

УДК 543.544:543.8

С. В. Черепица, кандидат физико-математических наук,
заведующий лабораторией аналитических исследований (БГУ);

Н. И. Заяц, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);

Ю. В. Задрейко, заместитель начальника управления метрологии (Госстандарт);

С. Н. Сытова, кандидат физико-математических наук, ученый секретарь (БГУ)

ОЦЕНКА ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ В СПИРТСОДЕРЖАЩЕЙ ПРОДУКЦИИ

В статье приведены результаты оценки показателей точности новой методики определения следующих девяти токсичных микропримесей в водке и спирте этиловом газохроматографическим методом: ацетальдегид, метилацетат, этилацетат, метанол, спирт изопропиловый, спирт пропиловый, спирт изобутиловый, спирт бутиловый, спирт изоамиловый. Для определения показателей точности были спланированы по СТБ ИСО 5725 и проведены на хроматографе Кристалл-5000 экспериментальные исследования. По полученным экспериментальным данным были установлены показатели точности методики: стандартные отклонения повторяемости и промежуточной прецизионности и их пределы. «Эмпирическим» методом была рассчитана неопределенность измерений. Полученные значения показателей точности свидетельствуют, что разработанная методика позволяет выполнять измерения с расширенной неопределенностью от 2 до 20% в зависимости от определяемого компонента и измеряемых концентраций.

Results of the estimation of the precision for determination of volatile compounds in spirit products by gas chromatography: acetaldehyde, methyl acetate, ethyl acetate, methanol, isopropyl alcohol, propyl alcohol, isobutyl alcohol, butyl alcohol, isoamyl alcohol are presented. To determine the accuracy measurements were planned in accordance with ISO 5725 and held at the gas chromatograph Crystal-5,000. Standard deviation of repeatability, intermediate precision and their limits are derived from obtained experimental data. The uncertainty of the measurements were calculated on the base of an "empirical" method. The obtained values of accuracy indicate that the developed method allows measurement uncertainty extended from 2 to 20% depending on the detected component and measured concentration.

Введение. В соответствии с Законом «Об обеспечении единства измерений» измерения должны проводиться по методикам выполнения измерений (МВИ), прошедшим подтверждение пригодности в установленном порядке. Требования к МВИ установлены в ГОСТ 8.010, а подтверждение пригодности осуществляется по требованиям ТКП 8.006. Методика выполнения измерений – совокупность операций и правил, выполнение которых обеспечивает получение результатов с известной точностью, что является основным требованием обеспечения единства измерений. В связи с этим методика выполнения измерений должна содержать показатели точности, которые могут быть представлены правильностью и/или прецизионностью, приспосабливаемыми характеристиками погрешности или неопределенностью измерений. Правильность характеризуется смещением (отклонением от эталонного значения); прецизионность определяется повторяемостью (близость параллельных результатов), промежуточной прецизионностью (близость результатов, полученных в одной лаборатории, но в разных условиях) и воспроизводимостью (близость результатов, полученных в разных лабораториях) [1].

В последнее время для оценки точности результатов измерений все чаще используют не-

определенность, которая является основным и признанным во всем мире параметром, характеризующим точность измерений. Выражение неопределенности в соответствии с установленными методиками и руководствами является обязательным условием признания результатов измерений международными организациями, а также условием выполнения требований СТБ ИСО/МЭК 17025.

Неопределенность – параметр, связанный с результатом измерений, характеризующий разброс значений, которые могли быть обоснованно приписаны измеряемой величине [2]. Неопределенность может быть выражена средним квадратическим отклонением (стандартная неопределенность) или интервалом (расширенная неопределенность) и рассчитана по методу А (на основании ряда экспериментальных данных) или по методу В (на основании дополнительной информации).

Основная часть. Целью данной работы является определение показателей точности новой методики определения количественного содержания летучих компонентов в спиртосодержащей продукции. Методика устанавливает газохроматографический метод определения следующих летучих компонентов: ацетальдегид (этаналь), метилацетат, этилацетат, метанол, спирт

изопропиловый (2-пропанол), спирт пропиловый (1-пропанол), спирт изобутиловый (2-метил-1-пропанол), спирт бутиловый (1-бутанол), спирт изоамиловый (3-метил-1-бутанол) [3–4].

