1	8,33	$1,06 \cdot 10^{-5}$	$8,338 \cdot 10^{-6}$	$8,323 \cdot 10^{-6}$	$-5,87 \cdot 10^{-6}$	0,8035	$1,14 \cdot 10^{-6}$	1,53	0,8033	$1,19 \cdot 10^{-6}$	9,97																														
	2		$1,06 \cdot 10^{-5}$	$8,307 \cdot 10^{-6}$																																						
2	1	41,2	$5,22 \cdot 10^{-5}$	$4,166 \cdot 10^{-5}$	$4,146 \cdot 10^{-5}$							0,8035	$1,14 \cdot 10^{-6}$	1,53	0,8033	$1,19 \cdot 10^{-6}$	2,01																									
	2		$5,22 \cdot 10^{-5}$	$4,126 \cdot 10^{-5}$																																						
3	1	87,6	$1,11 \cdot 10^{-4}$	$8,889 \cdot 10^{-5}$	$8,858 \cdot 10^{-5}$												0,8035	$1,14 \cdot 10^{-6}$	1,53	0,8033	$1,19 \cdot 10^{-6}$	0,95																				
	2		$1,11 \cdot 10^{-4}$	$8,826 \cdot 10^{-5}$																																						
4	1	428	$5,42 \cdot 10^{-4}$	$4,348 \cdot 10^{-4}$	$4,348 \cdot 10^{-4}$																	0,8035	$1,14 \cdot 10^{-6}$	1,53	0,8033	$1,19 \cdot 10^{-6}$	0,19															
	2		$5,42 \cdot 10^{-4}$	$4,347 \cdot 10^{-4}$																																						
5	1	807	$1,02 \cdot 10^{-3}$	$8,213 \cdot 10^{-4}$	$8,214 \cdot 10^{-4}$																						0,8035	$1,14 \cdot 10^{-6}$	1,53	0,8033	$1,19 \cdot 10^{-6}$	0,10										
	2		$1,02 \cdot 10^{-3}$	$8,214 \cdot 10^{-4}$																																						
6	1	2042	$2,59 \cdot 10^{-3}$	$2,077 \cdot 10^{-3}$	$2,077 \cdot 10^{-3}$																											0,8035	$1,14 \cdot 10^{-6}$	1,53	0,8033	$1,19 \cdot 10^{-6}$	0,04					
	2		$2,59 \cdot 10^{-3}$	$2,078 \cdot 10^{-3}$																																						
7	1	4079	$5,17 \cdot 10^{-3}$	$4,150 \cdot 10^{-3}$	$4,153 \cdot 10^{-3}$																																0,8035	$1,14 \cdot 10^{-6}$	1,53	0,8033	$1,19 \cdot 10^{-6}$	0,03
	1		$5,17 \cdot 10^{-3}$	$4,155 \cdot 10^{-3}$																																						

Так как $t_a = 1,53 < t_{табл.}$, отклонение свободного члена a от нуля можно считать случайным, уравнение принимает вид: $y = bx$. Гипотеза линейности градуировочной зависимости проверялась путем сравнения остаточной

дисперсии $S_{0\text{испр}}^2$ и дисперсии разброса внутри повторных определений $S_{\text{внгр}}^2$ по критерию Фишера при уровне значимости 5 % со степенями свободы числителя $f_1 = (M \cdot N - 2)$ и степенями свободы знаменателя $f_2 = N \cdot (M - 1)$.

$$F = \frac{S_{0\text{испр}}^2}{S_{\text{внгр}}^2} \leq F_{\text{крит}}. \quad (16)$$

Дисперсию разброса внутри повторных определений считали по формуле

$$S_{\text{внгр}}^2 = \frac{\sum_{k=1}^N \sum_{j=1}^M (y_j^{\text{метанол}}(k) - \bar{y}^{\text{метанол}}(k))^2}{N(M-1)}. \quad (17)$$

Значение F_{calc} сопоставляют с табличным значением $F_{\text{крит}}$. Если $F < F_{\text{крит}}$, то дисперсия $S_{\text{внгр}}^2$ незначима, остаточная дисперсия определяется в основном воспроизводимостью измерений, поэтому градуировочную зависимость можно считать строго линейной. Если $F > F_{\text{крит}}$, то дисперсия $S_{\text{внгр}}^2$ значима, и градуировочный график неадекватно описывает зависимость $y = f(x)$.

Критическое значение критерия Фишера при уровне значимости 5 % со степенями свободы числителя $f_1 = 12$ и степенями свободы знаменателя $f_2 = 7$ $F_{\text{crit}} = 3,575$ (вычислено с помощью функции F.ОБР.ПХ() MS Excel 2016).

Таблица 2 – Проверка гипотезы о линейности градуировочного графика метилового спирта по Фишеру

Соединение	$S_{\text{внгр}}^2$	$S_{0\text{испр}}^2$	F_{calc}	F_{crit}	Линейность
Метиловый спирт	$1,43 \cdot 10^{-12}$	$1,65 \cdot 10^{-12}$	0,865	3,575	линейная

Линейность построенного графика зависимости отношения площади хроматографического пика метилового спирта к площади хроматографического пика этилового спирта от отношения массовой концентрации метилового спирта к массовой концентрации этилового спирта в растворе подтверждена в пределах требуемого диапазона.

6 Оценка показателей прецизионности (повторяемости и промежуточной прецизионности) методики измерений

Для всего диапазона проводят статистические исследования прецизионности в соответствии с разделом 8 и приложением С.2 СТБ ISO 5725-2.

Статистические данные получают по результатам измерений стандартных водно-этанольных растворов с известной массовой концентрацией метилового спирта, приготовленные в соответствии с подразд. 8.7-8.9 данного отчета.

При проведении внутрилабораторных исследований для каждого уровня ($j = 6$) в условиях промежуточной прецизионности с двумя изменяющимися факторами «время + персонал, выполняющий измерения»

проводят по 15 определений ($p = 15$). Каждое определение включает 2 единичных результата испытаний ($n = 2$), полученных в условиях повторяемости.

Общее количество измерений в условиях промежуточной прецизионности для всех отобранных массовых концентраций составило $np = 2 \cdot 15 = 30$ результатов измерений.

Средние значения ячеек $\bar{C}_l(k)$, мг/л безводного спирта, вычислены по формуле

$$\bar{C}_l(k) = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M C_{jl}(k), \quad (18)$$

где $C_{jl}(k)$ – результат j -го параллельного измерения массовой концентрации метилового спирта на k -ом уровне при l -ом наборе условий промежуточной прецизионности, мг/л безводного спирта;

M – количество повторных измерений k -го модельного раствора в условиях повторяемости, $M = 2$.

Вычислены меры рассеяния внутри ячеек и результаты проверки совокупности мер рассеяния на наличие выбросов.

Так как во всех ячейках содержатся по два результата параллельных измерений, то стандартные отклонения $S_l(k)$, мг/л безводного спирта, рассчитываются в соответствии с п. 8.2.10 СТБ ISO 5725-2 по формуле

$$S_l(k) = \frac{|C_{1l}(k) - C_{2l}(k)|}{\sqrt{2}}. \quad (19)$$

Наличие выбросов среди совокупности стандартных отклонений на каждом уровне проверяли по критерию Кохрена (п. 8.3.4 СТБ ISO 5725-2)

$$\text{(Критерий Кохрена)} C(k) = \frac{(S_{\max}(k))^2}{\sum_{l=1}^p (S_l(k))^2}. \quad (20)$$

где $S_{\max}(k)$ – наибольшее стандартное отклонение в совокупности стандартных отклонений на k -ом уровне, полученных при l -ом наборе условий измерений, мг/л безводного спирта.

При количестве наборов условий измерений $p = 15$ и количестве параллельных измерений $n = 2$, 5%-ное критическое значение для критерия Кохрена составляет 0,471, 1%-ное – 0,575.

Результаты (средние арифметические, в пределах каждого уровня), подвергались проверке на наличие выбросов с применением критерия Граббса (п. 8.3.5 СТБ ISO 5725-2).

Статистика Граббса (для одного выбросового наблюдения) для проверки наибольшего или наименьшего значения из рассматриваемой совокупности рассчитывается по формулам

$$G_p(k) = \frac{|\bar{C}_{\max/\min}(k) - \bar{\bar{C}}(k)|}{s(k)}, \quad (21)$$

где $\bar{C}_{\max/\min}(k)$ – сомнительное значение (наибольшее или наименьшее значение) массовой концентрации метилового спирта из рассматриваемой совокупности средних арифметических на k -ом уровне, мг/л безводного спирта;

$\bar{\bar{C}}(k)$ – общее среднее значение массовой концентрации метилового спирта на k -ом уровне, мг/л безводного спирта, рассчитанное по формуле

$$\hat{m}(k) = \bar{\bar{C}}(k) = \frac{1}{p} \sum_{l=1}^p \bar{C}_l(k), \quad (22)$$

$s(k)$ – стандартное отклонение средних арифметических на k -ом уровне, мг/л безводного спирта, рассчитанное по формуле

$$s(k) = \sqrt{\frac{1}{p-1} \sum_{l=1}^p (\bar{C}_l(k) - \bar{\bar{C}}(k))^2}. \quad (23)$$

Критические значения критерия Граббса (для идентификации одного выбросового наблюдения) при количестве групп данных $p = 15$ и $n = 2$ будут равны: при уровне значимости 5 % – $G_{p \text{ крит}} = 2,549$, при уровне значимости 1 % – $G_{p \text{ крит}} = 2,806$.

Таблица 3 – Проверка данных на наличие выбросов по критерию Граббса

Условие прецизионности l	Уровень, k , мг/л безводного спирта											
	8,00 мг/л безводного спирта		40,0 мг/л безводного спирта		80,0 мг/л безводного спирта		400 мг/л безводного спирта		800 мг/л безводного спирта		4000 мг/л безводного спирта	
	C_1	C_2	C_1	C_2	C_1	C_2	C_1	C_2	C_1	C_2	C_1	C_2
1	8,50	8,37	41,2	41,1	81,3	80,8	410,6	406,7	812,3	807,0	4081,2	4075,8
2	9,12	8,36	39,0	39,0	80,2	81,4	407,1	406,4	812,5	820,0	4071,9	4055,6
3	8,21	8,52	40,8	41,0	81,6	78,5	408,6	409,2	815,4	817,6	4077,7	4082,8
4	8,51	9,08	38,5	40,1	81,3	82,6	407,8	407,8	810,1	807,1	4086,3	4085,9
5	8,25	8,31	40,7	41,2	81,4	81,2	407,4	414,5	812,8	811,4	4083,1	4079,6
6	8,85	8,77	39,6	41,2	79,5	78,1	410,5	406,5	812,1	811,8	4071,3	4083,1
7	8,79	8,57	40,7	40,6	80,1	80,5	410,9	411,7	816,3	815,7	4081,4	4071,2
8	8,54	8,24	40,3	39,5	81,2	82,5	409,8	410,3	817,6	817,6	4055,9	4068,8
9	8,21	8,31	40,5	39,8	81,2	77,3	411,5	414,9	815,1	811,9	4068,7	4068,9
10	9,04	8,75	42,1	41,5	80,4	81,4	411,0	410,0	813,5	811,0	4046,9	4071,2
11	8,20	8,11	41,0	41,6	77,1	79,7	406,8	400,7	814,1	818,6	4040,1	4063,4
12	8,70	8,73	41,3	39,1	78,4	81,2	407,1	401,5	814,0	819,1	4068,4	4067,5
13	8,52	8,83	38,5	39,5	77,3	77,7	406,8	406,6	807,4	807,0	4040,1	4058,8
14	8,82	9,02	42,1	40,5	78,1	77,2	411,0	411,3	809,6	818,5	4075,1	4059,9
15	8,46	8,80	41,1	41,3	81,5	81,3	410,8	414,8	816,9	813,4	4075,8	4093,0
Статистический критерий Граббса												
\bar{C}	8,58		40,5		80,1		409,0		813,6		4070,3	
S	0,25		0,9		1,5		2,8		3,2		11,5	
G_p	1,370		1,516		1,299		1,484		1,245		1,374	
G_l	1,727		1,659		1,752		1,857		1,981		1,815	
$G_{\text{крит}} 1\%$	2,806											
$G_{\text{крит}} 5\%$	2,549											

Поскольку для всех трех уровней статистические критерии Граббса не превысили своего 5%-го критического значения, то результаты считаются корректными и по ним оценивают общее среднее значение и стандартное отклонение промежуточной прецизионности.

