

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

УДК 543.556+543.383.2

«TOP-DOWN» ПОДХОД ДЛЯ ОЦЕНКИ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ И ИХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

© 2010 В. А. Руднев¹, А. П. Бойченко², П. В. Карножицкий¹

В работе изучена прецизионность диэлектрической проницаемости в условиях повторяемости и промежуточной прецизионности. Для анализа иерархических данных применен двухфакторный дисперсионный анализ, который показал отсутствие влияния межсерийного и междневного факторов. На основании данных о диэлектрической проницаемости прямогонного и товарного бензинов после осушки и обводнения показано, что измерения диэлектрической проницаемости отстоянных бензинов характеризуют исходный бензин, который не содержит воды.

Ключевые слова: диэлектрическая проницаемость, прецизионность, бензин, дисперсионный анализ.

Введение

В последнее время значительное внимание стало уделяться обеспечению должного уровня количественного химического анализа, оценке метрологических характеристик методов анализа и т.д. Это связано с введением в действие межгосударственных стандартов и рекомендаций по оценке компетентности испытательных и калибровочных лабораторий [1], а также заменой концепции погрешностей на концепцию неопределенности [2-4]. Несмотря на полную идентичность методов оценки погрешности и неопределенности результатов анализа [5, 6] – последняя представляется более универсальной, так как лишена идеализированного понятия об истинном значении измеряемой величины [7]. Для оценки расширенной неопределенности существует два основных подхода «bottom-up» (восходящий) и «top-down» (нисходящий) [8-11]. Последний, основанный на использовании характеристик воспроизводимости или промежуточной прецизионности (intermediate precision) будет использован нами для оценки неопределенности диэлектрометрических измерений в этой работе.

Необходимость оценить неопределенность диэлектрометрических измерений неводных растворителей и их смесей: бензинов и легких газоконденсатных фракций возникла из-за широкого использования данных диэлектрометрии для оценки детонационных свойств компонентов бензинов [12], экспрессном определении октанового числа автомобильных бензинов для корректировки режима работы двигателя автомобиля [13], а также для предварительного анализа топлив [14]. Нами было показана зависимость относительной диэлектрической проницаемости от группового углеводородного состава бензинов [15], недавно было предложено применять хемометрические подходы для классификации и идентификации автомобильных бензинов и легких газоконденсатных фракций по значениям диэлектрической проницаемости узких фракций, полученных фракционной перегонкой [16]. Экспрессность диэлектрометрических измерений и относительная дешевизна оборудования по сравнению с хроматографическим и спектроскопическим оборудованием, которое обычно применяется для классификации нефтепродуктов [17-21], делают метод диэлектрометрии привлекательным для оперативной диагностики бензинов в полевых условиях. Как было показано нами ранее значения диэлектрической проницаемости различных бензинов и газоконденсатных фракций имеют близкие значения, также как и значения диэлектрической проницаемости фракций образцов, отобранных при различных температурах [15, 16]. Поэтому актуальным является исследование неопределенности измерений

¹ Кафедра топлив и углеродных материалов, НТУ „ХПИ”, ул. Фрунзе, 21, Харьков, 61002, Украина, e-mail: vasiliiy-rudnev@mail.ru

² Кафедра химической метрологии, Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, Харьков 61077, Украина e-mail: boichenko@univer.kharkov.ua

диэлектрической проницаемости в диапазоне значений, характерных для реальных образцов бензинов и легких газоконденсатных фракций.

Экспериментальная часть

Диэлектрическую проницаемость измеряли с использованием резонансного метода: измерялась емкость измерительной ячейки с двумя электродами, между которыми находится исследуемая жидкость, после чего рассчитывалась диэлектрическая проницаемость по процедуре приведенной в [22]. Измерения проводились с применением измерителя добротности типа Е4-4. Шкала прибора позволяет регистрировать значения до $1 \cdot 10^{-4}$ ε. Диэлектрическая проницаемость рассчитывалась по формуле (1).

$$\varepsilon = \frac{c_1 - c_p}{c_0 - c_p} \quad (1)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость;

c_0 – емкость (пФ) измерительной ячейки с воздухом;

c_1 – емкость измерительной ячейки, которая заполнена исследуемым веществом;

c_n – паразитная емкость ячейки [23].

Паразитная емкость рассчитывается по формуле (2):

$$c_p = \frac{c_0 \varepsilon_k - c_k}{\varepsilon_k - 1} \quad (2)$$

где c_k – емкость измерительной ячейки, которая заполнена калибровочной жидкостью;

ε_k – значение диэлектрической проницаемости калибровочной жидкости [23].

