

СЛИЧИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ЖИДКОСТЕЙ ДЛЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СИСТЕМ ДОСТАВКИ НИКОТИНА

Дурунча Н.А., Кокорина Л.В., Лушникова А.Ю.

ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт табака, махорки и табачных изделий», Российская Федерация, г. Краснодар

Аннотация. В статье представлены итоги сравнительных испытаний по определению массовой концентрации никотина в жидкостях для электронных систем доставки никотина (ЭСДН). Приведены результаты статистических расчетов на совместимость данных по статистикам Манделя, межлабораторной совместимости с помощью Z-индекса, статистического тестирования выбросов по критериям Кохрена и Граббса. Установлена зависимость между показателями прецизионности результатов анализа и массовой концентрацией никотина в жидкостях для ЭСДН.

Ключевые слова: никотин, электронная система доставки никотина, газовая хроматография, межлабораторные сравнительные (сравнительные) испытания, метрологические характеристики.

COMPARATIVE TESTING OF LIQUIDS FOR ELECTRONIC NICOTINE DELIVERY SYSTEMS

Duruncha N.A., Kokorina L.V., Lushnikova A.Y.

FSBSI All-Russian Scientific Research Institute of Tobacco, Makhorka and Tobacco Products, Russian Federation, Krasnodar

Abstract. The article presents the results of comparative trials to determine the mass concentration of nicotine in liquids for electronic nicotine delivery systems (ESDN). The results of statistical calculations for the compatibility of data on Mandel statistics, interlaboratory compatibility using the Z-index, statistical testing of emissions according to Cochren and Grubbs criteria are presented. A relationship was established between the precision of the analysis results and the mass concentration of nicotine in ESDN fluids.

Keywords: nicotine, electronic nicotine delivery system, gas chromatography, interlaboratory comparative (comparative) tests, metrological characteristics.

В последние годы на мировом рынке широкое распространение получили никотинсодержащие изделия в виде электронных систем доставки никотина (ЭСДН), представляющие собой устройства специального назначения для личного пользования. В процессе работы таких устройств образуется высокодисперсный аэрозоль за счет интенсивного испарения специальной жидкости, который вдыхается потребителем. По внешнему виду получаемый аэрозоль подобен табачному дыму, однако имеет другой состав и образуется из жидкости, основными компонентами которой являются глицерин, пропиленгликоль, никотин и вкусо-ароматические добавки. Жидкости для ЭСДН отличаются содержанием никотина (могут быть и безникотиновыми, о чем указывается в информации для потребителей).

Важность достоверности определения содержания никотина в жидкостях для ЭСДН определяется тем, что никотин является токсичным веществом и возможным источником опасности отравления потребителей [3, 5]. Поэтому оценка качества аналитической работы испытательных лабораторий, аккредитованных в области определения массовой концентрации никотина, является в настоящее время востребованной и актуальной [4].

В 2024 году по инициативе ФГБНУ ВНИИТТИ проведены межлабораторные сличительные (сравнительные) испытания (МСИ) по определению массовой концентрации никотина в жидкостях для электронных систем доставки никотина (ЭСДН), целью которых являлась оценка внутрилабораторной и межлабораторной ошибок определения этого показателя, а также контроль качества аналитической работы и подтверждение компетентности испытательных лабораторий.

В международных межлабораторных сравнительных испытаниях принимали участие 8 испытательных лабораторий: из России (3 лаборатории), Беларуси (3 лаборатории), Армении и Молдовы. Одна из лабораторий предоставила результаты испытаний образцов жидкостей на двух типах хроматографов и двумя внутренними стандартами, поэтому оценку результатов испытаний проводили для 9 участников. Каждой из вышеперечисленных лабораторий присвоен буквенный код, сообщенный ей конфиденциально.

Всем участникам испытаний был отправлен «Порядок проведения межлабораторных сравнительных испытаний по определению массовой концентрации никотина в жидкости для электронных систем доставки никотина», в котором была изложена вся необходимая информация и условия проведения МСИ.