Таблица 4 – Проверка данных на наличие выбросов по критерию Кохрена

Условие прецизионности <i>l</i>	Уровень, <i>k</i> , мг/л безводного спирта											
	8,00 мг/л безводного спирта		40,0 мг/л безводного спирта		80,0 мг/л безводного спирта		400 мг/л безводного спирта		800 мг/л безводного спирта		4000 мг/л безводного спирта	
	<i>C₁</i>	<i>C₂</i>	<i>C₁</i>	<i>C₂</i>	<i>C₁</i>	<i>C₂</i>	<i>C₁</i>	<i>C₂</i>	<i>C₁</i>	<i>C₂</i>	<i>C₁</i>	<i>C₂</i>
1	8,50	8,37	41,2	41,1	81,3	80,8	410,6	406,7	812,3	807,0	4081,2	4075,8
2	9,12	8,36	39,0	39,0	80,2	81,4	407,1	406,4	812,5	820,0	4071,9	4055,6
3	8,21	8,52	40,8	41,0	81,6	78,5	408,6	409,2	815,4	817,6	4077,7	4082,8
4	8,51	9,08	38,5	40,1	81,3	82,6	407,8	407,8	810,1	807,1	4086,3	4085,9
5	8,25	8,31	40,7	41,2	81,4	81,2	407,4	414,5	812,8	811,4	4083,1	4079,6
6	8,85	8,77	39,6	41,2	79,5	78,1	410,5	406,5	812,1	811,8	4071,3	4083,1
7	8,79	8,57	40,7	40,6	80,1	80,5	410,9	411,7	816,3	815,7	4081,4	4071,2
8	8,54	8,24	40,3	39,5	81,2	82,5	409,8	410,3	817,6	817,6	4055,9	4068,8
9	8,21	8,31	40,5	39,8	81,2	77,3	411,5	414,9	815,1	811,9	4068,7	4068,9
10	9,04	8,75	42,1	41,5	80,4	81,4	411,0	410,0	813,5	811,0	4046,9	4071,2
11	8,20	8,11	41,0	41,6	77,1	79,7	406,8	400,7	814,1	818,6	4040,1	4063,4
12	8,70	8,73	41,3	39,1	78,4	81,2	407,1	401,5	814,0	819,1	4068,4	4067,5
13	8,52	8,83	38,5	39,5	77,3	77,7	406,8	406,6	807,4	807,0	4040,1	4058,8
14	8,82	9,02	42,1	40,5	78,1	77,2	411,0	411,3	809,6	818,5	4075,1	4059,9
15	8,46	8,80	41,1	41,3	81,5	81,3	410,8	414,8	816,9	813,4	4075,8	4093,0
Статистический критерий Кохрена												
S_{max}^2	0,288		2,499		7,424		25,3		39,8		295,4	
<i>C</i>	0,376		0,316		0,311		0,281		0,312		0,215	
$C_{крит 1\%}$	0,471											
$C_{крит 5\%}$	0,575											

Рассчитанные значения критерия Кохрена меньше своего 5%-го критического значения, следовательно, полученные результаты признаются корректными.

Расчет общего среднего значения $\bar{C}(k)$, мг/л безводного спирта, дисперсий повторяемости $s_r^2(k)$, (мг/л безводного спирта)², и промежуточной прецизионности $s_{I(TO)}^2(k)$, (мг/л безводного спирта)², проводят согласно правилам дисперсионного анализа по пп. 8.4.4, 8.4.5 СТБ ISO 5725-2

$$s_r^2(k) = \frac{1}{2p} \sum_{l=1}^p (C_{1l}(k) - C_{2l}(k))^2, \quad (24)$$

$$s_L^2(k) = \frac{1}{p-1} \sum_{l=1}^p (\bar{C}_l(k) - \bar{C}(k))^2 - \frac{s_r^2(k)}{2}, \quad (25)$$

$$s_{I(TO)}^2(k) = s_L^2(k) + s_r^2(k). \quad (26)$$

Показатели прецизионности для методики измерений устанавливали следующим образом:

- показатель повторяемости $s_r(k)$, %, устанавливали, как максимальное относительное стандартное отклонение повторяемости из значений, рассчитанных для каждого уровня

$$s_r(k), \% = \frac{s_r(k)}{\bar{C}(k)} \cdot 100 \%. \quad (27)$$

- показатель промежуточной прецизионности $s_{I(TO)}(k)$, %, устанавливали, как максимальное относительное стандартное отклонение

промежуточной прецизионности из значений, рассчитанных для каждого уровня

$$s_{I(TO)}(k), \% = \frac{s_{I(TO)}(k)}{\bar{C}(k)} \cdot 100 \%. \quad (28)$$

На основании данных, полученных по формулам (27) и (28), в соответствии с подразд. 4.1 и п. 5.2.2 СТБ ИСО 5725-6 устанавливали предел повторяемости, $r(k)$, %, и предел промежуточной прецизионности, $r_{I(TO)}(k)$, %, по формулам

$$r(k) = 2,8 \cdot s_r(k), \quad (29)$$

$$r_{I(TO)}(k) = 2,8 \cdot s_{I(TO)}(k). \quad (30)$$

Принятые значения показателей прецизионности методики измерений для метилового спирта представлены в таблице 5. Так как оценки стандартных отклонений прецизионности S были получены по достаточно большому числу измерений, то в таблице 5 отчета и в таблице 2 методики вместо символа s использован символ σ – действительное стандартное отклонение прецизионности.

Таблица 5 – Общие средние, дисперсии повторяемости и промежуточной прецизионности при измерении массовой концентрации метилового спирта

Уровень, k	Массовая концентрация метилового спирта \bar{C} , мг/л безводного спирта	Показатель повторяемости σ_r , мг/л безводного спирта	Предел повторяемости, r , %	Показатель промежуточной прецизионности, $\sigma_{I(TO)}$, мг/л безводного спирта	Предел промежуточной прецизионности, $r_{I(TO)}$, %
1	8,58	0,226	7,37	0,295	9,61
2	40,5	0,726	5,02	1,011	7,00
3	80,1	1,262	4,41	1,717	6,01
4	409,0	2,451	1,68	3,306	2,26
5	813,6	2,916	1,00	3,818	1,31
6	4070,3	9,569	0,66	13,335	0,92

7 Оценивание показателя правильности

Правильность метода оценивали показателем смещения.

Правильность метода измерений определяли с помощью расчета 95 %-ных доверительных интервалов показателя правильности – лабораторного смещения результатов измерений $\hat{\delta}(k)$ (п. 4.7.2 СТБ ISO 5725-4).

Оценку смещения метода $\hat{\delta}(k)$, мг/л безводного спирта, находили из выражения

$$\hat{\delta}(k) = \bar{C}(k) - \mu(k), \quad (31)$$

где $\mu(k)$ – условно принятое эталонное значение массовой концентрации метилового спирта на k -ом уровне, мг/л безводного спирта.

Значения смещения могут принимать как отрицательные, так и

положительные значения.

95 %-ный доверительный интервал для лабораторного смещения для метилового спирта на k -ом уровне рассчитывали по выражению

$$\hat{\delta}(k) - A(k) \cdot s_{I(TO)}(k) \leq \delta(k) \leq \hat{\delta}(k) + A(k) \cdot s_{I(TO)}(k), \quad (32)$$

где $A(k)$ – величина, которую рассчитывали по формуле

$$A(k) = 1,96 \cdot \sqrt{\frac{n \cdot (\gamma^2(k) - 1) + 1}{\gamma^2(k) \cdot p \cdot n}}, \quad (33)$$

где $\gamma^2(k)$ – величина, которую рассчитывали по формуле

$$\gamma^2(k) = s_{I(TO)}^2(k) / s_r^2(k). \quad (34)$$

Если полученный интервал содержал нулевое значение, то смещение метода считалось незначимым при уровне значимости $\alpha = 5\%$.

Вариация оценки лабораторного смещения обусловлена разбросом результатов измерений и выражается как оценка стандартного отклонения метода $s_{\hat{\delta}}(k)$

$$s_{\hat{\delta}}^2(k) = \frac{s_{I(TO)}^2(k) - (1 - 1/n)s_r^2(k)}{p}. \quad (35)$$

Результаты оценки показателя правильности представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Общие средние, дисперсии повторяемости и промежуточной прецизионности при измерении массовой концентрации метилового спирта

Уровень, k	Массовая концентрация метилового спирта \bar{C} , мг/л безводного спирта	Оценка смещения метода $\hat{\delta}$, мг/л безводного спирта	Левая граница доверительный интервал для лабораторного смещения $\hat{\delta} - A \cdot s_{I(TO)}$, мг/л безводного спирта	Правая граница доверительный интервал для лабораторного смещения $\hat{\delta} + A \cdot s_{I(TO)}$, мг/л безводного спирта	Вариация оценки лабораторного смещения, $s_{\hat{\delta}}$, мг/л безводного спирта
1	8,58	-0,03	-0,153	0,097	0,0639
2	40,5	0,01	-0,428	0,454	0,22
3	80,1	-0,24	-0,983	0,502	0,38
4	409,0	-0,12	-1,542	1,307	0,73
5	813,6	0,61	-1,014	2,238	0,83
6	4070,3	4,92	-0,892	10,738	2,97

8 Алгоритм оценивания неопределенности измерений

Неопределенности измерений концентрации определяемых компонентов рассчитывают «эмпирическим методом» на основании экспериментальных данных по оценке точности методики, проведенных в одной лаборатории в соответствии с требованиями [5], [6], [7], а также СТБ ИСО 5725-1, СТБ ISO 5725-2, СТБ ИСО 5725-3, СТБ ISO 5725-4, СТБ ИСО 5725-5, СТБ ИСО 5725-6.

В соответствии с [5] стандартная неопределенность измерений массовой концентрации метилового спирта в k -ом стандартном растворе $u(k)$ рассчитывается по формуле

$$u(k) = \sqrt{s_{I(TO)}^2(k) + b^2(k)}, \quad (36)$$

где $b(k)$ – стандартная неопределенность метилового спирта в k -ом стандартном растворе, обусловленная смещением метода, мг/л безводного спирта, которая рассчитывается по формуле

$$b(k) = \sqrt{s_{\delta}^2(k) + u_{ref}^2(k) + \hat{\delta}^2(k)}, \quad (37)$$

где $u_{ref}(k)$ – стандартная неопределенность приписанного значения массовой концентрации метилового спирта в k -ом приготовленном стандартном растворе, мг/л безводного спирта.

Для количественного определения массовой концентрации метилового спирта предварительно устанавливают градуировочную характеристику, применяя градуировочные растворы с заданной массовой концентрацией метилового спирта.

8.1 Приготовление исходной водно-этанольной смеси

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

Цилиндром вместимостью 500 мл отмеряли 415 мл этилового ректифицированного спирта из пищевого сырья по и количественно переносили отмеренный объем в мерную колбу вместимостью 1000 мл. Добавляли приблизительно от 560 до 570 мл дистиллированной воды и перемешивали. Раствор термостатировали при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 30 мин, доводили дистиллированной водой до метки и перемешивали. Определяли плотность ВЭС $\rho^{BЭС}$, мг/л, и объемную долю этилового спирта в ВЭС $C_{BЭС}^{\text{этанол}}$ по п. 3 ГОСТ 3639.

8.1.1 Определение плотности и неопределенности плотности ВЭС

Плотность водно-этанольного раствора $\rho^{BЭС}$, мг/л, определяли в соответствии с разделом 3 ГОСТ 3639 с использованием $d = 2$ пикнометров и рассчитывали в соответствии с п. 3.4.1 ГОСТ 3639 по формуле

$$\rho_d^{BЭС} = \frac{m_{3d} - m_{1d}}{m_{2d} - m_{1d}} (\rho^{H_2O(20)} - \rho^{\text{воздух}}) + \rho^{\text{воздух}}, \quad (38)$$

где $\rho_d^{BЭС}$ – плотность ВЭС, определенная с использованием d -го пикнометра, г/мл;

m_{1d} – масса d -го пикнометра, мг;

m_{2d} – масса d -го пикнометра с водой, мг;

m_{3d} – масса d -го пикнометра с ВЭС, мг;

$\rho^{H_2O(20)}$ – плотность воды при 20 °С и нормальном давлении, $\rho^{H_2O(20)} = 998230$ мг/л (ГОСТ 3639);
 $\rho^{воздух}$ – плотность воздуха, $\rho^{воздух} = 1200$ мг/л (ГОСТ 3639).

Вычисление $\rho_d^{BЭC}$ проводили с точностью до пятого десятичного знака. За окончательный результат принимали среднее арифметическое значение двух параллельных определений $\rho^{BЭC}$, округленное до четвертого десятичного знака.

Результаты определения плотности ВЭС представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Результаты определения плотности ВЭС

Результаты измерений входных величин для определения плотности ВЭС						Результаты определения плотности ВЭС		
m_{11} , МГ	m_{12} , МГ	m_{21} , МГ	m_{22} , МГ	m_{31} , МГ	m_{32} , МГ	$\rho_1^{BЭC}$, МГ/Л	$\rho_2^{BЭC}$, МГ/Л	$\rho^{BЭC}$, МГ/Л
25751,2	25762,3	75687,0	75698,1	73176,8	73190,5	948110	948160	948100

Неопределенность плотности ВЭС, определенной с использованием d -го пикнометра $u(\rho_d^{BЭC})$, мг/л, рассчитывали по формуле

$$\begin{aligned}
 u(\rho_d^{BЭC}) = & \left[\left(\frac{\partial \rho_d^{BЭC}}{\partial m_{1d}} \cdot u(m_{1d}) \right)^2 + \left(\frac{\partial \rho_d^{BЭC}}{\partial m_{2d}} \cdot u(m_{2d}) \right)^2 + \left(\frac{\partial \rho_d^{BЭC}}{\partial m_{3d}} \cdot u(m_{3d}) \right)^2 + \right. \\
 & \left. + \left(\frac{\partial \rho_d^{BЭC}}{\partial \rho^{H_2O(20)}} \cdot u(\rho^{H_2O(20)}) \right)^2 + \left(\frac{\partial \rho_d^{BЭC}}{\partial \rho^{воздух}} \cdot u(\rho^{воздух}) \right)^2 \right]^{1/2} = \\
 & = \left[\left(\frac{(m_{2d} - m_{3d})(\rho^{H_2O(20)} - \rho^{воздух})}{(m_{2d} - m_{1d})^2} \cdot u(m_{1d}) \right)^2 + \right. \\
 & + \left(\frac{(m_{1d} - m_{3d})(\rho^{H_2O(20)} - \rho^{воздух})}{(m_{1d} - m_{2d})^2} \cdot u(m_{2d}) \right)^2 + \left(\frac{\rho^{воздух} - \rho^{H_2O(20)}}{m_{1d} - m_{2d}} \cdot u(m_{3d}) \right)^2 \\
 & \left. + \left(\frac{m_{1d} - m_{3d}}{m_{1d} - m_{2d}} \cdot u(\rho^{H_2O(20)}) \right)^2 + \left(\frac{m_{3d} - m_{2d}}{m_{1d} - m_{2d}} \cdot u(\rho^{воздух}) \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (39)
 \end{aligned}$$

где $u(m_{1d})$ – неопределенность массы d -го пикнометра, мг;

$u(m_{2d})$ – неопределенность массы d -го пикнометра с водой, мг;

$u(m_{3d})$ – неопределенность массы d -го пикнометра с ВЭС, мг;

$u(\rho^{H_2O(20)})$ – неопределенность плотности воды при 20 °С и нормальном давлении, мг/л;

$u(\rho^{воздух})$ – неопределенность плотности воздуха, мг/л.

