

Метрологічна простежність результатів вимірень умісту алкоголю у видихуваному повітрі

Рожнов М. С.¹ , Петришин П. В.² , Левбарг О. С.³ 

^{1,2,3} ДП «Укрметртестстандарт», Україна

E-mail: molar@ukrcsm.kiev.ua; olevbarg@gmail.com

Анотація

У світі широко застосовують вимірювання концентрації етанолу в видихуваному повітрі, щоб виявляти наявність алкоголю в організмі людини. При цьому використовують різні ланцюги метрологічної простежності – як у міжнародних нормативних документах, так і на національному рівні. Різні засоби калібрування аналізаторів видихуваного повітря відтворюють одиницю різних величин – як власне концентрації етанолу, так і операційно означеної «концентрації етанолу за Дубовським (чи за Гаргером)». Через це сумнівною є порівнянність результатів аналізування видихуваного повітря. Розбіжність між операційно означеною величиною та концентрацією, не пов'язаною з емпіричними коефіцієнтами міжфазного розподілу, перебуває, за результатами різних досліджень, у межах (1-2) %, хоча є також і дані про більший відхил. Побудувати єдиний ланцюг метрологічної простежності можливо через застосування еталонних газових сумішей в балонах та динамічних генераторів сумішей, принцип дії яких не пов'язаний з емпіричними рівняннями, а також уточнення коефіцієнта міжфазного розподілу та визначення непевності цього коефіцієнта. ДП «Укрметртестстандарт» має міжнародно визнані калібрувальні та вимірювальні можливості щодо вимірювання вмісту етанолу та виробництва референтних матеріалів – калібрувальних газових сумішей етанолу з азотом чи повітрям у балонах та еталонних водних розчинів етанолу, що забезпечують метрологічну простежність результатів аналізування видихуваного повітря.

Ключові слова: аналізатори видихуваного повітря, еталон, генератор газових сумішей, калібрувальна газова суміш, метрологічна простежність, референтні матеріали.

Опубліковано
20.06.22



1. Актуальність теми

Тисячі людей в усьому світі стають жертвами автомобільних аварій. Значну частину цих аварій спричиняють водії, що перебувають під впливом алкоголю. Так, за даними Національної адміністрації безпеки дорожнього руху США (NHTSA), у аваріях, що їх спричиняють нетверезі водії, гинуть близько 30 людей щодня і понад 10 тисяч – щороку ^[1]. У країнах Європейського Союзу так само кількість жертв «п'яних» аварій сягає щороку понад 10 тисяч осіб, що становить близько чверті від усіх загиблих у дорожньо-транспортних при-

годах ^[2]. В Україні, за даними Патрульної поліції ^[3], у 2020 році керування транспортним засобом у стані сп'яніння стало причиною 4522 дорожньо-транспортних пригод, у яких загинули 103 особи і 1554 особи було травмовано.

Дієвим засобом запобігати аваріям та виявляти їх причини є визначання вмісту алкоголю в організмі людини, зокрема, через вимірювання концентрації випарів етанолу у видихуваному повітрі.

Оскільки ціна результатів визначення вмісту алкоголю може бути високою – як у переносному, так і в прямому значенні, вони не мають викликати сумніву. Одним із найважливіших чинників

вірогідності є метрологічна простежність результатів вимірень та пов'язана з цим порівнянність результатів.

2. Метрологічна простежність та порівнянність результатів

Згідно з визначенням у Міжнародному словнику з метрології (VIM), метрологічна простежність – це «властивість результату вимірення, яка полягає в тому, що цей результат можна пов'язати з основою для порівняння через задокументований неперервний ланцюг калібрувань, кожне з яких робить внесок у непевність виміру»^[4]. З метрологічною простежністю тісно пов'язане інше поняття – метрологічна порівнянність результатів вимірень. У VIM його визначено як «порівнянність результатів вимірень (для величин певного роду), що є метрологічно простежні до тієї самої основи для порівняння». Тобто, від ланцюгів простежності залежить відповідь на питання: чи можна (або, принаймні, чи коректно) порівнювати значення вмісту алкоголю у видихуваному повітрі, виміряні різними приладами, наприклад, до та після перетину кордону між країнами, де встановлено різні метрологічні правила щодо аналізаторів видихуваного повітря?