В качестве калибровочной жидкости использовался бензол. Выбор калибровочной жидкости обусловлен достаточно высокой температурой кипения бензола, а также высокой чистотой коммерческого реактива производства Merck (Дармштадт, Германия). При стандартных условиях (которым соответствовала температура измерений) диэлектрическая проницаемость бензола составляет 2.273[24].

К углеводородным компонентам, значительное количество которых содержится в бензине и газоконденсатных фракциях, относятся: н-пентан, н-гексан, н-гептан, н-октан, н-ундекан, толуол (расположены в порядке возрастания диэлектрической проницаемости [24]). Наибольшим значением диэлектрической проницаемости среди компонентов бензинов обладает часто используемая антидетонационная добавка – метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) [25]. Эти растворители использовались нами для оценки прецизионности диэлектрометрических измерений. Значения диэлектрометрической проницаемости каждого растворителя в дальнейшем мы будем называть уровнями. Значения диэлектрической проницаемости тестовых веществ находятся в диапазоне от 1.8 до 4.4.

На схеме 1 представлен план эксперимента. Измерения диэлектрической проницаемости проводили в течение 3-х дней. Каждый день проводили по 3 серии измерений для каждого уровня диэлектрической проницаемости, в каждой серии проводили по 6 параллельных измерений.

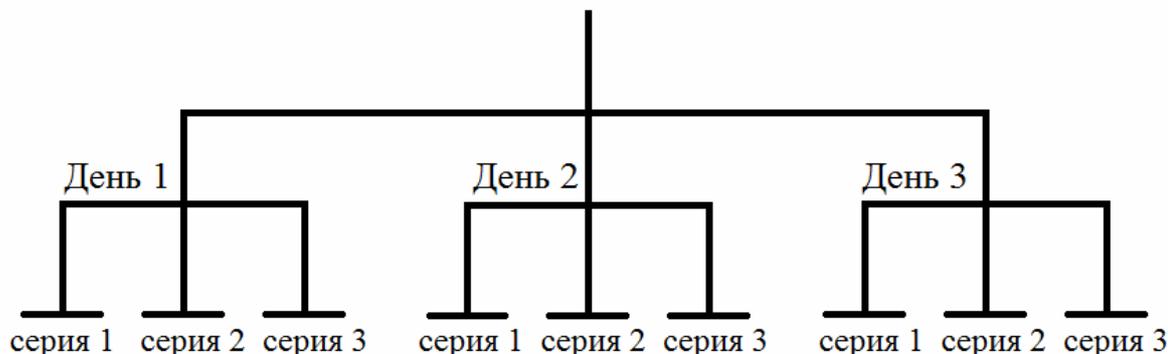


Схема 1. План проведения эксперимента.

Калибровку ячейки по бензолу и измерение c_0 повторяли перед проведением каждой новой серии для каждого уровня диэлектрической проницаемости. Объем пробы, который использовался для проведения одного измерения, составлял 25 мл.

Для проверки влияния поглощенной бензинами влаги на значения диэлектрической проницаемости была проведена осушка образцов прямогонного (т.е. полученного путем фракционной перегонки) газоконденсатного бензина и бензина марки А-92 (содержащего большее количество аренов, чем прямогонный, и МТБЭ, который отсутствует в прямогонном бензине) и последующее их обводнение. Осушение проводили хлоридом кальция и сульфатом меди (II) с последующей отгонкой образца бензина. Обводнение проводилось добавлением в осушенные образцы дистиллированной воды в соотношении 1 мл или 2.5 мл воды на 100 мл бензина. После добавления воды образцы интенсивно перемешивались механически. После перемешивания, полученная водно-бензиновая смесь отстаивалась, отсутствие эмульгированной воды в бензиновой фазе определяли визуально. Отстаивание в течение часа позволяло получить визуально свободный от взвешенных капель воды бензиновый слой и достичь близкого к максимальному насыщению водой бензин (согласно справочным данным, интенсивность поглощения бензинами воды существенно уменьшается в интервале от 5 до 20 мин и является чрезвычайно низкой к концу первого часа отстаивания [26]). Исследование диэлектрических свойств исходных, осушенных и обводненных бензинов проводилось в отделенном бензиновом слое. Фильтрация смеси не проводилась во избежание потерь легких бензиновых углеводородов вследствие испарения, что могло исказить результаты измерений и привести к неверным выводам. Расчет диэлектрической проницаемости проводился по 6-и параллельным измерениям.