Поскольку в информации для потребителей, в большинстве случаев, производители указывают содержание никотина 20 мг/см^3 или 0 мг/см^3 , то в испытаниях было решено использовать 3 образца жидкостей с содержанием никотина: в образце А – 0 мг/см^3 , образце В – $15,0 \text{ мг/см}^3$, образце С – $20,0 \text{ мг/см}^3$. Определение массовой концентрации никотина участники МСИ проводили в соответствии с п. 6.3 ГОСТ Р 58109-2018 «Жидкости для электронных систем доставки никотина. Общие технические условия» с Изменением № 1 от 01.03.2024 [1].

Все лаборатории-участники МСИ предоставили первичную информацию о характеристиках использованного измерительного оборудования и условий проведения хроматографического анализа. Для проведения исследований использовались хроматографы, имеющие пламенно-ионизационные детекторы, набивные и капиллярные колонки. Количество калибровочных растворов для определения никотина составило от 4 до 6. В качестве внутреннего стандарта использовались хинальдин или н-гептадекан. В зависимости от оснащённости лабораторий измерение плотности жидкости для ЭСДН проводилось с помощью денсиметра или гравиметрическим методом.

Массовая концентрация никотина в образце А в лабораториях “а”, “в”, “с1”, “с2”, “d”, “e” была определена как 0 мг/см^3 , а лаборатории “f”, “g”, “h” ограничились указанием предела измерения оборудования и невозможностью точного определения данного показателя. Таким образом, расчеты по содержа-

нию массовой концентрации никотина в образце А не проводились. На рисунках 1-2 графически представлены индивидуальные первичные результаты 5 параллельных определений содержания никотина в жидкостях для ЭСДН в образцах В и С каждой лаборатории относительно общего среднего значения показателя, полученного до статистической обработки.