Неопределенность плотности ВЭС $u(\rho^{BЭC})$, мг/л, определяли по формуле

$$u(\rho^{BЭC}) = \sqrt{\left(u(\rho_1^{BЭC}) \right)^2 + \left(u(\rho_2^{BЭC}) \right)^2}, \quad (40)$$

где $u(\rho_1^{BЭC})$ и $u(\rho_2^{BЭC})$ – неопределенность плотности ВЭС, определенной с

использованием 1-го и 2-го пикнометров, соответственно, мг/л.

Результаты расчета неопределенности плотности ВЭС представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Результаты расчета неопределенности плотности ВЭС

Неопределенность измерений входных величин для определения плотности ВЭС						Неопределенность плотности ВЭС		
$u(m_{11})$, мг	$u(m_{12})$, мг	$u(m_{21})$, мг	$u(m_{22})$, мг	$u(m_{31})$, мг	$u(m_{32})$, мг	$u(\rho_1^{ВЭС})$, мг/л	$u(\rho_2^{ВЭС})$, мг/л	$u(\rho^{ВЭС})$, мг/л
0,5774	0,5774	0,5774	0,5774	0,5774	0,5774	80,4	80,4	113,7

8.1.2 Определение объемной доли этанола и неопределенности объемной доли этанола в ВЭС

При определении объемной доли этилового спирта в ВЭС с использованием водно-спиртовых таблиц [4] было получено значение объемной доли этанола в ВЭС $C_{ВЭС}^{этанол} \pm \Delta C_{ВЭС}^{этанол} = 40,0 \pm 0,06 \%$.

В дальнейших расчетах используются значения объемной доли этилового спирта и неопределенности объемной доли этилового спирта в безразмерных величинах $C_{ВЭС}^{этанол} = 0,400$ и $\Delta C_{ВЭС}^{этанол} = 0,0006$, соответственно.

8.1.3 Определение массовой доли этанола и неопределенности массовой доли этанола в ВЭС

Массовую долю этилового спирта в ВЭС $W_{ВЭС}^{этанол}$ устанавливали по формуле

$$W_{ВЭС}^{этанол} = C_{ВЭС}^{этанол} \cdot \rho^{этанол} / \rho^{ВЭС}. \quad (41)$$

В результате расчетов по формуле (41) было получено значение массовой доли этилового спирта в ВЭС $W_{ВЭС}^{этанол} = 0,333$.

Неопределенность массовой доли этилового спирта в ВЭС $u(W_{ВЭС}^{этанол})$ устанавливали по формуле

$$u(W_{ВЭС}^{этанол}) = \sqrt{\left(\frac{\partial W_{ВЭС}^{этанол}}{\partial C_{ВЭС}^{этанол}} \cdot u(C_{ВЭС}^{этанол})\right)^2 + \left(\frac{\partial W_{ВЭС}^{этанол}}{\partial \rho^{этанол}} \cdot u(\rho^{этанол})\right)^2 + \left(\frac{\partial W_{ВЭС}^{этанол}}{\partial \rho^{ВЭС}} \cdot u(\rho^{ВЭС})\right)^2} = \quad (42)$$

$$= \sqrt{\left(\frac{W_{ВЭС}^{этанол}}{C_{ВЭС}^{этанол}} \cdot u(C_{ВЭС}^{этанол})\right)^2 + \left(\frac{W_{ВЭС}^{этанол}}{\rho^{этанол}} \cdot u(\rho^{этанол})\right)^2 + \left(\frac{W_{ВЭС}^{этанол}}{\rho^{ВЭС}} \cdot u(\rho^{ВЭС})\right)^2},$$

где $u(C_{ВЭС}^{этанол})$ – неопределенность объемной доли этанола в ВЭС;

$u(\rho^{этанол})$ – неопределенность плотности безводного этанола при нормальных условиях, мг/л.

В результате расчетов по формуле (42) было получено значение неопределенности массовой доли этилового спирта в ВЭС $u(W_{ВЭС}^{этанол}) = 0,0029$.

8.2 Приготовление градуировочного раствора А

В предварительно взвешенную с точностью до 0,001 г мерную колбу вместимостью 100 мл вносили 90820,5 мг ВЭС и взвешивали. Затем добавляли метиловый спирт (масса навески 156,3 мг). Содержимое колбы перемешивали. Колбу выдерживали при температуре (20 ± 2) °С в течение 25 мин.

8.2.1 Определение массовой доли, массовой концентрации и неопределенности массовой доли и массовой концентрации метанола в градуировочном растворе «А»

Массовую долю метилового спирта в градуировочном растворе «А» $W_{ГР-А}^{метанол}$, мг/мг, рассчитывали по формуле

$$W_{ГР-А}^{метанол} = \frac{P^{метанол} \cdot m_{ГР-А}^{метанол} + W_{ВЭС}^{метанол} \cdot m_{ГР-А}^{ВЭС}}{M_{ГР-А}}, \quad (43)$$

где

$$M_{ГР-А} = m_{ГР-А}^{ВЭС} + m_{ГР-А}^{метанол}, \quad (44)$$

где $P^{метанол}$ – массовая доля метилового спирта в исходном веществе метилового спирта, мг/мг;

$m_{ГР-А}^{метанол}$ – масса навески метилового спирта, внесенная в градуировочный раствор «А» для его приготовления, мг;

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

$W_{ВЭС}^{метанол}$ – массовая доля метилового спирта в ВЭС, установленная по формуле (74), мг/мг;

$M_{ГР-А}$ – масса приготовленного градуировочного раствора «А», мг.

Неопределенность массовой доли метилового спирта в градуировочном растворе «А» $u(W_{ГР-А}^{метанол})$, мг/мг, рассчитывали по формуле

$$\begin{aligned}
u(W_{ГР-А}^{\text{метанол}}) &= \left[\left(\frac{\partial W_{ГР-А}^{\text{метанол}}}{\partial P^{\text{метанол}}} \cdot u(P^{\text{метанол}}) \right)^2 + \left(\frac{\partial W_{ГР-А}^{\text{метанол}}}{\partial m_{ГР-А}^{\text{метанол}}} \cdot u(m_{ГР-А}^{\text{метанол}}) \right)^2 + \right. \\
&+ \left. \left(\frac{\partial W_{ГР-А}^{\text{метанол}}}{\partial W_{ВЭС}^{\text{метанол}}} \cdot u(W_{ВЭС}^{\text{метанол}}) \right)^2 + \left(\frac{\partial W_{ГР-А}^{\text{метанол}}}{\partial m_{ГР-А}^{\text{ВЭС}}} \cdot u(m_{ГР-А}^{\text{ВЭС}}) \right)^2 + \left(\frac{\partial W_{ГР-А}^{\text{метанол}}}{\partial M_{ГР-А}} \cdot u(M_{ГР-А}) \right)^2 \right]^{1/2} = \\
&= \left[\left(\frac{m_{ГР-А}^{\text{метанол}}}{M_{ГР-А}} \cdot u(P^{\text{метанол}}) \right)^2 + \left(\frac{P^{\text{метанол}}}{M_{ГР-А}} \cdot u(m_{ГР-А}^{\text{метанол}}) \right)^2 + \left(\frac{m_{ГР-А}^{\text{ВЭС}}}{M_{ГР-А}} \cdot u(W_{ВЭС}^{\text{метанол}}) \right)^2 + \right. \\
&\quad \left. + \left(\frac{W_{ВЭС}^{\text{метанол}}}{M_{ГР-А}} \cdot u(m_{ГР-А}^{\text{ВЭС}}) \right)^2 + \left(\frac{W_{ГР-А}^{\text{метанол}}}{M_{ГР-А}} \cdot u(M_{ГР-А}) \right)^2 \right]^{1/2},
\end{aligned} \tag{45}$$

где $u(P^{\text{метанол}})$ – неопределенность массовой доли метилового спирта в исходном веществе метилового спирта, мг/мг;

$u(m_{ГР-А}^{\text{метанол}})$ – неопределенность массы навески метилового спирта внесенной в градуировочный раствор «А» для его приготовления, мг;

$u(W_{ВЭС}^{\text{метанол}})$ – неопределенность массовой доли метилового спирта в ВЭС, установленная по формуле (75), мг/мг;

$u(m_{ГР-А}^{\text{ВЭС}})$ – неопределенность массы навески ВЭС, внесенной в градуировочный раствор «А» для его приготовления, мг;

$u(M_{ГР-А})$ – неопределенность массы приготовленного градуировочного раствора «А», мг.

Массовую концентрацию метилового спирта в градуировочном растворе «А» $C_{ГР-А}^{\text{метанол}}$, мг/л безводного спирта, рассчитывали по формуле

$$C_{ГР-А}^{\text{метанол}} = \frac{P^{\text{метанол}} \cdot m_{ГР-А}^{\text{метанол}} + W_{ВЭС}^{\text{метанол}} \cdot m_{ГР-А}^{\text{ВЭС}}}{W_{ВЭС}^{\text{этанол}} \cdot m_{ГР-А}^{\text{ВЭС}}} \cdot \rho^{\text{этанол}}. \tag{46}$$

Неопределенность массовой концентрации метилового спирта в градуировочном растворе «А» $u(C_{ГР-А}^{\text{метанол}})$, мг/л безводного спирта, рассчитывали по формуле

$$\begin{aligned}
u(C_{ГР-А}^{\text{метанол}}) &= \left[\left(\frac{\partial C_{ГР-А}^{\text{метанол}}}{\partial P^{\text{метанол}}} \cdot u(P^{\text{метанол}}) \right)^2 + \left(\frac{\partial C_{ГР-А}^{\text{метанол}}}{\partial m_{ГР-А}^{\text{метанол}}} \cdot u(m_{ГР-А}^{\text{метанол}}) \right)^2 \right. \\
&+ \left(\frac{\partial C_{ГР-А}^{\text{метанол}}}{\partial W_{ВЭС}^{\text{метанол}}} \cdot u(W_{ВЭС}^{\text{метанол}}) \right)^2 + \left(\frac{\partial C_{ГР-А}^{\text{метанол}}}{\partial m_{ГР-А}^{\text{ВЭС}}} \cdot u(m_{ГР-А}^{\text{ВЭС}}) \right)^2 + \\
&\left. + \left(\frac{\partial C_{ГР-А}^{\text{метанол}}}{\partial W_{ВЭС}^{\text{этанол}}} \cdot u(W_{ВЭС}^{\text{этанол}}) \right)^2 + \left(\frac{\partial C_{ГР-А}^{\text{метанол}}}{\partial \rho^{\text{этанол}}} \cdot u(\rho^{\text{этанол}}) \right)^2 \right]^{1/2} = \\
&= \left[\left(\frac{m_{ГР-А}^{\text{метанол}} \cdot \rho^{\text{этанол}}}{W_{ВЭС}^{\text{этанол}} \cdot m_{ГР-А}^{\text{ВЭС}}} \cdot u(P^{\text{метанол}}) \right)^2 + \left(\frac{P^{\text{метанол}} \cdot \rho^{\text{этанол}}}{W_{ВЭС}^{\text{этанол}} \cdot m_{ГР-А}^{\text{ВЭС}}} \cdot u(m_{ГР-А}^{\text{метанол}}) \right)^2 \right. \\
&+ \left(\frac{m_{ГР-А}^{\text{ВЭС}} \cdot \rho^{\text{этанол}}}{W_{ВЭС}^{\text{этанол}} \cdot m_{ГР-А}^{\text{ВЭС}}} \cdot u(W_{ВЭС}^{\text{метанол}}) \right)^2 + \left(\frac{W_{ВЭС}^{\text{метанол}} \cdot \rho^{\text{этанол}}}{W_{ВЭС}^{\text{этанол}} \cdot m_{ГР-А}^{\text{ВЭС}}} \cdot u(m_{ГР-А}^{\text{ВЭС}}) \right)^2 + \\
&\left. + \left(\frac{C_{ГР-А}^{\text{метанол}}}{W_{ВЭС}^{\text{этанол}}} \cdot u(W_{ВЭС}^{\text{этанол}}) \right)^2 + \left(\frac{C_{ГР-А}^{\text{метанол}}}{\rho^{\text{этанол}}} \cdot u(\rho^{\text{этанол}}) \right)^2 \right]^{1/2}.
\end{aligned} \tag{47}$$