Теоретическая часть

Прецизионность результатов измерений на основании двухфакторного дисперсионного анализа

Оценку прецизионности результатов измерения диэлектрической проницаемости проводили в соответствии с рекомендациями [27], которые успешно применялись ранее для других методов анализа [28-30]. Подход основан на использовании дисперсионного анализа [31-33] основные положения которого изложены ниже. В случае иерархической классификации, позволяющей оценить значимость межсерийного и междневного фактора, наблюдаемое значение можно представить следующим образом:

$$X_{ijt} = \xi + \gamma_t + \delta_{jk} + \varepsilon_{ijt} \quad (2)$$

где ξ – общее среднее; γ_t – среднее отклонение относительно ξ для k -ого дня; δ_{jk} – среднее отклонение i -ой серии относительно среднего внутривнедневного значения ($\xi + \gamma_t$); ε_{ijt} – случайная ошибка.

При этом рассчитывались дисперсии s_3^2 (характеризующая междневное рассеяние), s_2^2 (характеризующая межсерийное рассеяние в течение дня, s_1^2 (характеризующая рассеяние между параллельными опытами). Дисперсия s_1^2 с числом степеней свободы $km(n-1)$ является оценкой дисперсии повторяемости $\sigma_{повт.}^2$. Дисперсия s_2^2 с числом степеней свободы $k(m-1)$ является оценкой генеральной дисперсии $n\sigma_{сер.}^2 + \sigma_{восп.}^2$, где $\sigma_{сер.}^2$ – дисперсия, характеризующая межсерийный фактор. Дисперсия s_3^2 является оценкой дисперсии $n\sigma_{дн.}^2 + n\sigma_{Т}^2 + \sigma_{повт.}^2$, где $\sigma_{дн.}^2$ – дисперсия, обусловленная нестандартностью условий работы в разные дни. При этом k – количество дней (в данной работе $k=3$); m – количество серий в течение одного дня (в данной работе $m=3$), n – количество параллельных определений в течение одного дня (в данной работе $n=6$). Дисперсии $\sigma_{Т}^2$ и $\sigma_{лаб.}^2 \neq 0$ при статистически значимых отношениях $F = s_2^2/s_1^2$ и $F = s_3^2/s_1^2$. Результаты вычислений дисперсий s_1^2 , s_2^2 , s_3^2 приведены в табл. 3. Если значение $F = s_2^2/s_1^2$ оказывается незначимым, то для оценки $\sigma_{восп.}^2$ находят среднее значение из s_1^2 и s_2^2 :

$$\overline{s^2} = \frac{f_1 s_1^2 + f_2 s_2^2}{f_1 + f_2} \quad (3)$$

где f_1 и f_2 соответствуют степеням свободы s_1^2 и s_2^2 .

Для сравнения дисперсий применяли параметрический F -критерий, критерий Кохрена и критерий Бартлетта. При этом учитывалось, что F -критерий чувствителен к появлению боль-

ших отклонений, при помощи критерия Кохрена проверяют только наивысшее значение в совокупности стандартных отклонений, а критерий Бартлетта может с большей вероятностью отвергнуть гипотезу о равенстве дисперсий, если часть совокупности, из которой получены выборки, имеет распределение, отличающееся от нормального [27, 28].

Выявление межсерийного фактора, связанного с перекалибровкой прибора, а также междневного фактора проводили последовательно. При однородности внутрисерийных дисперсий и отсутствии значимого межсерийного фактора все измерения, выполненные в один день, объединяли для оценки значимости междневного фактора.

«Top-down» подход для оценки неопределенности результатов

При использовании «Top-down» подхода неопределенность рассчитывают на основании исследования прецизионности. Принимается, что стандартное отклонение, полученное в условиях воспроизводимости (условия, при которых результаты измерений (или испытаний) получают одним и тем же методом, на идентичных объектах испытаний, в разных лабораториях, разными операторами, с использованием различного оборудования) должно достаточно хорошо соответствовать неопределенности результата [34, 35]. Для оценки неопределенности измеренных значений диэлектрической проницаемости с использованием одного прибора мы использовали стандартное отклонение, полученное в условиях промежуточной прецизионности (прецизионность при изменении условий внутри лабораторий: различные дни, аналитики, оборудование [36]).

Результаты и обсуждение

Гомогенность внутрисерийных дисперсий

При исследовании прецизионности важным является отсутствие систематических изменений измеренной величины со временем. На рис. 1 показано изменение значений диэлектрической проницаемости для нормальных пентана, гексана, гептана и октана от номера измерения в течение одного дня (каждая серия состояла из 6-и измерений). Очевидно, что тренд изменения значений диэлектрической проницаемости отсутствует, а изменения относительно среднего значения можно считать случайными. Значения квадратов коэффициентов корреляция для представленных на рисунке линий тренда лежат в диапазоне от $3 \cdot 10^{-4}$ до 0.16 и являются статистически незначимыми.