Диапазон измеряемых массовых концентраций метанола составляет от 13 до 20 000 мг в 1 л безводного этилового спирта; 2-пропанола – от 2 до 2000 мг и всех остальных определяемых летучих компонентов от 1 до 2000 мг в 1 л безводного этилового спирта.

Оригинальность метода состоит в том, что в качестве внутреннего стандарта для анализа спиртосодержащей продукции использовался этанол, который содержится в исследуемой продукции и необходимость добавления которого в образец отсутствует. Результаты анализа выражаются в мг на литр безводного спирта.

Градуировка хроматографа состоит в нахождении относительных коэффициентов чувствительности детектора к каждому из исследуемых компонентов токсичных микропримесей относительно компонента этилового спирта. Численные значения относительных коэффициентов отклика детектора получают из хроматографических данных стандартных образцов с известными концентрациями этанола и исследуемых примесей.

Для оценки метрологических характеристик предложенного метода была спланирована в соответствии с требованиями СТБ ИСО 5725 (2–4) и выполнена серия экспериментальных исследований. Все экспериментальные исследования были выполнены в лаборатории аналитических исследований Научно-исследовательского учреждения «Институт ядерных проблем БГУ».

Анализ образцов выполнялся на газовом хроматографе Кристалл-5000, оснащенный ПИД.

Стандартные растворы для калибровки хроматографа и экспериментальные образцы для исследований показателей точности методики были подготовлены путем добавления отдельных стандартных соединений (производитель Sigma-Aldrich, Fluka, Германия) в водно-этанольные смеси (94 : 4 об. %). Экспериментальные образцы с известными концентрациями микропримесей необходимы для определения правильности. Они же были использованы для определения показателей повторяемости и промежуточной прецизионности. Так как все исследования проводились в одной лаборатории, показатели воспроизводимости метода не оценивались.

Весовым методом было приготовлено восемь стандартных растворов S1–S8 с массовыми концентрациями метанола: 13; 23; 53; 63; 103; 1005; 5013 и 20 000 мг/л в пересчете на 1 л безводного этилового спирта; 2-пропанола: 2;

4; 7; 8; 11; 100; 500; 2000 мг/л в пересчете на 1 л безводного этилового спирта и для всех других определяемых компонентов: 1; 2; 5; 6; 10; 100; 500 и 2000 мг/л в пересчете на 1 л безводного этилового спирта. Концентрации были выбраны так, что перекрывали весь диапазон измерений определяемых микропримесей, предусмотренный МВИ.

Для каждого образца (уровень, количество уровней $j = 1, \dots, 8, Y_{ij}$) проводили 15 серий измерений в условиях промежуточной прецизионности (разные операторы, в разное время, $i = 1..15$) по 2 результата единичного измерения (параллельные измерения, $k = 1, \dots, 2, Y_{ij1}, Y_{ij2}$).

За результат принимали среднее арифметическое (\bar{Y}_{ij}) результатов двух единичных измерений. Результаты были получены по одному градуировочному графику для каждого компонента.

Для проверки наличия статистических выбросов среди результатов измерений, полученных в условиях повторяемости, использовали критерий Кохрена, полученных в условиях промежуточной прецизионности – критерий Граббса [5].

По полученным результатам в соответствии с формулами, представленными в стандарте [5] было рассчитано стандартное отклонение повторяемости $S_{r,j}$, которое учитывает влияние случайных факторов при проведении параллельных измерений.

Так как эксперимент по оценке промежуточной прецизионности был совмещен с экспериментом по оценке повторяемости и за результат измерений в условиях промежуточной прецизионности (время (T), оператор (O)) принимали среднее арифметическое двух параллельных результатов, то при расчете СКО промежуточной прецизионности на каждом уровне было учтено усреднение результатов через $S_{r,j}$:

$$S_{Ij(TO)} = \sqrt{S_{Lj}^2 + S_{rj}^2}, \quad (1)$$

где S_{rj}^2 – дисперсия повторяемости; S_{Lj}^2 – межсерийная дисперсия, рассчитывается по формуле

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

где $\bar{Y}_{i,j}$ – среднее арифметическое из двух параллельных результатов, $\bar{\bar{Y}}_j$ – среднее арифметическое из пятнадцати серий.