8.2.2 Определение массовой доли и неопределенности массовой доли этанола в градуировочном растворе «А»

Массовую долю этилового спирта в градуировочном растворе «А» $W_{ГР-А}^{\text{этанол}}$, мг/мг, рассчитывали по формуле

$$W_{ГР-А}^{\text{этанол}} = \frac{W_{ВЭС}^{\text{этанол}} \cdot m_{ГР-А}^{\text{ВЭС}}}{M_{ГР-А}}. \tag{48}$$

Неопределенность массовой доли этилового спирта в градуировочном растворе «А» $u(W_{ГР-А}^{\text{этанол}})$, мг/мг, рассчитывали по формуле

$$\begin{aligned}
u(W_{ГР-А}^{\text{этанол}}) &= \left[\left(\frac{\partial W_{ГР-А}^{\text{этанол}}}{\partial W_{ВЭС}^{\text{этанол}}} \cdot u(W_{ВЭС}^{\text{этанол}}) \right)^2 + \left(\frac{\partial W_{ГР-А}^{\text{этанол}}}{\partial m_{ГР-А}^{\text{ВЭС}}} \cdot u(m_{ГР-А}^{\text{ВЭС}}) \right)^2 \right. \\
&+ \left. \left(\frac{\partial W_{ГР-А}^{\text{этанол}}}{\partial M_{ГР-А}} \cdot u(M_{ГР-А}) \right)^2 \right]^{1/2} = \left[\left(\frac{W_{ГР-А}^{\text{этанол}}}{W_{ВЭС}^{\text{этанол}}} \cdot u(W_{ВЭС}^{\text{этанол}}) \right)^2 + \right. \\
&\left. + \left(\frac{W_{ГР-А}^{\text{этанол}}}{m_{ГР-А}^{\text{ВЭС}}} \cdot u(m_{ГР-А}^{\text{ВЭС}}) \right)^2 + \left(\frac{W_{ГР-А}^{\text{этанол}}}{M_{ГР-А}} \cdot u(M_{ГР-А}) \right)^2 \right]^{1/2}.
\end{aligned} \tag{49}$$

8.3 Приготовление градуировочных растворов «В», «С», «D», «E», «F» и «G»

В предварительно взвешенную с точностью до 0,001 г мерную колбу вместимостью 100 мл вносили ВЭС и взвешивали. Затем добавляли градуировочный раствор «А» и взвешивали. Содержимое колб

перемешивали. Колбу выдерживали при температуре (20 ± 2) °С в течение 25 мин. Результаты взвешиваний при приготовлении градуировочных растворов «В», «С», «D», «Е», «F» и «G» представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Результаты взвешиваний ВЭС и градуировочного раствора «А» при приготовлении градуировочных растворов «В», «С», «D», «Е», «F» и «G»

Градуировочный раствор	Масса градуировочного раствора «А», мг	Масса ВЭС, мг
В	48482,9	48370,1
С	19755,4	80382,5
D	9461,6	81356,8
Е	1699,4	81180,9
F	748,8	81434,7
G	102,2	99055,6

Массовую концентрацию метилового спирта в k -ом градуировочном растворе $C_{ГР-k}^{\text{метанол}}$, мг/л безводного спирта, рассчитывали по формуле

$$C_{ГР-k}^{\text{метанол}} = \frac{W_{ГР-A}^{\text{метанол}} \cdot m_{ГР-k}^{ГР-A} + W_{ВЭС}^{\text{метанол}} \cdot m_{ГР-k}^{ВЭС}}{W_{ГР-A}^{\text{этанол}} \cdot m_{ГР-k}^{ГР-A} + W_{ВЭС}^{\text{этанол}} \cdot m_{ГР-k}^{ВЭС}} \cdot \rho^{\text{этанол}}, \quad (50)$$

где $m_{ГР-k}^{ГР-A}$ – масса навески градуировочного раствора «А», внесенная в k -ый градуировочный раствор для его приготовления, мг;

$m_{ГР-k}^{ВЭС}$ – масса навески ВЭС, внесенная в k -ый градуировочный раствор для его приготовления, мг.

Неопределенность массовой концентрации метилового спирта в k -ом градуировочном растворе $u(C_{ГР-k}^{\text{метанол}})$, мг/л безводного спирта, рассчитывали по формуле

$$\begin{aligned}
u(C_{ГР-k}^{\text{метанол}}) = & \left[\left(\frac{\partial C_{ГР-k}^{\text{метанол}}}{\partial \rho^{\text{этанол}}} \cdot u(\rho^{\text{этанол}}) \right)^2 + \left(\frac{\partial C_{ГР-k}^{\text{метанол}}}{\partial W_{ГР-A}^{\text{метанол}}} \cdot u(W_{ГР-A}^{\text{метанол}}) \right)^2 + \right. \\
& + \left(\frac{\partial C_{ГР-k}^{\text{метанол}}}{\partial m_{ГР-k}^{\text{ГР-A}}} \cdot u(m_{ГР-k}^{\text{ГР-A}}) \right)^2 + \left(\frac{\partial C_{ГР-k}^{\text{метанол}}}{\partial W_{ВЭС}^{\text{метанол}}} \cdot u(W_{ВЭС}^{\text{метанол}}) \right)^2 + \\
& + \left(\frac{\partial C_{ГР-k}^{\text{метанол}}}{\partial m_{ГР-k}^{\text{ВЭС}}} \cdot u(m_{ГР-k}^{\text{ВЭС}}) \right)^2 + \left(\frac{\partial C_{ГР-k}^{\text{метанол}}}{\partial W_{ГР-A}^{\text{этанол}}} \cdot u(W_{ГР-A}^{\text{этанол}}) \right)^2 + \\
& \left. + \left(\frac{\partial C_{ГР-k}^{\text{метанол}}}{\partial W_{ВЭС}^{\text{этанол}}} \cdot u(W_{ВЭС}^{\text{этанол}}) \right)^2 \right]^{1/2} = \left[\left(\frac{C_{ГР-k}^{\text{метанол}}}{\rho^{\text{этанол}}} \cdot u(\rho^{\text{этанол}}) \right)^2 + \right. \\
& + \left(\frac{m_{ГР-k}^{\text{ГР-A}} \cdot \rho^{\text{этанол}}}{W_{ГР-A}^{\text{этанол}} \cdot m_{ГР-k}^{\text{ГР-A}} + W_{ВЭС}^{\text{этанол}} \cdot m_{ГР-k}^{\text{ВЭС}}} \cdot u(W_{ГР-A}^{\text{этанол}}) \right)^2 + \\
& + \left(m_{ГР-k}^{\text{ВЭС}} \cdot \rho^{\text{этанол}} \cdot \frac{W_{ВЭС}^{\text{этанол}} \cdot W_{ГР-A}^{\text{метанол}} - W_{ГР-A}^{\text{этанол}} \cdot W_{ВЭС}^{\text{метанол}}}{(W_{ГР-A}^{\text{этанол}} \cdot m_{ГР-k}^{\text{ГР-A}} + W_{ВЭС}^{\text{этанол}} \cdot m_{ГР-k}^{\text{ВЭС}})^2} \cdot u(m_{ГР-k}^{\text{ГР-A}}) \right)^2 + \\
& + \left(\frac{m_{ГР-k}^{\text{ВЭС}} \cdot \rho^{\text{этанол}}}{W_{ГР-A}^{\text{этанол}} \cdot m_{ГР-k}^{\text{ГР-A}} + W_{ВЭС}^{\text{этанол}} \cdot m_{ГР-k}^{\text{ВЭС}}} \cdot u(W_{ВЭС}^{\text{этанол}}) \right)^2 + \\
& + \left(m_{ГР-k}^{\text{ГР-A}} \cdot \rho^{\text{этанол}} \cdot \frac{W_{ГР-A}^{\text{этанол}} \cdot W_{ВЭС}^{\text{метанол}} - W_{ВЭС}^{\text{этанол}} \cdot W_{ГР-A}^{\text{метанол}}}{(W_{ГР-A}^{\text{этанол}} \cdot m_{ГР-k}^{\text{ГР-A}} + W_{ВЭС}^{\text{этанол}} \cdot m_{ГР-k}^{\text{ВЭС}})^2} \cdot u(m_{ГР-k}^{\text{ВЭС}}) \right)^2 + \\
& + \left(-m_{ГР-k}^{\text{ГР-A}} \cdot \rho^{\text{этанол}} \cdot \frac{W_{ГР-A}^{\text{метанол}} \cdot m_{ГР-k}^{\text{ГР-A}} + W_{ВЭС}^{\text{метанол}} \cdot m_{ГР-k}^{\text{ВЭС}}}{(W_{ГР-A}^{\text{этанол}} \cdot m_{ГР-k}^{\text{ГР-A}} + W_{ВЭС}^{\text{этанол}} \cdot m_{ГР-k}^{\text{ВЭС}})^2} \cdot u(W_{ГР-A}^{\text{этанол}}) \right)^2 + \\
& \left. + \left(-m_{ГР-k}^{\text{ВЭС}} \cdot \rho^{\text{этанол}} \cdot \frac{W_{ГР-A}^{\text{метанол}} \cdot m_{ГР-k}^{\text{ГР-A}} + W_{ВЭС}^{\text{метанол}} \cdot m_{ГР-k}^{\text{ВЭС}}}{(W_{ГР-A}^{\text{этанол}} \cdot m_{ГР-k}^{\text{ГР-A}} + W_{ВЭС}^{\text{этанол}} \cdot m_{ГР-k}^{\text{ВЭС}})^2} \cdot u(W_{ВЭС}^{\text{этанол}}) \right)^2 \right]^{1/2},
\end{aligned} \tag{51}$$

где $u(m_{ГР-k}^{\text{ГР-A}})$ – неопределенность массы навески градуировочного раствора «А», внесенной в k -й градуировочный раствор для его приготовления, мг; $u(m_{ГР-k}^{\text{ВЭС}})$ – неопределенность массы навески ВЭС, внесенной в k -й градуировочный раствор для его приготовления, мг.

8.4 Определение массовой доли метилового спирта в ВЭС

Определение массовой доли метилового спирта в ВЭС выполняется методом последовательных итераций.

8.4.1 Измерения ВЭС и градуировочного раствора «D»

Измерения ВЭС и градуировочного раствора «D» выполняли в соответствии с разделом 9 методики. Результаты выполнения измерений представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Результаты выполнения измерений ВЭС и градуировочного раствора «D»

№ измерения	Площадь под пиком, полученная при измерении ВЭС, мВ·мин		Площадь под пиком, полученная при измерении градуировочного раствора «D», мВ·мин	
	метанол	этанол	метанол	этанол
1	0,05441614	12660,77	6,067414	13953,93
2	0,05148475	12516,96	6,940392	15964,48

8.4.2 Определение массовой доли и неопределенности массовой доли метилового спирта в ВЭС в нулевом приближении

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

8.4.3 Определение массовой доли и неопределенности массовой доли метилового спирта в ВЭС в первом приближении

Массовую долю метилового спирта в градуировочном растворе «А» в нулевом приближении $W_{ГР-А}^{метанол}(0)$, мг/мг, рассчитывали по формуле

$$W_{ГР-А}^{метанол}(0) = \frac{P^{метанол} \cdot m_{ГР-А}^{метанол} + W_{ВЭС}^{метанол}(0) \cdot m_{ГР-А}^{ВЭС}}{M_{ГР-А}} = \frac{P^{метанол} \cdot m_{ГР-А}^{метанол}}{M_{ГР-А}}. \quad (52)$$

Неопределенность массовой доли метилового спирта в градуировочном растворе «А» в нулевом приближении $u(W_{ГР-А}^{метанол}(0))$, мг/мг, рассчитывали по формуле

$$u(W_{ГР-А}^{метанол}(0)) = \left[\left(\frac{\partial W_{ГР-А}^{метанол}(0)}{\partial P^{метанол}} \cdot u(P^{метанол}) \right)^2 + \left(\frac{\partial W_{ГР-А}^{метанол}(0)}{\partial m_{ГР-А}^{метанол}} \cdot u(m_{ГР-А}^{метанол}) \right)^2 + \left(\frac{\partial W_{ГР-А}^{метанол}(0)}{\partial M_{ГР-А}} \cdot u(M_{ГР-А}) \right)^2 \right]^{1/2} = \left[\left(\frac{W_{ГР-А}^{метанол}(0)}{P^{метанол}} \cdot u(P^{метанол}) \right)^2 + \left(\frac{W_{ГР-А}^{метанол}(0)}{m_{ГР-А}^{метанол}} \cdot u(m_{ГР-А}^{метанол}) \right)^2 + \left(\frac{W_{ГР-А}^{метанол}(0)}{M_{ГР-А}} \cdot u(M_{ГР-А}) \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (53)$$

Массовую концентрацию метилового спирта в градуировочном растворе «D» в нулевом приближении $W_{ГР-D}^{метанол}(0)$, мг/л безводного спирта, рассчитывали по формуле

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

$$= \frac{W_{ГР-A}^{\text{метанол}}(0) \cdot m_{ГР-D}^{ГР-A}}{W_{ГР-A}^{\text{этанол}} \cdot m_{ГР-D}^{ГР-A} + W_{ВЭС}^{\text{этанол}} \cdot m_{ГР-D}^{ВЭС}} \cdot \rho^{\text{этанол}}, \quad (54)$$

где $m_{ГР-D}^{ГР-A}$ – 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.