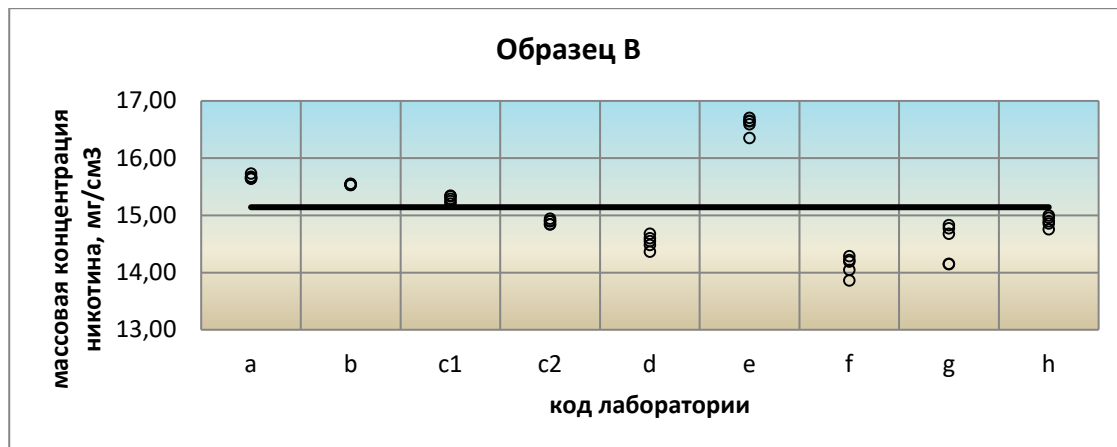


Рисунок 1. Массовая концентрация никотина в образце В

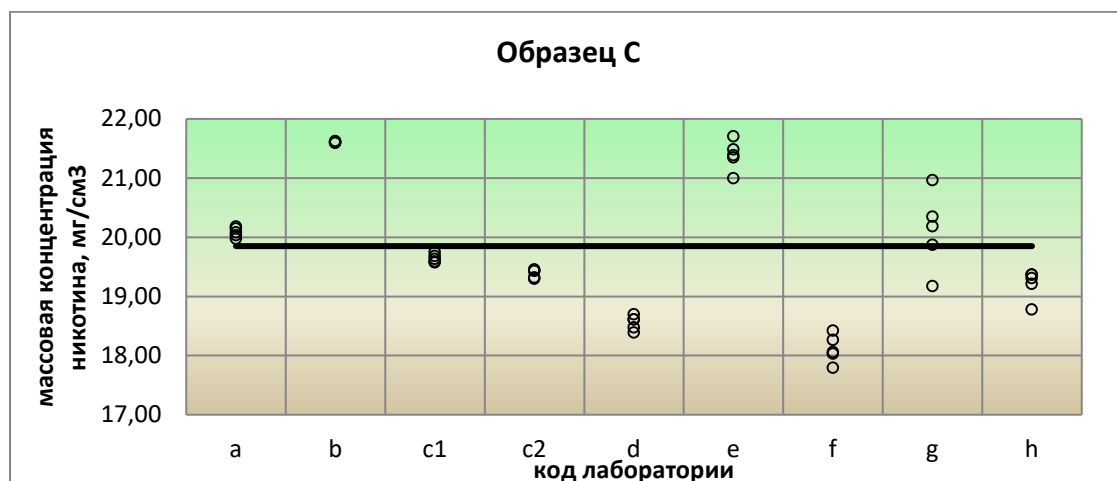


Рисунок 2. Массовая концентрация никотина в образце С

Средние значения массовой концентрации никотина в исследуемых образцах жидкостей для ЭСДН были определены лабораториями в следующем диапазоне: в образце В - от 14,1 мг/см³ до 16,6 мг/см³; в образце С – от 18,1 мг/см³ до 21,6 мг/см³.

Для анализа совместимости использовали статистики Манделя k и h, которые позволяют оценить внутрилабораторную (статистика k) и межлабораторную (статистика h) совместимость результатов. Расчет статистик h и k проводили в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002 [2] для каждой лаборатории и каждого образца (таблица 1).

Значения статистик Манделя h и k

Код лаборатории	Статистика Манделя h:		Статистика Манделя k:	
	1%-ный уровень значимости – 2,13		1%-ный уровень значимости - 1,73	
	5%-ный уровень значимости - 1,78		5%-ный уровень значимости - 1,50	
	Код образца		Код образца	
	В	С	В	С
a	0,744	0,254	0,237	0,310
b	0,567	1,560	0,053	0,042
c1	0,227	-0,122	0,393	0,263
c2	-0,307	-0,344	0,284	0,270
d	-0,774	-1,057	0,809	0,455
e	1,970	1,368	0,951	0,960
f	-1,329	-1,434	1,171	0,893
g	-0,801	0,275	2,319	2,446
h	-0,297	-0,499	0,631	0,922

При определении массовой концентрации никотина величина статистики h для всех лабораторий не превысила 1%-ного уровня значимости, а превышение 5%-ного уровня наблюдалось только в лаборатории “e” (образец В). Величина же внутрилабораторной изменчивости результатов превысила критическое значение величины k для лаборатории “g” (образцы В, С). Для остальных лабораторий значение величины k не превысило 5%-ный уровень значимости для всех образцов жидкости.

Межлабораторную совместимость результатов также оценивали, используя значения Z-индекса [7]. Качество результатов испытаний по контролируемому показателю считают удовлетворительным, если абсолютная величина Z-индекса меньше 2. Знак Z указывает на завышение (+) или занижение (-) результата анализа относительно среднего значения. Качество результатов испытаний по контролируемому показателю считают сомнительным, если абсолютная величина Z-индекса находится между 2 и 3, неудовлетворительным, если абсолютная величина Z-индекса больше 3.

Анализ полученных значений Z-индекса при определении массовой концентрации никотина показал удовлетворительное качество результатов испытаний по данному показателю – сомнительные и неудовлетворительные результаты отсутствовали.

Окончательное решение об исключении результатов МСИ принимали после завершения процедуры статистической оценки результатов с помощью критериев Кохрена и Граббса, которую осуществляли в соответствии со стандартом ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002 [2]. Сравнение фактических результатов, полученных для критериев Кохрена и Граббса, и критических значений этих критериев позволяют выявить подозрительные (квазивыброс) и аномальные (статистический выброс) результаты. Подозрительными являются результаты, фактический критерий для которых больше, чем критический критерий 5 %-ного уровня, но меньше или равен критическому критерию 1 %-ного уровня. Аномальными являются результаты, для которых фактический критерий больше

критического критерия 1 % - ного уровня. В соответствии с требованиями стандарта ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002 [2], подозрительные результаты оставляют, а аномальные исключают из последующих процедур статистической обработки данных для соответствующих образцов.

При определении массовой концентрации никотина значения критериев Кохрена оказались превышены для лаборатории “g” (образцы В, С). Полученные данные коррелируются с результатами анализа на совместимость для статистики Мандела k – установлено превышение критического уровня внутрилабораторной изменчивости результатов.