3. Засоби калібрування аналізаторів видихуваного повітря

Першою ланкою неперервного ланцюга калібрувань, про який ідеться у визначенні метрологічної простежності, є калібрування самого аналізатора робочим еталоном. Які робочі еталони застосовують, щоб калібрувати ці прилади, і куди ведуть далі від них ланцюги простежності?

3.1. Калібрувальні газові суміші

Аналізатори видихуваного повітря можна калібрувати еталонними матеріалами – калібрувальними газовими сумішами «етанол-азот» чи «ета-

нол-повітря», що містяться у балонах під тиском. Загалом, калібрувальні газові суміші (КГС) – це сертифіковані референтні матеріали (СРМ) згідно з визначенням, що його подано у VIM^[4] та ISO Guide 30^[5]. КГС переважно виробляють у балонах під тиском і готують гравіметричним методом згідно зі стандартом ISO 6142-1^[6]. Принципи забезпечення метрологічної простежності для КГС є предметом багаторічного обговорення, зокрема, у Робочій групі з аналізу газів (GAWG) Консультативного комітету з кількості речовини (CCQM) Міжнародного комітету мір і ваг (CIPM) та Технічному комітеті Міжнародної організації зі стандартизації ISO/TC 158 «Аналіз газів». Ці принципи узагальнено в міжнародному стандарті ISO 14167^[7], і полягають вони, зокрема, у тому, що необхідною умовою метрологічної простежності вмісту (молярної частки) компонентів КГС є не лише простежність маси «чистих» газів, з яких готують суміш до одиниці SI «кілограм», але й верифікація складу приготованої КГС. Верифікація полягає в підтвердженні метрологічної сумісності (п. 2.47 VIM^[4]) вмісту компонента, обчисленого за процедурою гравіметричного готування КГС, та вмісту, визначеного через порівняння з іншими еталонними газовими сумішами подібного складу. З огляду на це лише Національні метрологічні інститути (НМІ) можуть забезпечити первинне відтворення одиниці молярної частки компонентів у газових сумішах, а інші організації повинні забезпечувати метрологічну простежність через НМІ.

Схему поширення метрологічної простежності за допомогою калібрувальних газових сумішей згідно з^[7] показано на Рис. 1.

У ДП «Укрметртестстандарт» протягом багатьох років ведуть роботи щодо забезпечення метрологічної простежності в аналізі газів^[8]. Ланцюг метрологічної простежності для вмісту компонентів у газових середовищах, установлений в Україні, було розроблено в ДП «Укрметртестстандарт» на основі принципів, викладених в ISO 14167 та Технічному звіті IUPAC^[9], і його детально описано в статті^[10].

¹ Тут НМІ означає організації, що мають статус як власне Національного метрологічного інституту, так і Призначеного інституту згідно з прийнятими в Міжнародному бюро мір і ваг (BIPM) визначеннями.