Неопределенность массовой концентрации метилового спирта в градуировочном растворе «D» в нулевом приближении $u(C_{ГР-D}^{\text{метанол}}(0))$, мг/л безводного спирта, рассчитывали по формуле

$$u(C_{ГР-D}^{\text{метанол}}(0)) = \left[\left(\frac{\partial C_{ГР-D}^{\text{метанол}}(0)}{\partial W_{ГР-A}^{\text{метанол}}(0)} \cdot u(W_{ГР-A}^{\text{метанол}}(0)) \right)^2 + \left(\frac{\partial C_{ГР-D}^{\text{метанол}}(0)}{\partial \rho^{\text{этанол}}} \cdot u(\rho^{\text{этанол}}) \right)^2 + \right.$$

$$+ \left(\frac{\partial C_{ГР-D}^{\text{метанол}}(0)}{\partial W_{ГР-A}^{\text{этанол}}} \cdot u(W_{ГР-A}^{\text{этанол}}) \right)^2 + \left(\frac{\partial C_{ГР-D}^{\text{метанол}}(0)}{\partial m_{ГР-D}^{ГР-A}} \cdot u(m_{ГР-D}^{ГР-A}) \right)^2 +$$

$$+ \left. \left(\frac{\partial C_{ГР-D}^{\text{метанол}}(0)}{\partial W_{ВЭС}^{\text{этанол}}} \cdot u(W_{ВЭС}^{\text{этанол}}) \right)^2 + \left(\frac{\partial C_{ГР-D}^{\text{метанол}}(0)}{\partial m_{ГР-D}^{ВЭС}} \cdot u(m_{ГР-D}^{ВЭС}) \right)^2 \right]^{1/2} =$$

$$= \left[\left(\frac{C_{ГР-D}^{\text{метанол}}(0)}{W_{ГР-A}^{\text{метанол}}(0)} \cdot u(W_{ГР-A}^{\text{метанол}}(0)) \right)^2 + \left(\frac{C_{ГР-D}^{\text{метанол}}(0)}{\rho^{\text{этанол}}} \cdot u(\rho^{\text{этанол}}) \right)^2 + \right.$$

$$+ \left(\frac{W_{ГР-A}^{\text{метанол}}(0) \cdot W_{ВЭС}^{\text{этанол}} \cdot m_{ГР-D}^{ВЭС} \cdot \rho^{\text{этанол}}}{(W_{ГР-A}^{\text{этанол}} \cdot m_{ГР-D}^{ГР-A} + W_{ВЭС}^{\text{этанол}} \cdot m_{ГР-D}^{ВЭС})^2} \cdot u(W_{ГР-A}^{\text{этанол}}) \right)^2 +$$

$$+ \left(\frac{-W_{ГР-A}^{\text{метанол}}(0) \cdot (W_{ГР-A}^{\text{этанол}})^2 \cdot \rho^{\text{этанол}}}{(W_{ГР-A}^{\text{этанол}} \cdot m_{ГР-D}^{ГР-A} + W_{ВЭС}^{\text{этанол}} \cdot m_{ГР-D}^{ВЭС})^2} \cdot u(m_{ГР-D}^{ГР-A}) \right)^2 +$$

$$+ \left(\frac{-W_{ГР-A}^{\text{метанол}}(0) \cdot W_{ГР-A}^{\text{этанол}} \cdot m_{ГР-D}^{ВЭС} \cdot \rho^{\text{этанол}}}{(W_{ГР-A}^{\text{этанол}} \cdot m_{ГР-D}^{ГР-A} + W_{ВЭС}^{\text{этанол}} \cdot m_{ГР-D}^{ВЭС})^2} \cdot u(W_{ВЭС}^{\text{этанол}}) \right)^2 +$$

$$+ \left. \left(\frac{-W_{ГР-A}^{\text{метанол}}(0) \cdot W_{ГР-A}^{\text{этанол}} \cdot W_{ВЭС}^{\text{этанол}} \cdot \rho^{\text{этанол}}}{(W_{ГР-A}^{\text{этанол}} \cdot m_{ГР-D}^{ГР-A} + W_{ВЭС}^{\text{этанол}} \cdot m_{ГР-D}^{ВЭС})^2} \cdot u(m_{ГР-D}^{ВЭС}) \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (55)$$

где $u(m_{ГР-D}^{ГР-A})$ – неопределенность массы градуировочного раствора «А», внесенной в градуировочный раствор «D», при приготовлении градуировочного раствора «D», мг;

$u(m_{GP-D}^{BЭС})$ – неопределенность массы ВЭС, внесенной в градуировочный раствор «D», при приготовлении градуировочного раствора «D», мг.

Расчет градуировочного коэффициента в нулевом приближении $RRF_{метанол}^{этанол}(0)$ выполняли в соответствии с п. 8.3 методики по следующей формуле

$$RRF_{метанол}^{этанол}(0) = \frac{C_{метанол}^{этанол}(0)}{\rho^{этанол}} \cdot \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M \frac{A_j^{этанол}(GP-D)}{A_j^{метанол}(GP-D)}, \quad (56)$$

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

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

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

Для упрощения представления формулы (56) вводили переменную

$$y_j(GP-D) = A_j^{этанол}(GP-D) / A_j^{метанол}(GP-D). \quad (57)$$

Поскольку $M = 2$, формулу (56) можно представить в виде

$$RRF_{метанол}^{этанол}(0) = \frac{C_{метанол}^{этанол}(0)}{\rho^{этанол}} \cdot \frac{1}{2} \cdot (y_1(GP-D) + y_2(GP-D)). \quad (58)$$

Неопределенность градуировочного коэффициента в нулевом приближении $u(RRF_{метанол}^{этанол}(0))$ рассчитывали по формуле

$$\begin{aligned} u(RRF_{метанол}^{этанол}(0)) &= \left[\left(\frac{\partial RRF_{метанол}^{этанол}(0)}{\partial C_{метанол}^{этанол}(0)} \cdot u(C_{метанол}^{этанол}(0)) \right)^2 + \right. \\ &+ \left(\frac{\partial RRF_{метанол}^{этанол}(0)}{\partial \rho^{этанол}} \cdot u(\rho^{этанол}) \right)^2 + \left(\frac{\partial RRF_{метанол}^{этанол}(0)}{\partial y_1(GP-D)} \cdot u(y_1(GP-D)) \right)^2 + \\ &\left. + \left(\frac{\partial RRF_{метанол}^{этанол}(0)}{\partial y_2(GP-D)} \cdot u(y_2(GP-D)) \right)^2 \right]^{1/2} = \\ &= \left[\left(\frac{RRF_{метанол}^{этанол}(0)}{C_{метанол}^{этанол}(0)} \cdot u(C_{метанол}^{этанол}(0)) \right)^2 + \left(\frac{RRF_{метанол}^{этанол}(0)}{\rho^{этанол}} \cdot u(\rho^{этанол}) \right)^2 + \right. \\ &\left. + \left(\frac{C_{метанол}^{этанол}(0)}{2 \cdot \rho^{этанол}} \cdot u(y_1(GP-D)) \right)^2 + \left(\frac{C_{метанол}^{этанол}(0)}{2 \cdot \rho^{этанол}} \cdot u(y_2(GP-D)) \right)^2 \right]^{1/2}, \end{aligned} \quad (59)$$

где $u(y_1(GP-D))$ и $u(y_2(GP-D))$ – неопределенности отношений величин отклика детектора на метиловый спирт и величин отклика детектора на

этанол, полученных в результате 1-го и 2-го измерения градуировочного раствора «D», соответственно.

Массовую концентрацию метилового спирта в ВЭС в первом приближении $C_{ВЭС}^{метанол}(I)$, мг/л безводного спирта, рассчитывали по формуле

$$C_{ВЭС}^{метанол}(I) = RRF_{метанол}^{этанол}(0) \cdot \rho^{этанол} \cdot \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M \frac{A_j^{этанол}(ВЭС)}{A_j^{метанол}(ВЭС)}, \quad (60)$$

где $A_j^{метанол}(ВЭС)$ – величина отклика детектора на метанол, полученная в результате j -го измерения ВЭС (величина площади под пиком), мВ·мин;
 $A_j^{этанол}(ВЭС)$ – величина отклика детектора на этанол, полученная в результате j -го измерения ВЭС (величина площади под пиком), мВ·мин;
 M – число измерений ВЭС, $M = 2$.

Для упрощения представления формулы (60) вводили переменную

$$y_j(ВЭС) = A_j^{этанол}(ВЭС) / A_j^{метанол}(ВЭС). \quad (61)$$

Поскольку $M = 2$, формулу (56) можно представить в виде

$$C_{ВЭС}^{метанол}(I) = RRF_{метанол}^{этанол}(0) \cdot \rho^{этанол} \cdot \frac{1}{2} (y_1(ВЭС) + y_2(ВЭС)). \quad (62)$$

Неопределенность массовой концентрации метилового спирта в ВЭС в первом приближении $u(C_{ВЭС}^{метанол}(I))$, мг/л безводного спирта, рассчитывали по формуле

$$\begin{aligned} u(C_{ВЭС}^{метанол}(I)) = & \left[\left(\frac{\partial C_{ВЭС}^{метанол}(I)}{\partial RRF_{метанол}^{этанол}(0)} \cdot u(RRF_{метанол}^{этанол}(0)) \right)^2 + \right. \\ & + \left(\frac{\partial C_{ВЭС}^{метанол}(I)}{\partial \rho^{этанол}} \cdot u(\rho^{этанол}) \right)^2 + \left(\frac{\partial C_{ВЭС}^{метанол}(I)}{\partial y_1(ВЭС)} \cdot u(y_1(ВЭС)) \right)^2 + \\ & \left. + \left(\frac{\partial C_{ВЭС}^{метанол}(I)}{\partial y_2(ВЭС)} \cdot u(y_2(ВЭС)) \right)^2 \right]^{1/2} = \left[\left(\frac{C_{ВЭС}^{метанол}(I)}{RRF_{метанол}^{этанол}(0)} \cdot u(RRF_{метанол}^{этанол}(0)) \right)^2 + \right. \\ & + \left(\frac{C_{ВЭС}^{метанол}(I)}{\rho^{этанол}} \cdot u(\rho^{этанол}) \right)^2 + \left(\frac{RRF_{метанол}^{этанол}(0) \cdot \rho^{этанол}}{2} \cdot u(y_1(ВЭС)) \right)^2 + \\ & \left. + \left(\frac{RRF_{метанол}^{этанол}(0) \cdot \rho^{этанол}}{2} \cdot u(y_2(ВЭС)) \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (63) \end{aligned}$$

где $u(y_1(ГР-D))$ и $u(y_2(ГР-D))$ – неопределенности отношений величин отклика детектора на метиловый спирт и величин отклика детектора на этанол, полученных в результате 1-го и 2-го измерения градуировочного раствора «D», соответственно.

Массовую долю метилового спирта в ВЭС в первом приближении $W_{ВЭС}^{\text{метанол}}(I)$, мг/мг, рассчитывали по формуле

$$W_{ВЭС}^{\text{метанол}}(I) = \frac{C_{ВЭС}^{\text{метанол}}(I) \cdot C_{ВЭС}^{\text{этанол}}}{\rho^{ВЭС}}. \quad (64)$$

Неопределенность массовой доли метилового спирта в ВЭС в первом приближении $u(W_{ВЭС}^{\text{метанол}}(I))$, мг/мг, рассчитывали по формуле

$$\begin{aligned} u(W_{ВЭС}^{\text{метанол}}(I)) = & \left[\left(\frac{\partial W_{ВЭС}^{\text{метанол}}(I)}{\partial C_{ВЭС}^{\text{метанол}}(I)} \cdot u(C_{ВЭС}^{\text{метанол}}(I)) \right)^2 + \left(\frac{\partial W_{ВЭС}^{\text{метанол}}(I)}{\partial C_{ВЭС}^{\text{этанол}}} \cdot u(C_{ВЭС}^{\text{этанол}}) \right)^2 + \right. \\ & \left. + \left(\frac{\partial W_{ВЭС}^{\text{метанол}}(I)}{\partial \rho^{ВЭС}} \cdot u(\rho^{ВЭС}) \right)^2 \right]^{1/2} = \left[\left(\frac{W_{ВЭС}^{\text{метанол}}(I)}{C_{ВЭС}^{\text{метанол}}(I)} \cdot u(C_{ВЭС}^{\text{метанол}}(I)) \right)^2 + \right. \\ & \left. + \left(\frac{W_{ВЭС}^{\text{метанол}}(I)}{C_{ВЭС}^{\text{этанол}}} \cdot u(C_{ВЭС}^{\text{этанол}}) \right)^2 + \left(\frac{W_{ВЭС}^{\text{метанол}}(I)}{\rho^{ВЭС}} \cdot u(\rho^{ВЭС}) \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (65) \end{aligned}$$

8.4.4 Определение массовой доли и неопределенности массовой доли метилового в ВЭС во втором приближении

