

УДК 547.261:543.062

Студ. П. А. Вишневецкая

Науч. рук. доц. Н. И. Заяц

(кафедра физико-химических методов сертификации продукции, БГТУ)

ВАЛИДАЦИЯ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭТАНОЛА В МЕТАНОЛЕ

Метанол является сырьевым материалом для многих производств органического синтеза. Единственным предприятием, которое занимается выпуском метанола в Республике Беларусь является ОАО «Гродно Азот». В метаноле определяется массовая доля следующих примесей: хлора, серы, воды, свободных кислот в пересчете на ацетон, летучих соединений железа, аммиака и аминосоединений, а также массовая доля этилового спирта, которая не должна превышать 0,01 %. Содержание этилового спирта устанавливают газохроматографическим методом.

Согласно требованиям СТБ ИСО/МЭК 17025 к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий, они должны валидировать используемые методы, чтобы подтвердить их пригодность для применения по назначению. Валидация методов в общем случае включает в себя: разработку плана проведения валидации, проведение экспериментальных исследований в соответствии с планом валидации, статистическую обработку полученных результатов, оформление отчета по валидации.

Цель данной работы – подтвердить данными по валидации, что газохроматографическая методика определения массовой доли этилового спирта соответствует требованиям для конкретного применения по назначению в испытательной лаборатории ОАО «Гродно Азот».

Хроматографический анализ выполняли на хроматографе «Кристалл 2000М», снабжённым пламенно-ионизационным детектором, с использованием колонки из высоколегированной стали длиной 6 м и внутренним диаметром 3 мм с нанесённой фазой – 33 % сорбит. В качестве газа-носителя применялся азот. Обработку результатов осуществляли с помощью специальной программы «UniChrom».

Массовая доля этилового спирта в метаноле определяли двумя методами: внутреннего эталона и внутренней нормализации. В методе внутреннего эталона при абсолютной градуировке экспериментально определяли зависимость площади пика от концентрации вещества и строили градуировочный график, по которому находили концентрацию анализируемого вещества. При проведении испытаний этим методом были приготовлены экспериментальные образцы с массовой долей этилового спирта в метаноле: 0,0012 %, 0,0022 %, 0,0054 %.

В методе внутренней нормализации принимали сумму площадей пиков за 100%. Отношение площади одного пика к сумме площадей при умножении на 100 характеризует массовую долю (%) компонента в смеси. При проведении испытаний этим методом были приготовлены экспериментальные образцы с массовой долей этилового спирта в метаноле: 0,00051, 0,00104 и 0,00153%.

В качестве валидационных характеристик были выбраны: линейность, повторяемость, внутрилабораторная воспроизводимость и правильность (смещение).

Для определения линейности был проведен анализ 4 модельных растворов с концентрациями этанола 0,001, 0,002, 0,004 и 0,01 %. По полученным данным был построен график зависимости концентрации от площади хроматографических пиков и методом наименьших квадратов рассчитано уравнение линейной зависимости $Y_i = bX_i + a$. Критерий приемлемости – коэффициент корреляции не менее 0,99.

Для оценки повторяемости и внутрилабораторной воспроизводимости использовали рабочую пробу, которую измеряли разные операторы и в разные дни (условия внутрилабораторной воспроизводимости) по пять параллельных измерений (условия повторяемости). Для проверки однородности полученных результатов использовали критерии Граббса и Кохрена .

По полученным результатам были рассчитаны: стандартное отклонение повторяемости (СКО) (s_r) и предел повторяемости r , а также стандартное отклонение внутрилабораторной воспроизводимости (S_R) и предел внутрилабораторной воспроизводимости R .

Критерий приемлемости результатов в условиях повторяемости – разница $|y_{max}-y_{min}|$ параллельных результатов измерений не должна превышать рассчитанного значения критического размаха $CD_{0,95}(n)$.

Критерий приемлемости результатов в условиях внутрилабораторной воспроизводимости – абсолютное значение разности среднего арифметического значения по подгруппе и среднего значения, полученного в лаборатории должно быть меньше предела внутрилабораторной воспроизводимости при 95%-ом уровне доверительной вероятности.

Для определения правильности проводили измерения шести модельных растворов с известным количеством этилового спирта и рассчитывали смещение как разность между измеренным значением и известным.

Критерий приемлемости – смещение результата измерения, отнесенное к абсолютному СКО среднего значения, не должно превы-

шать значения критерия Стьюдента для доверительной вероятности 0,95.

Также для контроля стабильности результатов, полученных в ходе валидации, были использованы контрольные карты Шухарта, а именно контрольные карты скользящего размаха для стандартного отклонения повторяемости и внутрилабораторной воспроизводимости.

Результаты валидации газохроматографической методики определения концентрации этилового спирта в метаноле (концентрация 0,0012 %, метод внутреннего стандарта) приведены в таблице.

Таблица – Результаты валидации

Валидационный критерий	Полученное значение	Критическое значение
Линейность: Коэффициент корреляции R	0,999 соответст.	0,99
Повторяемость Среднее квадратическое отклонение повторяемости s_r Предел повторяемости r $ y_{max}-y_{min} $	$1,0 \cdot 10^{-5} \%$ $3,0 \cdot 10^{-5} \%$ $3,0 \cdot 10^{-5} \%$ соответст.	$CD_{0,95}(5)=4,45$
Внутрилабораторная воспроизводимость Среднее квадратическое отклонение повторяемости S_R Предел повторяемости R $ y-y_{cp} $	$1,4 \cdot 10^{-5} \%$ $5,9 \cdot 10^{-5} \%$ $2,3 \cdot 10^{-5} \%$ соответст.	$R=5,9 \cdot 10^{-5} \%$
Правильность Смещение Δ Критерий Стьюдента	$2,2 \cdot 10^{-5} \%$ $t_0=1,7$ соответст.	$t_{(0,95,4)}=2,776$

Таким образом, результатами валидации подтверждена пригодность применения газохроматографической методики для количественного определения этилового спирта в метаноле.