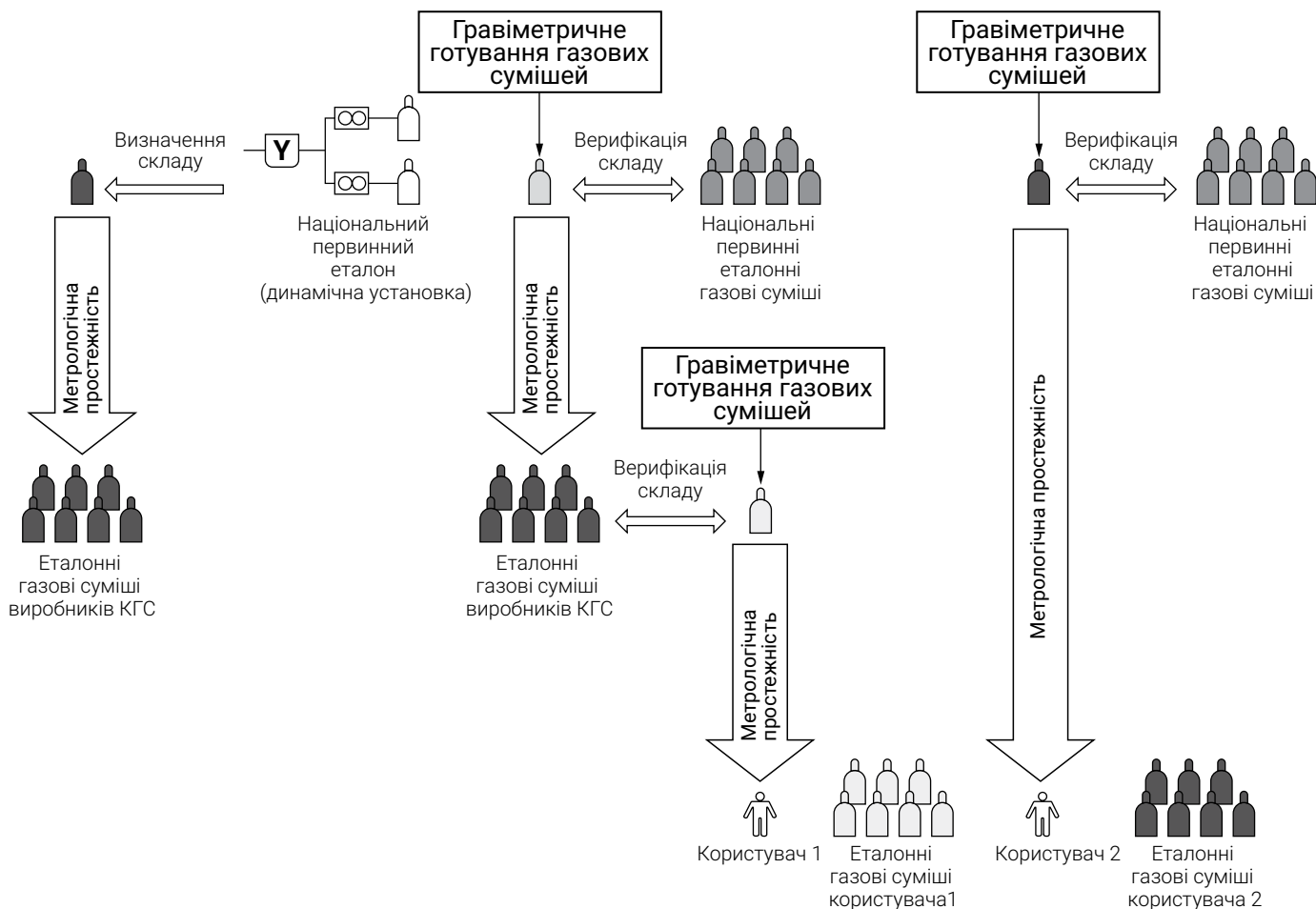


Рис. 1. Схема поширення метрологічної простежності за допомогою калібрувальних газових сумішей згідно з ISO 14167 [7]

Спрощений ланцюг простежності для аналізаторів, відкаліброваних за сертифікованими референтними матеріалами – КГС, показано на Рис. 2.

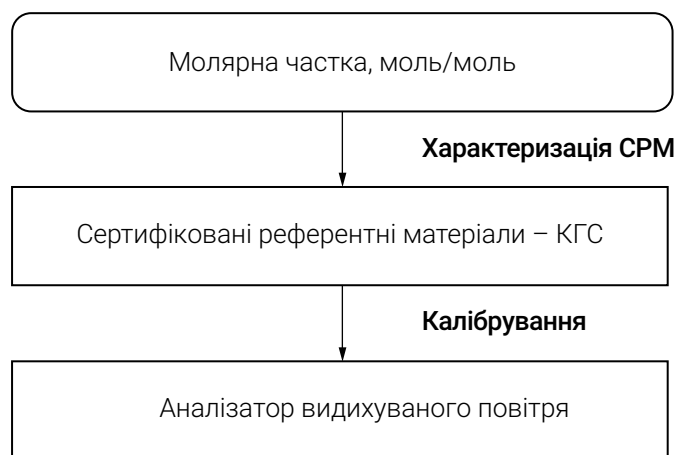


Рис. 2. Спрощений ланцюг простежності для аналізаторів, відкаліброваних за сертифікованими референтними матеріалами – КГС