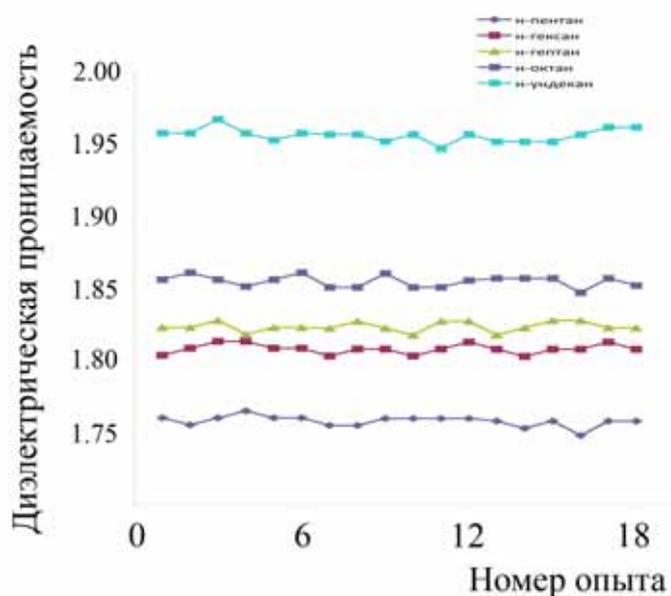


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости растворителей от номера измерения в течение одного дня.

Представленная на рисунке 2 гистограмма, отражающая зависимость средних внутрисерийных значений диэлектрической проницаемости пентана, гексана, гептана, октана и ундекана от порядка выполнения измерений, также указывает на отсутствии систематической зависимости значений диэлектрической проницаемости.

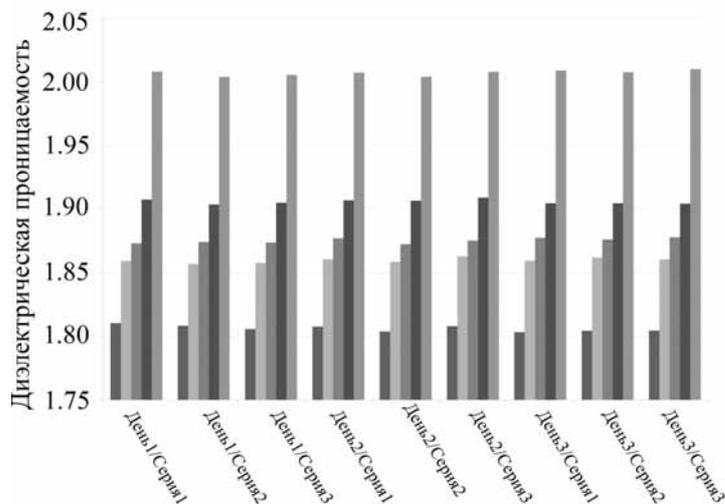


Рис. 2. Зависимость среднего внутрисерийного значения диэлектрической проницаемости от порядка получения экспериментального значения

Первым этапом применения дисперсионного анализа является анализ гомогенности внутрисерийных дисперсий. В табл. 1 приведен анализ внутрисерийных дисперсий по критерию Фишера, а в табл. 2 по критериям Кохрена и Бартлетта.

Таблица 1. Сравнение внутрисерийных дисперсий в течение одного дня по F -критерию ($F_{\text{табл. } 0.05, 5, 5} = 5.05$).

№ п/п	Вещество	День	Отношение дисперсий пар серий		
			1-2	2-3	3-1
1	н-пентан	1	1.51	2.81	1.86
2		2	2.24	1.20	1.86
3		3	3.90	1.21	3.23
4	н-гексан	1	1.00	1.33	1.33
5		2	1.49	2.08	1.40
6		3	1.15	1.03	1.12
7	н-гептан	1	1.66	1.10	1.51
8		2	2.65	1.63	1.62
9		3	2.28	1.84	1.24
10	н-октан	1	1.23	1.07	1.31
11		2	1.17	1.02	1.19
12		3	2.07	1.03	2.02
13	н-ундекан	1	1.39	1.48	1.06
14		2	4.10	2.08	1.97
15		3	1.15	1.61	1.85
16	толуол	1	1.14	1.18	1.03
17		2	1.69	1.45	2.45
18		3	1.18	1.03	1.15
19	МТБЭ	1	2.81	1.71	4.82
20		2	2.12	1.11	2.36
21		3	1.16	1.03	1.13

Таблица 2. Сравнение внутрисерийных дисперсий в течение одного дня по критерию Бартлетта ($\chi^2_{\text{табл.0.05,2}} = 5.99$) и Кохрена ($G_{\text{табл.0.05,3,5}} = 0.707$).