Лабораторное смещение, которое является оценкой правильности, рассчитывали по следующей формуле

$$\hat{\Delta} = \bar{Y}_j - \mu, \quad (3)$$

где μ – принятое эталонное значение для каждого уровня.

Проверка значимости лабораторного смещения показала, что для большинства уровней оно не значимо, что говорит об отсутствии систематической ошибки при проведении измерений.

Для установления показателей точности во всем диапазоне измеряемых концентраций микропримесей по полученным значениям показателей точности восьми уровней была предпринята попытка установить функциональную зависимость между показателями точности и измеряемыми концентрациями. Однако результаты показали, что такая корреляционную зависимость с высоким коэффициентом корреляции отсутствует.

В связи с этим весь диапазон концентраций был разбит на два поддиапазона, в пределах которых можно считать показатели точности одинаковыми. Для установления границ поддиапазонов был использован критерий Фишера. В качестве показателей повторяемости и промежуточной прецизионности в каждом поддиапазоне были взяты максимальные значения относительного стандартного отклонения повторяемости и относительного стандартного отклонения промежуточной прецизионности.

Также были установлены пределы повторяемости и промежуточной прецизионности по сле-

дующим формулам $r = 2,8 \cdot S_r$ и $r = 2,8 \cdot S_{i(TO)}$. Эти показатели необходимы для осуществления периодического внутреннего контроля показателей точности при выполнении измерений по данной МВИ.

Стандартные отклонения повторяемости и промежуточной прецизионности, а также их пределы (в процентах) приведены в табл. 1.

Для оценки неопределенности измерений был использован «эмпирический подход», так как он позволяет использовать уже установленные для МВИ показатели точности (правильность и прецизионность) и оценить неопределенность метода в целом [6]. В этом случае стандартная неопределенность измерений концентрации определяемых компонентов u рассчитывается по формуле

$$u = \sqrt{S_{I(TO)}^2 + b^2}, \quad (4)$$

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

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

Таблица 1

Показатели точности МВИ

Наименование определяемых компонентов	Диапазон измеряемых массовых концентраций, мг/л	СКО повторяемости, S_r , отн. %	Предел повторяемости r , отн. %	СКО промежуточной прецизионности, $S_{I(TO)}$, отн. %	Предел промежуточной прецизионности, R , отн. %
2-Пропанол	От 2 до 10 включ.	2,3	6,4	3,0	8,4
	Св. 10 до 2000	0,6	1,7	0,9	2,5
1-Пропанол	От 1 до 10 включ.	3,8	10,6	6,0	16,8
	Св. 10 до 2000	1,2	3,4	1,5	4,2
1-Бутанол	От 1 до 10 включ.	4,4	12,3	6,3	17,6
	Св. 10 до 2000	0,2	0,6	0,4	1,1
Изобутиловый спирт	От 1 до 10 включ.	4,0	11,2	4,5	12,6
	Св. 10 до 2000	0,2	0,6	0,3	0,8
Изоамиловый спирт	От 1 до 10 включ.	3,8	10,6	6,0	16,8
	Св. 10 до 2000	1,2	3,4	1,3	3,6
Метилацетат	От 1 до 10 включ.	3,7	10,3	3,9	10,9
	Св. 10 до 2000	0,3	0,9	2,4	6,8
Этилацетат	От 1 до 10 включ.	3,6	10,1	4,7	13,0
	Св. 10 до 2000	1,3	3,6	2,2	6,2
Уксусный альдегид	От 1 до 10 включ.	3,6	10,1	5,6	15,7
	Св. 10 до 2000	0,7	2,1	1,5	4,2
Метанол	От 13 до 100 включ.	1,1	3,1	1,5	4,2
	Св. 100 до 20 000	0,1	0,3	0,2	0,6

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

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

$$b = \sqrt{\Delta^2 + u_{ref}^2 + S_{\Delta}^2}, \quad (5)$$

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

$$S_{\Delta} = \sqrt{\frac{\sum_{p=1}^{15} (\Delta_{ij} - \bar{\Delta})^2}{p(p-1)}}, \quad (6)$$

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

Для оценки неопределенности концентрации определяемого компонента в приготовленной смеси (u_{ref}) использовали метод моделирования в соответствии с рекомендациями Руководства ЕВРАХИМ/СИТАК «Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях» [7]. Метод основан на составлении модели, связывающей измеряемую величину (концентрацию) с влияющими на нее величинами и определении вклада каждой из них в неопределенность измеряемой величины.