3.2. Динамічні генератори спирто-повітряних калібрувальних сумішей

За допомогою динамічних генераторів калібрувальні газові суміші готують безпосередньо там, де їх застосовують. Розглянемо основні види генераторів.

3.2.1. Генератори на принципі розподілу етанолу між рідинною та газовою фазою водного розчину (генератори типу А)

Найпоширенішими є генератори, принцип дії яких ґрунтується на законі розподілу розчиненої речовини між рідинною та газовою фазою (закон Генрі). У таких генераторах неперервно продувають повітря крізь водний розчин етанолу, і масова концентрація етанолу в суміші на виході генератора γ_{air} залежатиме від масової концентрації

етанолу в розчині γ_{H_2O} та температури розчину t . Цю залежність описують формулою Дубовського [11]:

$$\gamma_{air} = 0,04145 \cdot 10^{-3} \cdot \gamma_{H_2O} \cdot e^{0,06583t}, \quad (1)$$

де температуру t виражено в градусах Цельсія.

За температури 34 °C (що близька до температури видихуваного повітря) формула набуває вигляду:

$$\gamma_{air} = 0,38866 \cdot 10^{-3} \cdot \gamma_{H_2O}. \quad (2)$$

Модель вимірювання, що її описує формула Дубовського, має дві вхідні величини: масову концентрацію етанолу в розчині γ_{H_2O} , та температуру t , що мають бути простежні, відповідно, до одиниць маси й об'єму (γ_{H_2O}), та температури (t). Але це ще не все. Зробімо короткий відступ і розгляньмо поняття «операційно означена вимірювана величина».

Визначення «операційно означеної вимірюваної величини» (її ще називають «методозалежною» чи «емпіричною», англійською мовою – «method-defined measurand» чи «empiric measurand» [12]) можна знайти в ISO 17034 [13]: «вимірювана величина, означення якої містить посилання на задокументовану та загальноприйнятну методику вимірювання, і значення якої можна порівнювати лише з результатами, отриманими за тією самою методикою».

Підхід до метрологічної простежності таких величин має свої особливості. Зокрема, виміряні

значення, за дотримання певних умов, можна вважати простежними до одиниць SI, але їхня порівнянність обмежена методикою, через яку означено вимірювану величину [14].

У 2019 році Консультативний комітет з кількості речовини (CCQM) Міжнародного бюро мір і ваг (BIPM) прийняв документ «Звіт спеціальної групи CCQM щодо операційно означених вимірюваних величин» [15]. У цьому документі як приклад операційно означеної величини наведено, зокрема, «масову концентрацію етанолу в зволоженому повітрі за Дубовським». Тоді виходить, що аналізатор, відкалібрований газовими сумішами з балонів, показує значення масової концентрації, не прив'язаної до будь-якої методики, а інший, відкалібрований за допомогою описаного вище генератора – значення «масової концентрації за Дубовським», тобто іншої вимірюваної величини, і порівнювати покази цих двох аналізаторів не можна – принаймні, формально.