№ п/п	Вещество	№ дня	критерий Бартлетта	критерий Кохрена
1	н-пентан	1	1.364	0.528
2		2	0.824	0.439
3		3	2.290	0.480
4	н-гексан	1	0.130	0.364
5		2	0.660	0.455
6		3	0.027	0.351
7	н-гептан	1	0.344	0.398
8		2	1.162	0.501
9		3	0.847	0.445
10	н-октан	1	0.099	0.371
11		2	0.047	0.371
12		3	0.779	0.407
13	н-ундекан	1	0.210	0.382
14		2	2.370	0.571
15		3	0.539	0.500
16	толуол	1	0.038	0.355
17		2	1.022	0.462
18		3	0.039	0.354
19	МТБЭ	1	2.820	0.558
20		2	1.169	0.528
21		3	0.031	0.352

Анализ данных по критериям Фишера, Кохрена и Бартлетта показал, что внутрисерийные дисперсии для серий, полученных в течение одного дня, не отличаются при 5% уровне значимости (табл. 1, 2).

Значимость межсерийного и междневного фактора

В таблице 3 приведены рассчитанные значения дисперсий s_1^2 , s_2^2 и s_3^2 в соответствии со схемой двухфакторного эксперимента. Рассчитанные значения критерия Фишера для s_2^2 и s_1^2 оказались меньше табличного значения для 5%-го уровня значимости. При этом интересно, что значения дисперсии s_2^2 , включающей межсерийный фактор, в большинстве случаев оказались меньше чем дисперсии, характеризующей повторяемость. Это подтверждает отсутствие значимого межсерийного фактора, обусловленного перекалибровкой прибора. Отсутствие межсерийного фактора говорит и об идентичности средних внутрисерийных значений, полученных в течение одного дня, что подтверждается и значениями t -критерия (в работе не приведены).

Таблица 3. Сравнение внутрисерийных дисперсий в течение одного дня по F -критерию ($F_{\text{табл.0.05,5,5}} = 5.05$).

№ п/п	Вещество	Значения дисперсий, $\times 10^5$				$F = s_2^2/s_1^2$ $F_{\text{табл.0.05,6,45}} = 2.31$	$F = s_3^2 / \overline{s^2}$ $F_{\text{табл.0.05,2,51}} = 3.18$ $F_{\text{табл.0.01,2,51}} = 5.05$
		s_1^2	s_2^2	s_3^2	$\overline{s^2}$		
1	н-пентан	1.17	2.34	7.54	1.31	2.00	5.77
2	н-гексан	1.27	1.19	3.46	1.26	0.94	2.74
3	н-гептан	1.45	1.27	5.59	1.43	0.88	3.91
4	н-октан	1.40	1.09	4.35	1.36	0.78	3.19
5	н-ундекан	1.87	2.01	4.74	1.89	1.07	2.51
6	толуол	2.12	2.39	6.76	2.15	1.13	3.14
7	МТБЭ	4.11	1.87	18.4	3.85	0.45	4.78

Так как межсерийный фактор оказался незначимым, то была рассчитана средняя дисперсия по уравнению (3). В таблице 3 приведены рассчитанные значения $F = s_3^2 / \overline{s^2}$, который оказался незначимым для 1%-го уровня значимости для всех растворителей кроме н-пентана.

На рис. 3 представлена зависимость s_3 , характеризующего междневной разброс и, соответственно, промежуточную прецизионность, от среднего междневного значения диэлектрической проницаемости.

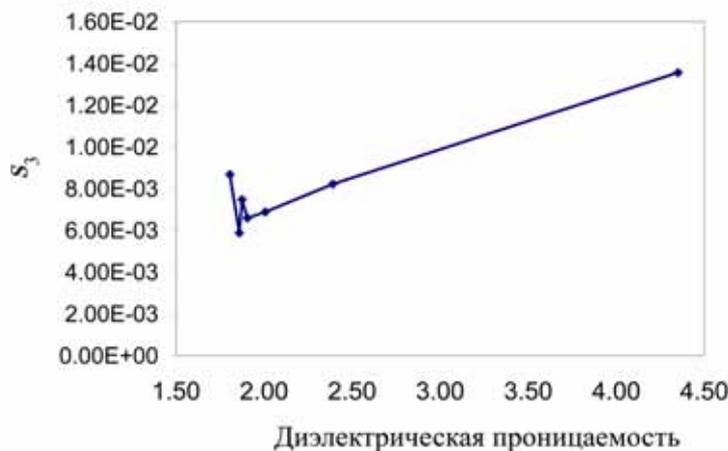


Рис. 3. Зависимость s_3 от среднего междневного значения диэлектрической проницаемости