Моделью измерения является функциональная зависимость, по которой рассчитывается концентрация i -го летучего компонента в приготовленном стандартном растворе. Например, расчет массовой концентрации (мг на 1 л безводного спирта) i -го летучего компонента в экспериментальном образце $S1$ проводили по следующей формуле:

$$C^i(S1) = \frac{C^i m_{S1}^i + C^i(Et) m_{S1}^{Et}}{(C^{Et}(Et) m_{S1}^{Et} + \sum_{j=1}^9 C^{Et}(j) m_{S1}^j) / \rho_{Et}}, \quad (7)$$

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

нента в исходном этаноле, %; $C^{Et}(Et)$ – объемная концентрация этанола в исходном этаноле, %; $C^{Et}(Et)$ – массовая концентрация (миллиграмм на 1 мг раствора) этанола в исходном этаноле, %; $C^{Et}(j)$ – массовая концентрация (миллиграмм на 1 мг раствора) этанола в исходных растворах добавляемых j -х компонентов, %; m_{S1}^i – масса добавленного i -го определяемого летучего компонента, мг; m_{S1}^{Et} – масса добавленного исходного этанола, мг; ρ_{Et} – плотность безводного этанола, мг/л, при нормальных условиях $\rho_{Et} = 789\,300$ мг/л.

Стандартные неопределенности от всех входных величин, входящих в формулу (7), рассчитывали, используя равномерный закон распределения:

$$u(x_i) = \frac{a}{\sqrt{3}}, \quad (8)$$

где $u(x_i)$ – стандартные неопределенности входных величин; a – половина интервала погрешности измерений.

Стандартную неопределенность измеряемой величины определяли, суммируя стандартные неопределенности входных величин (корень квадратный из суммы квадратов) с учетом их весовых коэффициентов (коэффициентов чувствительности). Весовые коэффициенты рассчитывали как частные производные функции по входной величине, например:

$$\frac{\partial C^i(S1)}{\partial m_{S1}^i}.$$

Таким образом, была получена формула для расчета стандартной неопределенности массовой концентрации определяемых летучих компонентов в смеси $S1$:

$$\begin{aligned} u(C^i(S1)) = & \\ = & \left[\left(\frac{\rho_{Et} C^i - C^i(S1) C_i^{Et}}{Z(S1)} u(m_{S1}^i) \right)^2 + \right. \\ & \left. + \left(\frac{\rho_{Et} m_{S1}^i}{Z(S1)} u(C^i) \right)^2 + \right. \\ & \left. + \left(\frac{\rho_{Et} C^i(Et) - C^i(S1) C^{Et}}{Z(S1)} u(m_{S1}^{Et}) \right)^2 + \right. \\ & \left. + \left(\frac{\rho_{Et} m_{S1}^{Et}}{Z(S1)} u(C^i(Et)) \right)^2 + \right. \\ & \left. + \left(\frac{C^i(S1) m_{S1}^{Et}}{Z(S1)} u(C^{Et}) \right)^2 + \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^9 \left(\frac{C^i(S1)C_j^{Et}}{Z(S1)} u(m_{S1}^j) \right)^2 + \\
& + \sum_{j=1}^9 \left(\frac{C^i(S1)m_{S1}^j}{Z(S1)} u(C_j^{Et}) \right)^2 \Bigg]^{1/2}; \\
Z(S1) &= C^{Et}(Et)m_{S1}^{Et} + \sum_{j=1}^9 C_j^{Et} m_{S1}^j, \quad (9)
\end{aligned}$$

где $u(m_{S1}^i)$ – неопределенность массы добавленного i -го определяемого летучего компонента, мг; $u(C^i)$ – неопределенность массовой концентрации (миллиграмм на 1 мг раствора) основного i -го компонента в исходном растворе i -го определяемого летучего компонента, %, может быть рассчитана по следующей формуле:

$$u(C^i) = \left(\sum_{j=1(j \neq i)}^9 u^2(C^j(i)) \right)^{1/2}, \quad (10)$$

где $u(C^j(i))$ – стандартная неопределенность массовой концентрации (миллиграмм на 1 мг раствора) j -го компонента в i -ом исходном компо-