Массовую долю метилового спирта в градуировочном растворе «А» в первом приближении $W_{ГР-А}^{\text{метанол}}(I)$, мг/мг, рассчитывали по формуле

$$W_{ГР-А}^{\text{метанол}}(I) = \frac{P^{\text{метанол}} \cdot m_{ГР-А}^{\text{метанол}} + W_{ВЭС}^{\text{метанол}}(I) \cdot m_{ГР-А}^{\text{ВЭС}}}{M_{ГР-А}}. \quad (66)$$

Неопределенность массовой доли метилового спирта в градуировочном растворе «А» в первом приближении $u(W_{ГР-А}^{\text{метанол}}(I))$, мг/мг, рассчитывали по формуле

$$\begin{aligned} u(W_{ГР-А}^{\text{метанол}}(I)) = & \left[\left(\frac{\partial W_{ГР-А}^{\text{метанол}}(I)}{\partial P^{\text{метанол}}} \cdot u(P^{\text{метанол}}) \right)^2 + \left(\frac{\partial W_{ГР-А}^{\text{метанол}}(I)}{\partial m_{ГР-А}^{\text{метанол}}} \cdot u(m_{ГР-А}^{\text{метанол}}) \right)^2 + \right. \\ & + \left(\frac{\partial W_{ГР-А}^{\text{метанол}}(I)}{\partial W_{ВЭС}^{\text{метанол}}(I)} \cdot u(W_{ВЭС}^{\text{метанол}}(I)) \right)^2 + \left(\frac{\partial W_{ГР-А}^{\text{метанол}}(I)}{\partial m_{ГР-А}^{\text{ВЭС}}} \cdot u(m_{ГР-А}^{\text{ВЭС}}) \right)^2 + \\ & \left. + \left(\frac{\partial W_{ГР-А}^{\text{метанол}}(I)}{\partial M_{ГР-А}} \cdot u(M_{ГР-А}) \right)^2 \right]^{1/2} = \left[\left(\frac{m_{ГР-А}^{\text{метанол}}}{M_{ГР-А}} \cdot u(P^{\text{метанол}}) \right)^2 + \right. \\ & + \left(\frac{P^{\text{метанол}}}{M_{ГР-А}} \cdot u(m_{ГР-А}^{\text{метанол}}) \right)^2 + \left(\frac{m_{ГР-А}^{\text{ВЭС}}}{M_{ГР-А}} \cdot u(W_{ВЭС}^{\text{метанол}}(I)) \right)^2 + \\ & \left. + \left(\frac{W_{ВЭС}^{\text{метанол}}(I)}{M_{ГР-А}} \cdot u(m_{ГР-А}^{\text{ВЭС}}) \right)^2 + \left(\frac{W_{ГР-А}^{\text{метанол}}(I)}{M_{ГР-А}} \cdot u(M_{ГР-А}) \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (67) \end{aligned}$$

Массовую концентрацию метилового спирта в градуировочном растворе «D» в первом приближении $C_{ГР-k}^{\text{метанол}}(I)$, мг/л безводного спирта, рассчитывали по формуле

$$C_{ГР-D}^{\text{метанол}}(I) = \frac{W_{ГР-A}^{\text{метанол}}(I) \cdot m_{ГР-D}^{ГР-A} + W_{ВЭС}^{\text{метанол}}(I) \cdot m_{ГР-D}^{ВЭС}}{W_{ГР-A}^{\text{этанол}} \cdot m_{ГР-D}^{ГР-A} + W_{ВЭС}^{\text{этанол}} \cdot m_{ГР-D}^{ВЭС}} \cdot \rho^{\text{этанол}}. \quad (68)$$

Неопределенность массовой концентрации метилового спирта в градуировочном растворе «D» в первом приближении $C_{ГР-D}^{\text{метанол}}(I)$, мг/л безводного спирта, рассчитывали по формуле

$$\begin{aligned} u(C_{ГР-D}^{\text{метанол}}(I)) &= \left[\left(\frac{\partial C_{ГР-D}^{\text{метанол}}(I)}{\partial W_{ГР-A}^{\text{метанол}}(I)} \cdot u(W_{ГР-A}^{\text{метанол}}(I)) \right)^2 + \left(\frac{\partial C_{ГР-D}^{\text{метанол}}(I)}{\partial \rho^{\text{этанол}}} \cdot u(\rho^{\text{этанол}}) \right)^2 + \right. \\ &+ \left(\frac{\partial C_{ГР-D}^{\text{метанол}}(I)}{\partial W_{ГР-A}^{\text{этанол}}} \cdot u(W_{ГР-A}^{\text{этанол}}) \right)^2 + \left(\frac{\partial C_{ГР-D}^{\text{метанол}}(I)}{\partial m_{ГР-D}^{ГР-A}} \cdot u(m_{ГР-D}^{ГР-A}) \right)^2 + \\ &+ \left. \left(\frac{\partial C_{ГР-D}^{\text{метанол}}(I)}{\partial W_{ВЭС}^{\text{этанол}}} \cdot u(W_{ВЭС}^{\text{этанол}}) \right)^2 + \left(\frac{\partial C_{ГР-D}^{\text{метанол}}(I)}{\partial m_{ГР-D}^{ВЭС}} \cdot u(m_{ГР-D}^{ВЭС}) \right)^2 \right]^{1/2} = \\ &= \left[\left(\frac{C_{ГР-D}^{\text{метанол}}(I)}{W_{ГР-A}^{\text{метанол}}(I)} \cdot u(W_{ГР-A}^{\text{метанол}}(I)) \right)^2 + \left(\frac{C_{ГР-D}^{\text{метанол}}(I)}{\rho^{\text{этанол}}} \cdot u(\rho^{\text{этанол}}) \right)^2 + \right. \\ &+ \left(\frac{W_{ГР-A}^{\text{метанол}}(I) \cdot W_{ВЭС}^{\text{этанол}} \cdot m_{ГР-D}^{ВЭС} \cdot \rho^{\text{этанол}}}{(W_{ГР-A}^{\text{этанол}} \cdot m_{ГР-D}^{ГР-A} + W_{ВЭС}^{\text{этанол}} \cdot m_{ГР-D}^{ВЭС})^2} \cdot u(W_{ГР-A}^{\text{этанол}}) \right)^2 + \\ &+ \left(\frac{-W_{ГР-A}^{\text{метанол}}(I) \cdot (W_{ГР-A}^{\text{этанол}})^2 \cdot \rho^{\text{этанол}}}{(W_{ГР-A}^{\text{этанол}} \cdot m_{ГР-D}^{ГР-A} + W_{ВЭС}^{\text{этанол}} \cdot m_{ГР-D}^{ВЭС})^2} \cdot u(m_{ГР-D}^{ГР-A}) \right)^2 + \\ &+ \left(\frac{-W_{ГР-A}^{\text{метанол}}(I) \cdot W_{ГР-A}^{\text{этанол}} \cdot m_{ГР-D}^{ВЭС} \cdot \rho^{\text{этанол}}}{(W_{ГР-A}^{\text{этанол}} \cdot m_{ГР-D}^{ГР-A} + W_{ВЭС}^{\text{этанол}} \cdot m_{ГР-D}^{ВЭС})^2} \cdot u(W_{ВЭС}^{\text{этанол}}) \right)^2 + \\ &+ \left. \left(\frac{-W_{ГР-A}^{\text{метанол}}(I) \cdot W_{ГР-A}^{\text{этанол}} \cdot W_{ВЭС}^{\text{этанол}} \cdot \rho^{\text{этанол}}}{(W_{ГР-A}^{\text{этанол}} \cdot m_{ГР-D}^{ГР-A} + W_{ВЭС}^{\text{этанол}} \cdot m_{ГР-D}^{ВЭС})^2} \cdot u(m_{ГР-D}^{ВЭС}) \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (69) \end{aligned}$$

Расчет градуировочного коэффициента в первом приближении $RRF_{\text{метанол}}^{\text{этанол}}(I)$ выполняли по формуле

$$RRF_{\text{метанол}}^{\text{этанол}}(I) = \frac{C_{ГР-D}^{\text{метанол}}(I)}{\rho^{\text{этанол}}} \cdot \frac{1}{2} \cdot (y_1(ГР-D) + y_2(ГР-D)). \quad (70)$$

Неопределенность градуировочного коэффициента в первом приближении $u(RRF_{\text{метанол}}^{\text{этанол}}(I))$ рассчитывали по формуле

$$\begin{aligned}
u(RRF_{\text{метанол}}^{\text{этанол}}(I)) &= \left[\left(\frac{\partial RRF_{\text{метанол}}^{\text{этанол}}(I)}{\partial C_{\text{ГР-D}}^{\text{метанол}}(I)} \cdot u(C_{\text{ГР-D}}^{\text{метанол}}(I)) \right)^2 + \right. \\
&+ \left(\frac{\partial RRF_{\text{метанол}}^{\text{этанол}}(I)}{\partial \rho^{\text{этанол}}} \cdot u(\rho^{\text{этанол}}) \right)^2 + \left(\frac{\partial RRF_{\text{метанол}}^{\text{этанол}}(I)}{\partial y_1(\text{ГР-D})} \cdot u(y_1(\text{ГР-D})) \right)^2 + \\
&\left. + \left(\frac{\partial RRF_{\text{метанол}}^{\text{этанол}}(I)}{\partial y_2(\text{ГР-D})} \cdot u(y_2(\text{ГР-D})) \right)^2 \right]^{1/2} = \\
&= \left[\left(\frac{RRF_{\text{метанол}}^{\text{этанол}}(I)}{C_{\text{ГР-D}}^{\text{метанол}}(I)} \cdot u(C_{\text{ГР-D}}^{\text{метанол}}(I)) \right)^2 + \left(\frac{RRF_{\text{метанол}}^{\text{этанол}}(I)}{\rho^{\text{этанол}}} \cdot u(\rho^{\text{этанол}}) \right)^2 + \right. \\
&\left. + \left(\frac{C_{\text{ГР-D}}^{\text{метанол}}(I)}{2 \cdot \rho^{\text{этанол}}} \cdot u(y_1(\text{ГР-D})) \right)^2 + \left(\frac{C_{\text{ГР-D}}^{\text{метанол}}(I)}{2 \cdot \rho^{\text{этанол}}} \cdot u(y_2(\text{ГР-D})) \right)^2 \right]^{1/2}.
\end{aligned} \tag{71}$$

Массовую концентрацию метилового спирта в ВЭС во втором приближении $C_{\text{ВЭС}}^{\text{метанол}}(II)$, мг/л безводного спирта, рассчитывали по формуле

$$C_{\text{ВЭС}}^{\text{метанол}}(II) = RRF_{\text{метанол}}^{\text{этанол}}(I) \cdot \rho^{\text{этанол}} \cdot \frac{1}{2} (y_1(\text{ВЭС}) + y_2(\text{ВЭС})). \tag{72}$$

Неопределенность массовой концентрации метилового спирта в ВЭС во втором приближении $u(C_{\text{ВЭС}}^{\text{метанол}}(II))$, мг/л безводного спирта, рассчитывали по формуле

$$\begin{aligned}
u(C_{\text{ВЭС}}^{\text{метанол}}(II)) &= \left[\left(\frac{\partial C_{\text{ВЭС}}^{\text{метанол}}(II)}{\partial RRF_{\text{метанол}}^{\text{этанол}}(I)} \cdot u(RRF_{\text{метанол}}^{\text{этанол}}(I)) \right)^2 + \right. \\
&+ \left(\frac{\partial C_{\text{ВЭС}}^{\text{метанол}}(II)}{\partial \rho^{\text{этанол}}} \cdot u(\rho^{\text{этанол}}) \right)^2 + \left(\frac{\partial C_{\text{ВЭС}}^{\text{метанол}}(II)}{\partial y_1(\text{ВЭС})} \cdot u(y_1(\text{ВЭС})) \right)^2 + \\
&\left. + \left(\frac{\partial C_{\text{ВЭС}}^{\text{метанол}}(II)}{\partial y_2(\text{ВЭС})} \cdot u(y_2(\text{ВЭС})) \right)^2 \right]^{1/2} = \\
&= \left[\left(\frac{C_{\text{ВЭС}}^{\text{метанол}}(II)}{RRF_{\text{метанол}}^{\text{этанол}}(I)} \cdot u(RRF_{\text{метанол}}^{\text{этанол}}(I)) \right)^2 + \left(\frac{C_{\text{ВЭС}}^{\text{метанол}}(II)}{\rho^{\text{этанол}}} \cdot u(\rho^{\text{этанол}}) \right)^2 + \right. \\
&+ \left(\frac{RRF_{\text{метанол}}^{\text{этанол}}(I) \cdot \rho^{\text{этанол}}}{2} \cdot u(y_1(\text{ВЭС})) \right)^2 + \\
&\left. + \left(\frac{RRF_{\text{метанол}}^{\text{этанол}}(I) \cdot \rho^{\text{этанол}}}{2} \cdot u(y_2(\text{ВЭС})) \right)^2 \right]^{1/2}.
\end{aligned} \tag{73}$$

Массовую долю метилового спирта в ВЭС во втором приближении $W_{\text{ВЭС}}^{\text{метанол}}(II)$, мг/мг, рассчитывали по формуле

$$W_{ВЭС}^{\text{метанол}}(II) = \frac{C_{ВЭС}^{\text{метанол}}(II) \cdot C_{ВЭС}^{\text{этанол}}}{\rho^{ВЭС}}. \quad (74)$$

Неопределенность массовой доли метилового спирта в ВЭС во втором приближении $u(W_{ВЭС}^{\text{метанол}}(II))$, мг/мг, рассчитывали по формуле

$$u(W_{ВЭС}^{\text{метанол}}(II)) = \left[\left(\frac{\partial W_{ВЭС}^{\text{метанол}}(II)}{\partial C_{ВЭС}^{\text{метанол}}(II)} \cdot u(C_{ВЭС}^{\text{метанол}}(II)) \right)^2 + \left(\frac{\partial W_{ВЭС}^{\text{метанол}}(II)}{\partial C_{ВЭС}^{\text{этанол}}} \cdot u(C_{ВЭС}^{\text{этанол}}) \right)^2 + \left(\frac{\partial W_{ВЭС}^{\text{метанол}}(II)}{\partial \rho^{ВЭС}} \cdot u(\rho^{ВЭС}) \right)^2 \right]^{1/2} = \left[\left(\frac{W_{ВЭС}^{\text{метанол}}(II)}{C_{ВЭС}^{\text{метанол}}(II)} \cdot u(C_{ВЭС}^{\text{метанол}}(II)) \right)^2 + \left(\frac{W_{ВЭС}^{\text{метанол}}(II)}{C_{ВЭС}^{\text{этанол}}} \cdot u(C_{ВЭС}^{\text{этанол}}) \right)^2 + \left(\frac{W_{ВЭС}^{\text{метанол}}(II)}{\rho^{ВЭС}} \cdot u(\rho^{ВЭС}) \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (75)$$

8.5 Анализ входных величин, связанных с неопределенностью приписанных значений массовых концентраций метилового спирта в градуировочных растворах

Анализ входных величин, связанных с неопределенностью приписанных значений массовой концентрации метилового спирта в градуировочных растворах представлен в таблице 11.