Как и следовало ожидать наблюдается увеличение стандартного отклонения, характеризующего промежуточную прецизионность, с увеличением значения диэлектрической проницаемости. В тоже время значение относительного стандартного отклонения остается практически неизменным и находится в диапазоне от 0.3 до 0.5 %. Это значение характеризует неопределенность измерений диэлектрической проницаемости в диапазоне от 1.8 до 4.4 и может быть использовано для оценки статистической значимости различий в измерении диэлектрической проницаемости различных образцов.

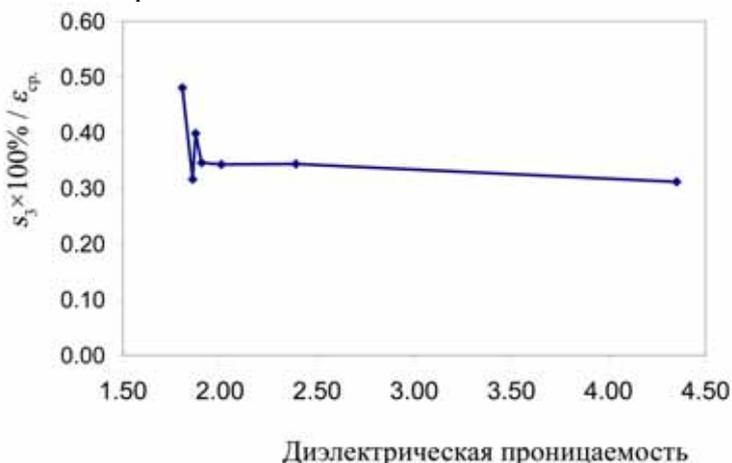


Рис. 4. Зависимость неопределенности диэлектрической проницаемости от среднего междневного значения диэлектрической проницаемости

Оценка влияния возможной примеси воды в бензинах на значение их диэлектрической проницаемости

При проведении измерений диэлектрической проницаемости бензинов необходимо учитывать возможность попадания воды в исследуемые образцы – атмосферной влаги, осадков и др. Несмотря на низкую гигроскопичность бензинов [26], вода, присутствующая в бензинах, может оказывать значительное влияние на значение диэлектрической проницаемости из-за высокого значения ее диэлектрической проницаемости.

Для оценки влияния воды на диэлектрическую проницаемость бензинов определяли диэлектрическую проницаемости двух исходных образцов прямогонного и товарного бензина марки А-92 (обозначены номером 1), тех же образцов после осушивания (обозначены номером 2), образцов после обводнения (обозначены соответственно номерами 3 и 4). Для измерений отбирался верхний слой бензинов после отстаивания. Оказалось, что значения дисперсий повторяемости образцов не отличаются, что говорит о высокой однородности обводненных бензинов после отстаивания (табл. 4).

Таблица 4. Сравнение дисперсий повторяемости обводненного и сухого бензина по критерию Фишера, Кохрена и Бартлетта

Образец бензина	Критерий Фишера для пар ($F_{\text{табл.0.05,5,5}}=5.05$)						Критерий Бартлетта, $\chi^2_{\text{табл.}}=11.070$	Критерий Кохрена, $G_{\text{табл.}}=0.590$
	1-2	1-3	1-4	2-3	2-4	3-4		
Прямогонный	1.18	2.22	1.00	1.89	1.17	2.22	0.958	0.303
Товарный, А-92	1.33	1.10	2.67	1.21	2.00	2.42	1.289	0.330

В таблице 5 приведены результаты сравнения средних значений диэлектрической проницаемости бензинов, которые указывают на отсутствие влияния добавленной в бензины воды на значение диэлектрической проницаемости отстоянных бензинов.

Таблица 5. Сравнение средних значений диэлектрической проницаемости осушенного и обводненных бензинов в течение одного дня ($t_{0.05,5}=2.571$).

Образец бензина	Значение критерия Стьюдента					
	1-2	1-3	1-4	2-3	2-4	3-4
Прямогонный	1.007	1.895	1.936	0.801	1.007	0.379
Товарный, А-92	1.091	0.261	0.615	1.402	2.041	0.319

Таким образом, измерения диэлектрической проницаемости бензинов после отстаивания характеризует исходный безводный бензин, что может быть использовано при классификации бензинов, определении октанового числа и т.д. [15, 16].