Окрім того, згідно з [11], замість формули Дубовського можуть застосовувати формулу Гаргера, відповідно до якої коефіцієнт розподілу етанолу між рідиною та газовою фазами розчину:

$$K_{a/w} = 0,000393,$$

і за температури 34 °C:

$$\gamma_{air} = 0,393 \cdot 10^{-3} \cdot \gamma_{H_2O}. \quad (3)$$

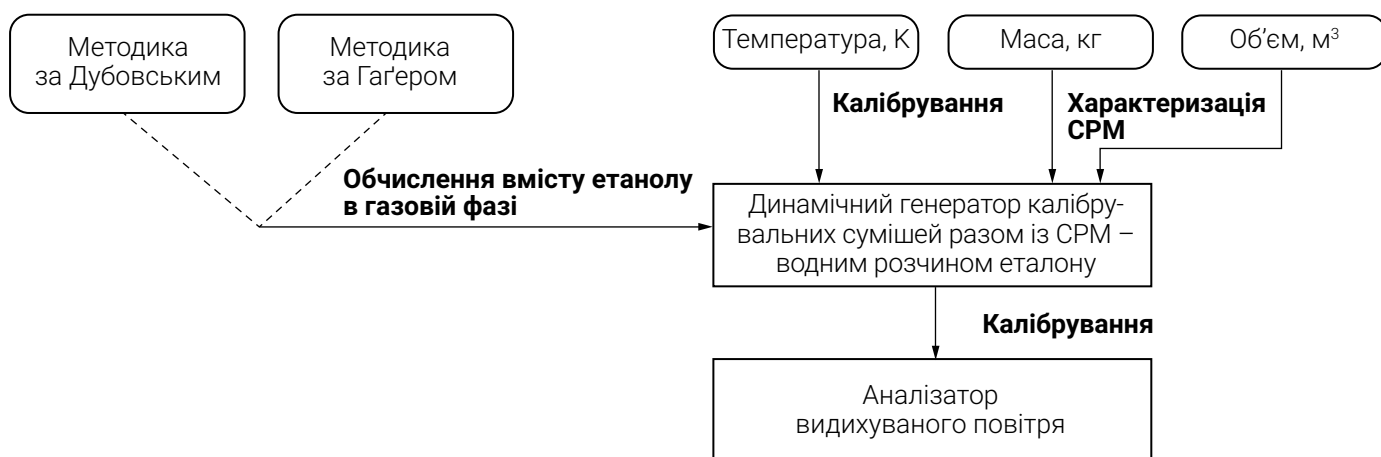


Рис. 3. Спрощені ланцюги метрологічної простежності для аналізаторів, відкаліброваних за допомогою генераторів типу А

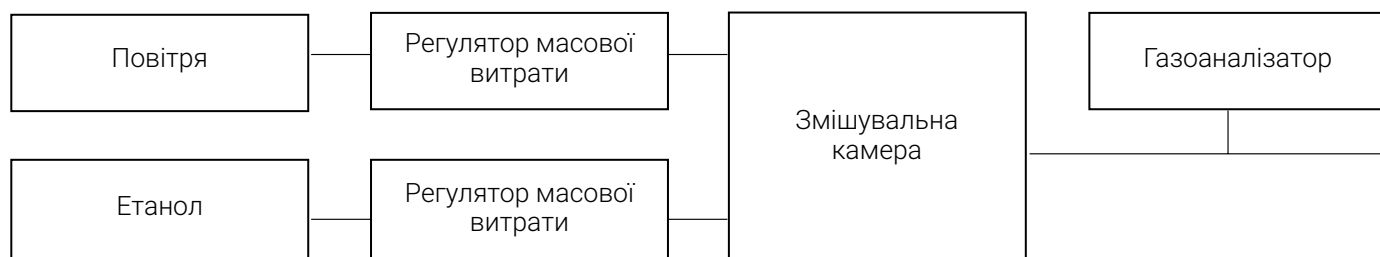


Рис. 4. Спрощена схема генератора типу Б

Отже, аналогічно до «масової концентрації за Дубовським», маємо ще одну операційно означену вимірювану величину – «масову концентрацію за Гаргером».

Важливо відзначити, що для операційно означених величин непевність, пов'язана з методом, дорівнює нулю – це впливає з самого означення такого типу величин. Це означає, що коефіцієнти в рівняннях (1-3) вважають сталими числами, без будь-якої непевності.

Спрощені ланцюги простежності для аналізаторів, відкаліброваних за допомогою генераторів типу А, показано на Рис. 3.