Таблица 11 – Анализ входных величин, связанных с неопределенностью приписанных значений массовой концентрации метилового спирта в градуировочных растворах

Входная величина	Анализ входной величины
Содержание метилового спирта в реактиве в долях единицы, $P^{\text{метанол}}$	Тип оценивания неопределенности В Вид распределения прямоугольный Значение оценки: 99,9 % Интервал, в котором находится значение входной величины: $(100 - P^{\text{метанол}}) \%$ Стандартная неопределенность: $u(P^{\text{метанол}}) = \Delta_p / \sqrt{3} = 0,5774$.
Интервал, в котором находится значение входной величины, равен абсолютному значению отклонения содержания метилового спирта в реактиве $\pm(1 - P^{\text{метанол}})$.	
Масса метилового спирта $m^{\text{метанол}}$, мг	Тип оценивания неопределенности В Вид распределения прямоугольный Значение оценки: $m = 0,001$ г Интервал, в котором находится значение входной величины: $\pm 1,0$ мг Стандартная неопределенность: $u(m) = \Delta_m / \sqrt{3} = 0,5774$ мг.
Исходя из данных о применяемых лабораторных весах, приведенных в паспорте, пределы погрешности взвешивания составляют $\pm \Delta_v = \pm 1,0$ мг. Использовалась функция весов – тарирование.	

Продолжение таблицы 11

Входная величина	Анализ входной величины
Входная величина: выходной сигнал хроматографа (площадь под пиком на хроматограмме) <i>A, произвольные величины</i>	Тип оценивания неопределенности В Вид распределения прямоугольный Интервал, в котором находится значение относительного изменения входной величины: $\pm 2\%$. Стандартная неопределенность: $u(A) = \frac{\Delta_a}{100\% \cdot \sqrt{3}} \cdot A.$
Исходя из данных о применяемом газовом хроматографе, приведенных в паспорте, относительное среднее квадратическое отклонение выходного сигнала хроматографа (площадь под пиком на хроматограмме) $OSKO_{H,S,t}$ при использовании пламенно-ионизационного детектора (ПИД) не превышает 2,0 %.	
Входная величина: плотность воздуха $\rho^{воздух}, \text{мг/л}$	Относительная стандартная неопределенность плотности воздуха $u(\rho^{воздух})/\rho^{воздух}$ в соответствии с данными СИМР (фр. – Comité International des Poids et Mesures, рус. – Международный комитет мер и весов), представленными в [8] и [9], имеет значение $2,2 \cdot 10^{-5}$. Таким образом, стандартная неопределенность плотности воздуха имеет значение $u(\rho^{воздух}) = 1200 \text{ мг/л} \times 2,2 \cdot 10^{-5} = 0,0264 \text{ мг/л}$.
Входная величина: плотность воды при 20 °С и давлении 101325 Па $\rho^{H_2O(20)}, \text{мг/л}$	Стандартная неопределенность плотности воды $u(\rho^{H_2O(20)})$ при 20 °С и давлении 101325 Па, в соответствии с данными [9] и [10], имеет значение $u(\rho^{H_2O(20)}) = 83 \text{ мг/л}$.
Входная величина: плотность безводного этанола $\rho^{этанол}, \text{мг/л}$	Плотность безводного этанола, используемая в расчетах, является табличной величиной и взята из водно-этанольных таблиц [4]. Значение плотности 100%-го этанола, приведенное в таблице 1 водно-этанольных таблиц [4] $\rho^{этанол} = 0,78927 \text{ г/мл}$. Поскольку в расчетах плотности (например, ВЭС) за окончательный результат принималось значение, округленное до 4 десятичного знака (в г/мл), то значение плотности безводного этанола в расчетах бралось $= 0,7893 \text{ г/мл} = 789300 \text{ мг/л}$. Интервалом, в котором находится значение относительного изменения входной величины принималась единица последнего десятичного знака величины плотности, приведенной в [4]. Таким образом, интервал, в котором находится значение относительного изменения входной величины принимался как $\pm 0,0001 \text{ г/мл} = 100 \text{ мг/л}$. Стандартная неопределенность: $u(\rho^{этанол}) = 100 \text{ мг/л} / \sqrt{3} = 57,7 \text{ мг/л}.$

8.6 Результаты приготовления градуировочных растворов

Результаты приготовления градуировочных растворов представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Результаты приготовления градуировочных растворов

Градуировочный раствор	Массовая концентрация, мг/л безводного спирта	Стандартная неопределенность массовой концентрации, мг/л безводного спирта	Относительная стандартная неопределенность массовой концентрации, мг/л безводного спирта
A	4079	15,7	0,38
B	2042	7,73	0,38
C	807	3,06	0,38
D	428,0	1,623	0,38
E	87,6	0,336	0,38
F	41,2	0,175	0,42
G	8,33	0,101	1,21

8.7 Приготовление стандартного раствора А

В предварительно взвешенную с точностью до 0,001 г мерную колбу вместимостью 100 мл вносили 91068,6 мг ВЭС и взвешивали. Затем добавляли метиловый спирт (масса навески 156,2 мг). Содержимое колбы перемешивали. Колбу выдерживали при температуре (20 ± 2) °С в течение 25 мин.

8.7.1 Определение массовой доли, массовой концентрации и неопределенности массовой доли и массовой концентрации метанола в стандартном растворе «А»

Массовую долю метилового спирта в стандартном растворе «А» $W_{CP-A}^{метанол}$, мг/мг, рассчитывали по формуле

$$W_{CP-A}^{метанол} = \frac{P^{метанол} \cdot m_{CP-A}^{метанол} + W_{ВЭС}^{метанол} \cdot m_{CP-A}^{ВЭС}}{M_{CP-A}}, \quad (76)$$

где

$$M_{CP-A} = m_{CP-A}^{ВЭС} + m_{CP-A}^{метанол}, \quad (77)$$

где $m_{CP-A}^{метанол}$ – масса навески метилового спирта, внесенная в стандартный раствор «А» для его приготовления, мг;

$m_{CP-A}^{ВЭС}$ – масса навески ВЭС, внесенная в стандартный раствор «А» для его приготовления, мг;

$W_{ВЭС}^{метанол}$ – массовая доля метилового спирта в ВЭС, установленная по формуле (74), мг/мг;

M_{CP-A} – масса приготовленного стандартного раствора «А», мг.

Неопределенность массовой доли метилового спирта в стандартном растворе «А» $u(W_{CP-A}^{метанол})$, мг/мг, рассчитывали по формуле

$$\begin{aligned} u(W_{CP-A}^{метанол}) = & \left[\left(\frac{\partial W_{CP-A}^{метанол}}{\partial P^{метанол}} \cdot u(P^{метанол}) \right)^2 + \left(\frac{\partial W_{CP-A}^{метанол}}{\partial m_{CP-A}^{метанол}} \cdot u(m_{CP-A}^{метанол}) \right)^2 + \right. \\ & + \left(\frac{\partial W_{CP-A}^{метанол}}{\partial W_{ВЭС}^{метанол}} \cdot u(W_{ВЭС}^{метанол}) \right)^2 + \left. \left(\frac{\partial W_{CP-A}^{метанол}}{\partial m_{CP-A}^{ВЭС}} \cdot u(m_{CP-A}^{ВЭС}) \right)^2 + \right. \\ & \left. + \left(\frac{\partial W_{CP-A}^{метанол}}{\partial M_{CP-A}} \cdot u(M_{CP-A}) \right)^2 \right]^{1/2} = \left[\left(\frac{m_{CP-A}^{метанол}}{M_{CP-A}} \cdot u(P^{метанол}) \right)^2 + \right. \\ & + \left(\frac{P^{метанол}}{M_{CP-A}} \cdot u(m_{CP-A}^{метанол}) \right)^2 + \left(\frac{m_{CP-A}^{ВЭС}}{M_{CP-A}} \cdot u(W_{ВЭС}^{метанол}) \right)^2 + \\ & \left. + \left(\frac{W_{ВЭС}^{метанол}}{M_{CP-A}} \cdot u(m_{CP-A}^{ВЭС}) \right)^2 + \left(\frac{W_{CP-A}^{метанол}}{M_{CP-A}} \cdot u(M_{CP-A}) \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (78) \end{aligned}$$

где $u(m_{CP-A}^{метанол})$ – неопределенность массы навески метилового спирта внесенной в стандартный раствор «А» для его приготовления, мг;
 $u(W_{ВЭС}^{метанол})$ – неопределенность массовой доли метилового спирта в ВЭС, установленная по формуле (75), мг/мг;
 $u(m_{CP-A}^{ВЭС})$ – неопределенность массы навески ВЭС, внесенной в стандартный раствор «А» для его приготовления, мг;
 $u(M_{CP-A})$ – неопределенность массы приготовленного стандартного раствора «А», мг.

Массовую концентрацию метилового спирта в стандартном растворе «А» $C_{CP-A}^{метанол}$, мг/л безводного спирта, рассчитывали по формуле

$$C_{CP-A}^{метанол} = \frac{P^{метанол} \cdot m_{CP-A}^{метанол} + W_{ВЭС}^{метанол} \cdot m_{CP-A}^{ВЭС} \cdot \rho^{этанол}}{W_{ВЭС}^{этанол} \cdot m_{CP-A}^{ВЭС}} \quad (79)$$

Неопределенность массовой концентрации метилового спирта в стандартном растворе «А» $u(C_{CP-A}^{метанол})$, мг/л безводного спирта, рассчитывали по формуле

$$\begin{aligned} u(C_{CP-A}^{метанол}) &= \left[\left(\frac{\partial C_{CP-A}^{метанол}}{\partial P^{метанол}} \cdot u(P^{метанол}) \right)^2 + \left(\frac{\partial C_{CP-A}^{метанол}}{\partial m_{CP-A}^{метанол}} \cdot u(m_{CP-A}^{метанол}) \right)^2 + \right. \\ &\quad + \left(\frac{\partial C_{CP-A}^{метанол}}{\partial W_{ВЭС}^{метанол}} \cdot u(W_{ВЭС}^{метанол}) \right)^2 + \left(\frac{\partial C_{CP-A}^{метанол}}{\partial m_{CP-A}^{ВЭС}} \cdot u(m_{CP-A}^{ВЭС}) \right)^2 + \\ &\quad \left. + \left(\frac{\partial C_{CP-A}^{метанол}}{\partial W_{ВЭС}^{этанол}} \cdot u(W_{ВЭС}^{этанол}) \right)^2 + \left(\frac{\partial C_{CP-A}^{метанол}}{\partial \rho^{этанол}} \cdot u(\rho^{этанол}) \right)^2 \right]^{1/2} = \\ &= \left[\left(\frac{m_{CP-A}^{метанол} \cdot \rho^{этанол}}{W_{ВЭС}^{этанол} \cdot m_{CP-A}^{ВЭС}} \cdot u(P^{метанол}) \right)^2 + \left(\frac{P^{метанол} \cdot \rho^{этанол}}{W_{ВЭС}^{этанол} \cdot m_{CP-A}^{ВЭС}} \cdot u(m_{CP-A}^{метанол}) \right)^2 + \right. \\ &\quad + \left(\frac{m_{CP-A}^{ВЭС} \cdot \rho^{этанол}}{W_{ВЭС}^{этанол} \cdot m_{CP-A}^{ВЭС}} \cdot u(W_{ВЭС}^{метанол}) \right)^2 + \left(\frac{W_{ВЭС}^{метанол} \cdot \rho^{этанол}}{W_{ВЭС}^{этанол} \cdot m_{CP-A}^{ВЭС}} \cdot u(m_{CP-A}^{ВЭС}) \right)^2 + \\ &\quad \left. + \left(\frac{C_{CP-A}^{метанол}}{W_{ВЭС}^{этанол}} \cdot u(W_{ВЭС}^{этанол}) \right)^2 + \left(\frac{C_{CP-A}^{метанол}}{\rho^{этанол}} \cdot u(\rho^{этанол}) \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (80) \end{aligned}$$