Выводы

Таким образом, проведенные исследования прецизионности диэлектрической проницаемости в условиях повторяемости и промежуточной прецизионности и использование двухфакторного дисперсионного анализа к полученным результатам позволили установить отсутствие статистически значимого межсерийного фактора, обусловленного перекалибровкой прибора, и междневного фактора при 1% уровне значимости. Рассчитанные на основании промежуточной прецизионности значения неопределенности диэлектрической проницаемости не зависят от значения диэлектрической проницаемости в диапазоне от 1.8 до 4.4 и не превышают 0.5%.

Изучение влияния обводнения бензинов на значение диэлектрической проницаемости показало, что вода, которая может находиться в бензине, но не детектируется визуально, в соответствие со стандартом ДСТУ 4063-2001, не влияет на диэлектрическую проницаемости различных бензинов – прямогонного и товарного. Это позволяет использовать метод определения диэлектрической проницаемости бензинов без их предварительной осушки для классификации бензинов.

Литература

- [1] ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2006, Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий. (2006) 32.
- [2] JCGM 104:2009, Evaluation of measurement data — An introduction to the “Guide to the expression of uncertainty in measurement” and related documents. JCGM 2009 (2009) 28.

- [3] JCGM 101:2008, Evaluation of measurement data — Supplement 1 to the “Guide to the expression of uncertainty in measurement” — Propagation of distributions using a Monte Carlo method. (2008) 90.
- [4] JCGM 100:2008, Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement. (1995) 134.
- [5] Логинова Л.П., Бойченко А.П. Оценка неопределенности результатов химического анализа по руководству EURACHEM/CITAC и традиционная концепция погрешностей. Сесія наукової ради НАНУ з проблеми «Аналітична хімія», Одеса (2006) 50-51.
- [6] Loginova L.P., Boichenko A.P., Maslij O.G. Uncertainty estimation vs. traditional concept of errors: application in applied analytical chemistry and chemical education. 4th Black Sea Basin conference on analytical chemistry, Sunny Beach, Bulgaria (2007) OM3.
- [7] Ellison S.L.R., Rosslein M., Williams A. Eds. EURACHEM/CITAC Guide Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. <http://www.measurementuncertainty.org/mu/QUAM2000-1.pdf>; EURACHEM/CITAC (2000) 126.
- [8] Meyer V.R. Measurement uncertainty. **J. Chromatogr. A** 1158(1-2) (2007) 15-24.
- [9] Ellison S.L.R., Barwick V.J. Using validation data for ISO measurement uncertainty estimation - Part 1. Principles of an approach using cause and effect analysis. **Analyst** 123(6) (1998) 1387-1392.
- [10] Barwick V.J., Ellison S.L.R. The evaluation of measurement uncertainty from method validation studies - Part 1: Description of a laboratory protocol. **Accreditation and Quality Assurance** 5(2) (2000) 47-53.
- [11] Barwick V.J., Ellison S.L.R. Measurement uncertainty: Approaches to the evaluation of uncertainties associated with recovery. **Analyst** 124(7) (1999) 981-990.
- [12] Скворцов Б.В., Силов Е.А. Исследование корреляционных зависимостей между октановым числом и электродинамическими параметрами углеводородных продуктов. **Известия Самарского научного центра Российской академии наук** 11(5) (2009).
- [13] Patent USA 3557487 (1971).
- [14] Патент РФ 2196321 G01N27/22 (2003).
- [15] Руднев В.А., Карножицкий П.В. Применение метода диэлектromетрии при экспертном исследовании нефтепродуктов. **Вісник Харк. нац. ун-ту, Серія Хімія**. 870(17(40)) (2009).
- [16] Руднев В.А., Карножицкий П.В., Бойченко О.П. Класифікація та ідентифікація нафтопродуктів на основі діелектromетричних даних та фізико-хімічного аналізу складу. VIII Всеукраїнська конференція молодих вчених, студентів та аспірантів з актуальних питань хімії, Харків, Україна (2010) 31.
- [17] Balabin R.M., Safieva R.Z., Lomakina E.I. Gasoline classification using near infrared (NIR) spectroscopy data: Comparison of multivariate techniques. **Anal. Chim. Acta** 671(1-2) (2010) 27-35.
- [18] Correlation of PVR, octane numbers and distillation curve of gasoline with data from a thermal Wave interferometer. (2009) 759-764.
- [19] AIP, Classification of fuels using multilayer perceptron neural networks. Brescia (Italy) (2009) 525-526.
- [20] Al-Ghouti M.A., Al-Degs Y.S., Amer M. Determination of motor gasoline adulteration using FTIR spectroscopy and multivariate calibration. **Talanta** 76(5) (2008) 1105-1112.
- [21] Lu Y., Harrington P.B. Forensic application of gas chromatography-differential mobility spectrometry with two-way classification of ignitable liquids from fire debris. **Anal. Chem.** 79(17) (2007) 6752-6759.
- [22] Надь Ш.Б. Диэлектromетрия. Москва: Энергия, (1976) 200.
- [23] ГОСТ 6581-75, Материалы электроизоляционные жидкие. Методы электрических испытаний (1975) 18.
- [24] Ахадов Я. Диэлектрические свойства чистых жидкостей. Москва: Издательство стандартов, (1972)
- [25] Киселев В.П., Киселев Ю.В. Альтернативные методы определения детонационной стойкости бензинов и их компонентов. **Катализ и нефтехимия** (9-10) (2001).