ненте, %; $u(m_{S1}^{Et})$ – стандартная неопределенность массы добавленного исходного этанола, мг; $u(C^i(Et))$ – стандартная неопределенность массовой концентрации (миллиграмм на 1 мг раствора) i -го компонента в исходном этаноле, %; $u(C^{Et}(Et))$ – стандартная неопределенность массовой концентрации (миллиграмм на 1 мг раствора) этанола в исходном этаноле, %; $u(C_j^{Et})$ – стандартная неопределенность массовой концентрации (миллиграмм на 1 мг раствора) этанола в исходных растворах добавляемых j -х компонентов, %.

Все выше перечисленные стандартные неопределенности рассчитывали используя формулу (8).

В табл. 2 приведены результаты расчетов относительной стандартной и расширенной неопределенности, рассчитанной при доверительной вероятности 0,95 и коэффициенте охвата, равном 2.

Представленные в таблице данные о точности измерений свидетельствуют, что разработанная методика позволяет выполнять измерения с расширенной неопределенностью для разных летучих компонентов от 2 до 20%.

Таблица 2

Стандартная и расширенная неопределенность измерений

Наименование определяемых компонентов	Диапазон измеряемых массовых концентраций, мг/л	Относительная стандартная неопределенность u , %	Относительная расширенная неопределенность U , %; $P = 0,95$; $k = 2$
2-Пропанол	От 2 до 10 включ.	10,0	20,0
	Св. 10 до 2000	4,0	8,0
1-Пропанол	От 1 до 10 включ.	7,0	14,0
	Св. 10 до 2000	4,0	8,0
1-Бутанол	От 1 до 10 включ.	9,0	18,0
	Св. 10 до 2000	3,0	6,0
Изобутиловый спирт	От 1 до 10 включ.	6,0	12,0
	Св. 10 до 2000	2,5	5,0
Изоамиловый спирт	От 1 до 10 включ.	8,0	16,0
	Св. 10 до 2000	4,0	8,0
Метилацетат	От 1 до 10 включ.	10,0	20,0
	Св. 10 до 2000	5,0	10,0
Этилацетат	От 1 до 10 включ.	8,0	16,0
	Св. 10 до 2000	4,0	8,0
Уксусный альдегид	От 1 до 10 включ.	7,0	14,0
	Св. 10 до 2000	5,0	10,0
Метанол	От 13 до 100 включ.	10,0	20,0
	Св. 100 до 20 000	2,0	4,0

Заключение. Таким образом спланированные и проведенные в соответствии с СТБ ИСО 5725 (2–4) экспериментальные исследования и их обработка позволили установить показатели точности новой методики определения микропримесей в водке и спирте этиловом. В 2013 г. завершена аттестация в Федеральном агентстве по техническому регулированию и метрологии Российской Федерации методики измерений по определению состава летучих компонентов в алкогольной и спиртосодержащей продукции (свидетельство № 253.0169/01.00258/2013).

Литература

1. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений: СТБ ИСО 5725-1-2002. Ч. 1: Общие принципы и определения. Минск: БелГИСС, 2003. 25 с.

2. Руководство по выражению неопределенности измерения. СПб.: ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 1999. 126 с.

3. Использование этанола в качестве внутреннего стандарта при количественном определении содержания токсичных микропримесей в алко-

гольной продукции / С. В. Черепица [и др.] // Доклады НАН Беларуси. 2012. Т. 56, № 1. С. 65–70.

4. Количественное определение содержания микропримесей в алкогольной продукции с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта / С. В. Черепица [и др.] // Пищевая промышленность: Наука и технологии. 2012. № 2 (16). С. 86–94.

5. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений: СТБ ИСО 5725-2-2002. Ч. 2: Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений. Минск: БелГИСС, 2003. 53 с.

6. Качур С. А. Альтернативные подходы по оцениванию неопределенности измерения (на основании технического отчета EUROLAB, №1/2007): метод. пособие. Минск: БелГИМ, 2011. 65 с.

7. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. СПб.: ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 2002. 149 с.

Поступила 25.02.2014