3.2.2. Динамічні генератори спирто-повітряних калібрувальних сумішей, принцип дії яких не пов'язаний з будь-якими емпіричними рівняннями (генератори типу Б)

Опис такого генератора можна знайти в щойно прийнятій новій версії Рекомендацій OIML R 126 [16].

На Рис. 4 подано його спрощену схему (не показано елементи, що забезпечують зволоження суміші й додавання діоксиду вуглецю, а також дають змогу відтворювати профіль видиху).

Газову суміш з потрібним вмістом етанолу отримують за допомогою регуляторів масової витрати етанолу та повітря, а склад суміші на виході генератора контролюють газоаналізатором. З погляду метрологічної простежності, цікавим є такий фрагмент опису генератора в [16]:

«Залежно від обраного технічного рішення, наявний у схемі газоаналізатор можна вважати засобом контролювання пристрою або еталонним засобом вимірювання, якщо його періодично калібрують».

Це означає, що в першому варіанті вміст етанолу в суміші обчислюватимуть за показами (уставками) регуляторів масової витрати, а в другому – визначатимуть за показами газоаналізатора. Відповідно, маємо два різні ланцюги метрологічної

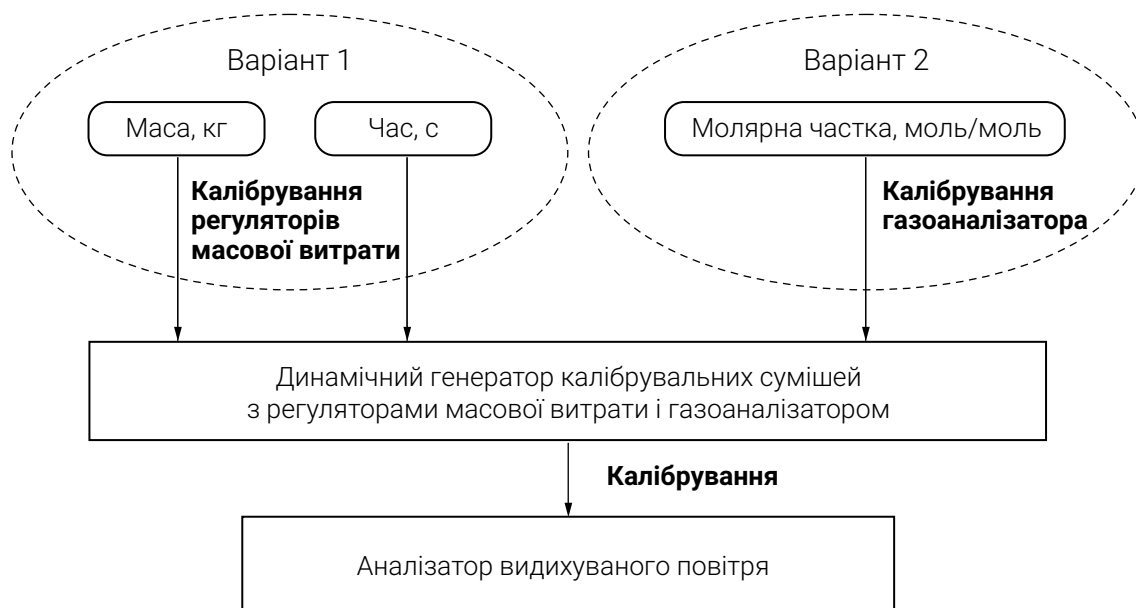


Рис. 5. Спрощені ланцюги метрологічної простежності для аналізаторів, відкаліброваних за допомогою генераторів типу Б

простежності: у першому варіанті – до одиниць маси й часу, у другому – до одиниці вмісту компонентів у газових сумішах, як у разі застосування калібрувальних газових сумішей в балонах (див. Розділ 3.1 цієї статті). Спрощені ланцюги простежності для аналізаторів, відкаліброваних за допомогою генераторів типу Б, показано на Рис. 5.