После исключения экстремальных средних результатов, провели статистический анализ по критерию Граббса для двух экстремальных значений, который подтвердил удовлетворительное качество экспериментальных результатов. В дальнейшем были рассчитаны величины общих средних значений (m) для каждого образца.

Зависимость между средним значением массовой концентрации никотина (m), повторяемостью (r) и воспроизводимостью (R), с использованием значений повторяемости и воспроизводимости, полученных в настоящих МСИ и значений, включенных в ГОСТ Р 58109-2018 с Изменением № 1, представлена в таблице 2 [6].

Таблица 2

Зависимость между средним значением массовой концентрации никотина (m), повторяемостью (r) и воспроизводимостью (R)

Код обр.	Среднее значение, m	Повторяемость, r	Воспроизводимость, R	Эмпирические уравнения регрессии между r , R и m	Коэффициент корреляции
А	Невозможно провести расчеты				
1	1,97	0,065	0,266	$r = 0,0195m + 0,0425$ $R = 0,1663m - 0,3543$	0,945 0,942
2	3,862	0,125	0,518		
3	5,887	0,134	0,557		
4	8,695	0,286	0,709		
5	13,504	0,304	1,334		
В	15,186	0,272	2,125		
С	19,751	0,456	3,461		

Анализ результатов таблицы 2 показал, что полученные коэффициенты корреляции имеют высокие значения, свидетельствующие о достоверности результатов определения массовой концентрации никотина в образцах жидкости, использованных в данных МСИ.

Основные итоги сличительных испытаний следующие:

1. Статистическая обработка результатов определения массовой доли никотина в жидкостях для ЭСДН выявила 2 статистических выброса, которые обусловлены высокой внутрилабораторной изменчивостью результатов анализа (значения критериев Кохрена для этих результатов превышают критические), которое наблюдалось в лаборатории “g” (образцы В, С).

2. Установлено, что между рассчитанными значениями прецизионности (r и R) и средними значениями показателя массовой концентрации никотина, полученными в настоящих МСИ, и значениями, содержащимися в ГОСТ Р 58109-2018 [1], имеет место линейная зависимость с высокими коэффициентами корреляции.

3. Характеристики прецизионности могут быть использованы для контроля внутрилабораторной и межлабораторной сходимости результатов определения массовой концентрации никотина в повседневной работе участников МСИ.

4. Полученные в МСИ результаты определения массовой концентрации никотина в жидкостях для электронных систем доставки никотина свидетельствуют об удовлетворительном качестве работы участников МСИ.

Литература

1. ГОСТ Р 58109-2018. Жидкости для электронных систем доставки никотина. Общие технические условия с Изменением №1 от 01.03.2024. Введ. 2018-06-01. М.: Изд-во стандартов, 2018. 15 с.

2. ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений. Введ. 2002-11-01. М.: Изд-во стандартов, 2002. 42 с.

3. Лушникова А.Ю., Пережогина Т.А., Панков Н.А., Дурунча Н.А. Оценка соответствия рыночных образцов ЭСДН по содержанию никотина в жидкости требованиям нормативных документов // Естественные и технические науки. 2022. № 8. С. 156-160.

4. Пережогина Т.А., Дурунча Н.А., Кокорина Л.В. Никотинсодержащие жидкости для ЭСДН // General question of world science: materials of the V International Scientific Conference (31.07. 2018). Brussels, 2018. - №5. P.5-8. DOI: 10.18411/gq-31-03-2018-01.

5. Пережогина Т.А., Дурунча Н.А., Остапченко И.М. Определение никотина в коммерческих образцах жидкостей для электронных сигарет // Новые технологии. 2017. № 1. С. 48-52.

5. Пережогина Т.А., Дурунча Н.А., Кокорина Л.В. Результаты межлабораторных сравнительных испытаний по определению никотина в жидкостях для ЭСДН // Естественные и технические науки. М.: Изд-во «Спутник+», 2018. № 4 (118). С. 208-213.

6. Р 50.2.011-2005. Государственная система обеспечения единства измерений. Проверка квалификации испытательных (измерительных) лабораторий, осуществляющих испытания веществ, материалов и объектов окружающей среды (по составу и физико-химическим свойствам), посредством межлабораторных сличений. Введ. 2005-10-01. М.: Стандартинформ, 2005. 49 с.