- [26] Папок К.К., Рагозин Н.А. Словарь по топливам, маслам, смазкам, присадкам и специальным жидкостям (химмотологический словарь). Москва: Химия, (1975) 392.
- [27] ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов. Часть 1. Основные положения и определения. (2002) 32.
- [28] Бойченко А.П., Ивашенко А.Л. Воспроизводимость фактора удерживания в мицеллярной жидкостной хроматографии. **Вісник Харк. нац. ун-ту, Серія Хімія**. 13(36) (2005) 107-118.
- [29] Boichenko A.P., Iwashchenko A.L., Loginova L.P., Kulikov A.U. Heteroscedasticity of retention factor and adequate modeling in micellar liquid chromatography. **Anal. Chim. Acta** 576(2) (2006) 229-238.
- [30] Кошечая Л.А. Особенности оценивания неопределенности химико-аналитических измерений в медицине. **Системи обробки інформації** 7(71) (2008) 102-105.
- [31] Худсон Д. Статистика для физиков: Лекции по теории вероятностей и элементарной статистике. Москва: Мир, (1967) 242.
- [32] Налимов В.В. Применение математической статистики при анализе веществ. Москва: Гос. изд. физ.-мат. лит., (1960) 430.
- [33] Дерффель К. Статистика в аналитической химии. Москва: Мир, (1994) 268.
- [34] Analytical Methods C. Uncertainty of measurement: implications of its use in analytical science. **Analyst** 120(9) (1995) 2303-2308.
- [35] Hund E., Massart D.L., Smeyers-Verbeke J. Comparison of different approaches to estimate the uncertainty of a liquid chromatographic assay. **Anal. Chim. Acta** 480(1) (2003) 39-52.
- [36] Q2(R1), Validation of analytical procedures: text and methodology. ICH harmonised tripartite guideline. International conference on harmonisation of technical requirements for registration of pharmaceuticals for human use (2005) 17.

Поступила в редакцию 3 августа 2010 г.

В. А. Руднев, О. П. Бойченко, П. В. Карножицкий. «Top-down» підхід для оцінки невизначеності вимірювань діелектричної проникності неводних розчинників та їх багатоконпонентних сумішей.

В роботі досліджено прицезійність діелектричної проникності в умовах повторюваності та проміжної прецизійності. Для аналізу ієрархічних даних використано двофакторний аналіз, що показав відсутність впливу міжсерійного та міжденного факторів. На основі даних про діелектричну проникність прямогонного и товарного бензинів після осушки та оводнення показано, що вимірювання діелектричної проникності відстояних бензинів характеризують вихідний бензин, що не містить води.

Ключові слова: діелектрична проникність, прецизійність, бензин, дисперсійний аналіз.

V. A. Rudnev, A. P. Boichenko, P. V. Karnozgickij. «Top-down» approach for the estimation of uncertainty of dielectric permeability measurements of non-aqueous solvents and their mixtures.

In this work the precision of dielectric permeability in the repeatability conditions and conditions of intermediate precision were studied. The two factor analysis of variance of hierarchical data has been used for proving of the absence of inter-series and inter-day factors. On the basis of dielectric permeability of straight-run benzene and commercial gasoline after drying and supplying with water it was concluded that the measurement of dielectric permeability of settled benzene characterizes the initial benzene that does not contain the water.

Key words: dielectric permeability, precision, benzene, analysis of variance.

Kharkov University Bulletin. 2010. № 932. Chemical Series. Issue 19(42).