8.7.2 Определение массовой доли и неопределенности массовой доли этанола в стандартном растворе «А»

Массовую долю этилового спирта в стандартном растворе «А» $W_{CP-A}^{этанол}$, мг/мг, рассчитывали по формуле

$$W_{CP-A}^{этанол} = \frac{W_{ВЭС}^{этанол} \cdot m_{CP-A}^{ВЭС}}{M_{CP-A}} \quad (81)$$

Неопределенность массовой доли этилового спирта в стандартном растворе «А» $u(W_{CP-A}^{метанол})$, мг/мг, рассчитывали по формуле

$$u(W_{CP-A}^{этанол}) = \left[\left(\frac{\partial W_{CP-A}^{этанол}}{\partial W_{ВЭС}^{этанол}} \cdot u(W_{ВЭС}^{этанол}) \right)^2 + \left(\frac{\partial W_{CP-A}^{этанол}}{\partial m_{CP-A}^{ВЭС}} \cdot u(m_{CP-A}^{ВЭС}) \right)^2 + \left(\frac{\partial W_{CP-A}^{этанол}}{\partial M_{CP-A}} \cdot u(M_{CP-A}) \right)^2 \right]^{1/2} = \left[\left(\frac{W_{CP-A}^{этанол}}{W_{ВЭС}^{этанол}} \cdot u(W_{ВЭС}^{этанол}) \right)^2 + \left(\frac{W_{CP-A}^{этанол}}{m_{CP-A}^{ВЭС}} \cdot u(m_{CP-A}^{ВЭС}) \right)^2 + \left(\frac{W_{CP-A}^{этанол}}{M_{CP-A}} \cdot u(M_{CP-A}) \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (82)$$

8.8 Приготовление стандартных растворов «В», «С», «D», «E» и «F»

В предварительно взвешенную с точностью до 0,001 г мерную колбу вместимостью 100 мл вносили ВЭС и взвешивали. Затем добавляли стандартный раствор «А» и взвешивали. Содержимое колб перемешивали. Колбу выдерживали при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 25 мин. Результаты взвешиваний при приготовлении стандартных растворов «В», «С», «D», «E» и «F» представлены в таблице 13.

Таблица 13 – Результаты взвешиваний ВЭС и градуировочного раствора «А» при приготовлении стандартных растворов «В», «С», «D», «E» и «F»

Стандартный раствор	Масса стандартного раствора «А», мг	Масса ВЭС, мг
В	20406,6	81917,4
С	9033,6	81413,1
D	1549,7	80941,6
E	726,6	80364,5
F	109,7	99364,5

Массовую концентрацию метилового спирта в k -ом стандартном растворе $C_{CP-k}^{метанол}$, мг/л безводного спирта, рассчитывали по формуле

$$C_{CP-k}^{метанол} = \frac{W_{CP-A}^{метанол} \cdot m_{CP-k}^{CP-A} + W_{ВЭС}^{метанол} \cdot m_{CP-k}^{ВЭС}}{W_{CP-A}^{этанол} \cdot m_{CP-k}^{CP-A} + W_{ВЭС}^{этанол} \cdot m_{CP-k}^{ВЭС}} \cdot \rho^{этанол}, \quad (83)$$

где m_{CP-k}^{CP-A} – масса навески стандартного раствора «А», внесенная в k -ый стандартный раствор для его приготовления, мг;

$m_{CP-k}^{ВЭС}$ – масса навески ВЭС, внесенная в k -ый стандартный раствор для его приготовления, мг.

Неопределенность массовой концентрации метилового спирта в k -ом стандартном растворе $u(C_{CP-k}^{метанол})$, мг/л безводного спирта, рассчитывали по формуле

$$\begin{aligned}
u(C_{CP-k}^{\text{метанол}}) = & \left[\left(\frac{\partial C_{CP-k}^{\text{метанол}}}{\partial \rho^{\text{этанол}}} \cdot u(\rho^{\text{этанол}}) \right)^2 + \left(\frac{\partial C_{CP-k}^{\text{метанол}}}{\partial W_{CP-A}^{\text{метанол}}} \cdot u(W_{CP-A}^{\text{метанол}}) \right)^2 + \right. \\
& + \left(\frac{\partial C_{CP-k}^{\text{метанол}}}{\partial m_{CP-k}^{\text{метанол}}} \cdot u(m_{CP-k}^{\text{метанол}}) \right)^2 + \left(\frac{\partial C_{CP-k}^{\text{метанол}}}{\partial W_{ВЭС}^{\text{метанол}}} \cdot u(W_{ВЭС}^{\text{метанол}}) \right)^2 + \\
& + \left(\frac{\partial C_{CP-k}^{\text{метанол}}}{\partial m_{CP-k}^{\text{ВЭС}}} \cdot u(m_{CP-k}^{\text{ВЭС}}) \right)^2 + \left(\frac{\partial C_{CP-k}^{\text{метанол}}}{\partial W_{CP-A}^{\text{этанол}}} \cdot u(W_{CP-A}^{\text{этанол}}) \right)^2 \\
& \left. + \left(\frac{\partial C_{CP-k}^{\text{метанол}}}{\partial W_{ВЭС}^{\text{этанол}}} \cdot u(W_{ВЭС}^{\text{этанол}}) \right)^2 \right]^{1/2} = \left[\left(\frac{C_{CP-k}^{\text{метанол}}}{\rho^{\text{этанол}}} \cdot u(\rho^{\text{этанол}}) \right)^2 + \right. \\
& + \left(\frac{m_{CP-k}^{\text{метанол}} \cdot \rho^{\text{этанол}}}{W_{CP-A}^{\text{этанол}} \cdot m_{CP-k}^{\text{метанол}} + W_{ВЭС}^{\text{этанол}} \cdot m_{CP-k}^{\text{ВЭС}}} \cdot u(W_{CP-A}^{\text{метанол}}) \right)^2 \\
& + \left(m_{CP-k}^{\text{ВЭС}} \cdot \rho^{\text{этанол}} \cdot \frac{W_{ВЭС}^{\text{этанол}} \cdot W_{CP-A}^{\text{метанол}} - W_{CP-A}^{\text{этанол}} \cdot W_{ВЭС}^{\text{метанол}}}{(W_{CP-A}^{\text{этанол}} \cdot m_{CP-k}^{\text{метанол}} + W_{ВЭС}^{\text{этанол}} \cdot m_{CP-k}^{\text{ВЭС}})^2} \cdot u(m_{CP-k}^{\text{метанол}}) \right)^2 \\
& + \left(\frac{m_{CP-k}^{\text{ВЭС}} \cdot \rho^{\text{этанол}}}{W_{CP-A}^{\text{этанол}} \cdot m_{CP-k}^{\text{метанол}} + W_{ВЭС}^{\text{этанол}} \cdot m_{CP-k}^{\text{ВЭС}}} \cdot u(W_{ВЭС}^{\text{метанол}}) \right)^2 \\
& + \left(m_{CP-k}^{\text{метанол}} \cdot \rho^{\text{этанол}} \cdot \frac{W_{CP-A}^{\text{этанол}} \cdot W_{ВЭС}^{\text{метанол}} - W_{ВЭС}^{\text{этанол}} \cdot W_{CP-A}^{\text{метанол}}}{(W_{CP-A}^{\text{этанол}} \cdot m_{CP-k}^{\text{метанол}} + W_{ВЭС}^{\text{этанол}} \cdot m_{CP-k}^{\text{ВЭС}})^2} \cdot u(m_{CP-k}^{\text{ВЭС}}) \right)^2 \\
& + \left(-m_{CP-k}^{\text{метанол}} \cdot \rho^{\text{этанол}} \cdot \frac{W_{CP-A}^{\text{метанол}} \cdot m_{CP-k}^{\text{метанол}} + W_{ВЭС}^{\text{метанол}} \cdot m_{CP-k}^{\text{ВЭС}}}{(W_{CP-A}^{\text{этанол}} \cdot m_{CP-k}^{\text{метанол}} + W_{ВЭС}^{\text{этанол}} \cdot m_{CP-k}^{\text{ВЭС}})^2} \cdot u(W_{CP-A}^{\text{этанол}}) \right)^2 \\
& \left. + \left(-m_{CP-k}^{\text{ВЭС}} \cdot \rho^{\text{этанол}} \cdot \frac{W_{CP-A}^{\text{метанол}} \cdot m_{CP-k}^{\text{метанол}} + W_{ВЭС}^{\text{метанол}} \cdot m_{CP-k}^{\text{ВЭС}}}{(W_{CP-A}^{\text{этанол}} \cdot m_{CP-k}^{\text{метанол}} + W_{ВЭС}^{\text{этанол}} \cdot m_{CP-k}^{\text{ВЭС}})^2} \cdot u(W_{ВЭС}^{\text{этанол}}) \right)^2 \right]^{1/2}, \tag{84}
\end{aligned}$$

где $u(m_{CP-k}^{\text{метанол}})$ – неопределенность массы навески стандартного раствора «А», внесенной в k -й стандартный раствор для его приготовления, мг;
 $u(m_{CP-k}^{\text{ВЭС}})$ – неопределенность массы навески ВЭС, внесенной в k -й стандартный раствор для его приготовления, мг.

8.9 Результаты приготовления стандартных растворов

Результаты приготовления стандартных растворов представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Результаты приготовления стандартных растворов

Стандартный раствор	Массовая концентрация, мг/л безводного спирта	Стандартная неопределенность массовой концентрации, мг/л безводного спирта	Относительная стандартная неопределенность массовой концентрации, мг/л безводного спирта
A	4065	15,6	0,38
B	813	3,08	0,38
C	409	1,55	0,38
D	80,3	0,310	0,39
E	40,5	0,173	0,43
F	8,61	0,101	1,18

9 Расширенная неопределенность

Относительная расширенная неопределенность массовой концентрации метилового спирта в стандартном растворе рассчитывается через умножение относительной суммарной стандартной неопределенности на коэффициент охвата k , выбранный в предположении нормального распределения измеряемой величины.

Коэффициент охвата для нормального распределения равен 2 при уровне доверия 95 %. Относительная расширенная неопределенность

$$U_{\text{метанол}}(k) = k \cdot u_{\text{метанол}}(k), \quad (85)$$

где k – коэффициент охвата для нормального распределения при доверительной вероятности $P = 95 \%$, $k = 2$.

Полученные максимальные значения относительной суммарной стандартной неопределенности и относительной расширенной неопределенности представлены в таблице 15.

Таблица 15 – Максимальные значения относительной суммарной стандартной неопределенности и относительной расширенной неопределенности массовой концентрации метилового спирта в продукции спиртосодержащей

Определяемое вещество	Диапазон измерений массовых концентраций C , мг/л безводного спирта	Относительная суммарная стандартная неопределенность, $u(C)/C$	Относительная расширенная неопределенность $U(C)$, %
Метиловый спирт	от 8,61 до 40,5 включ.	3,72	7,44
	св. 40,5 до 4065 включ.	2,59	5,19

10 Выводы

Относительная расширенная неопределенность массовых концентраций метилового спирта в спиртосодержащей продукции, измеренных в диапазоне от 8,61 до 40,5 мг/л безводного спирта, составляет 7,44 %, измеренных в диапазоне от 40,5 до 4065 мг/л безводного спирта, составляет 5,19 %.

Библиография

- [1] ТУ 4321-011-12908609-08 Микрошприцы для газовой хроматографии. Технические условия.
- [2] AOAC International, “AOAC Guidelines for Single Laboratory Validation of Chemical Methods for Dietary Supplements and Botanicals,” Association of Official Analytical Chemists, Arlington, 2002.
- [3] Физико-химические методы анализа: практ. руководство/под ред. В.Б. Алесковского – Л.: Химия, 1988. – 373 с.
- [4] Таблицы для определения объема и содержания этилового спирта в водно-спиртовых растворах. М. : ИПК Издательство стандартов, 1999.
- [5] Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях / пер. Р. Л. Кадиса, Г. Р. Нежиховского, В. Б. Сими́на; под ред. Л. А. Конопелько. – СПб.: ГП ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 2002. – 149 с.
- [6] Технический отчет № 1/2007. Пересмотр неопределенности измерения: альтернативные подходы по оцениванию неопределенности (на англ. языке). – EUROLAB, 2007. – 62 с.
- [7] Руководство по выражению неопределенности измерения / пер. с англ. под науч. ред. проф. В.А. Слаева – СПб.: ГП ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 1999. – 134 с.
- [8] Picard, A. R. [et al.] Revised Formula for the Density of Moist Air (CIPM-1987) // A. Picard, R. S. Davis, M. Glaser, K. Fujii / Metrologia, 2008. Vol. 45, No. 2, P. 149-155. <http://dx.doi.org/10.1088/0026-1394/45/2/004>
- [9] Guidelines on the Determination of Uncertainty in Gravimetric Volume Calibration EURAMET Calibration Guide No. 19 Version 3.0 (09/2018).
- [10] Tanaka, M. [et. al] Recommended table for the density of water between 0 °C and 40 °C based on recent experimental reports // Metrologia, 2001 – Vol. 38. P. 301-309.