4. Метрологічна простежність в міжнародних нормативних документах на аналізатори видихуваного повітря

Є декілька міжнародних документів, у яких встановлено метрологічні вимоги до вимірювачів умісту алкоголю в видихуваному повітрі та методів їх випробовування: Рекомендації OIML R 126 [11] щодо доказових аналізаторів та щойно прийнята нова версія документу [16] і європейські стандарти EN 15964 [17] на професійні аналізатори, що не належать до доказових, EN 16280 [18] на аналізатори для самоконтролю та EN 50436-1 [19] на автомобільні алкогольні блокатори. Розглянемо, які вимоги містять ці документи щодо випробувальних (калібрувальних) газів та генераторів газових сумішей, і чи впливають на їх вибір різні ланцюги метрологічної простежності, про які йшлося вище.

Згідно з OIML R 126 [11, 16], визначати характеристики похибки аналізаторів, зокрема, й під час повірки, можна за допомогою зволжених сумішей, що їх отримують від динамічних генераторів, але не «сухих» газових сумішей у балонах. Проте очевидно, що така «дискримінація» сумішей у балонах пов'язана не з ланцюгами простежності, а з тим, що наявність у суміші води (і, ймовірно, CO₂) є важливим чинником впливу для аналізаторів. Інакше кажучи, маємо тут питання радше не метрологічної простежності, а комутабельності референтних матеріалів [4, п. 5.15]. Також варто відзначити, що, згідно з [16], суміші, отримані від генераторів типу А й типу Б, є еквівалентними, хоча, відповідно до [15], вони відтворюють різні фізичні величини: масову концентрацію (тип Б) та операційно означену «масову концентрацію за Дубовським (чи Гаргером)» (тип А). У проекті є своя класифікація типів генераторів (тип 1 і тип 2), але розрізняють їх не за ланцюгами простежності, а за можливістю від-

творювати профіль видиху, що потрібно для деяких видів випробувань.

Стандарт EN 15964 дозволяє налаштувати аналізатори і сухим газом, і зволженим, за умови, що результати застосування цих газів є еквівалентними. Концентрацію етанолу в вологій суміші треба обчислювати за формулою Дубовського (можна припустити, що формули Гаргера тут не згадано, бо її не було у версії OIML R 126 від 1998 року, чинній на момент прийняття EN 15964). Тобто й тут немає жодної думки про різні ланцюги простежності чи різні вимірювані величини. Те саме можна сказати про стандарти EN 16280 [18] та EN 50436-1 [19].

5. Національні правила щодо метрологічної простежності для аналізаторів видиху

У різних країнах застосовують різні підходи до забезпечення метрологічної простежності для вимірів умісту алкоголю в видихуваному повітрі. Умовно можна поділити країни на три групи: ті, де система простежності ґрунтується на газових сумішах у балонах; ті, де система ґрунтується на водних розчинах етанолу та динамічних генераторах зволжених сумішей, і ті, де застосовують і суміші в балонах, і водні розчини етанолу разом з генераторами.

До першої групи належить Португалія, де, відповідно до [20, 21], весь ланцюг простежності утворено калібрувальними газовими сумішами етанолу з азотом. Виготовляє ці суміші IPQ – Національний метрологічний інститут Португалії, і вони простежні до первинних еталонних газових сумішей Національного метрологічного інституту Нідерландів.

Прикладами країн другої групи, тобто тих, де простежність цілком забезпечують через водні розчини етанолу й генератори типу А, є Німеччина [22], Румунія [23] та Австралія [9, 24, 25].

Багаторівневий ланцюг простежності [9], в основі якого лежить австралійська схема, показано на Рис. 6. Засобом калібрування («калібратором») у верхній ланці ланцюга є чистий етанол, а далі йдуть калібрувальні розчини різного метрологічного рівня. Зауважимо, що на нижньому рівні цієї

схеми калібрувальний розчин («робочий калібратор 4») відтворює певний вміст етанолу в водно-му розчині, а відкалібрований ним прилад видає

результат аналізування проби в одиницях іншої величини – вмісту етанолу в повітрі. Як же відбувається перетворення однієї величини на іншу?

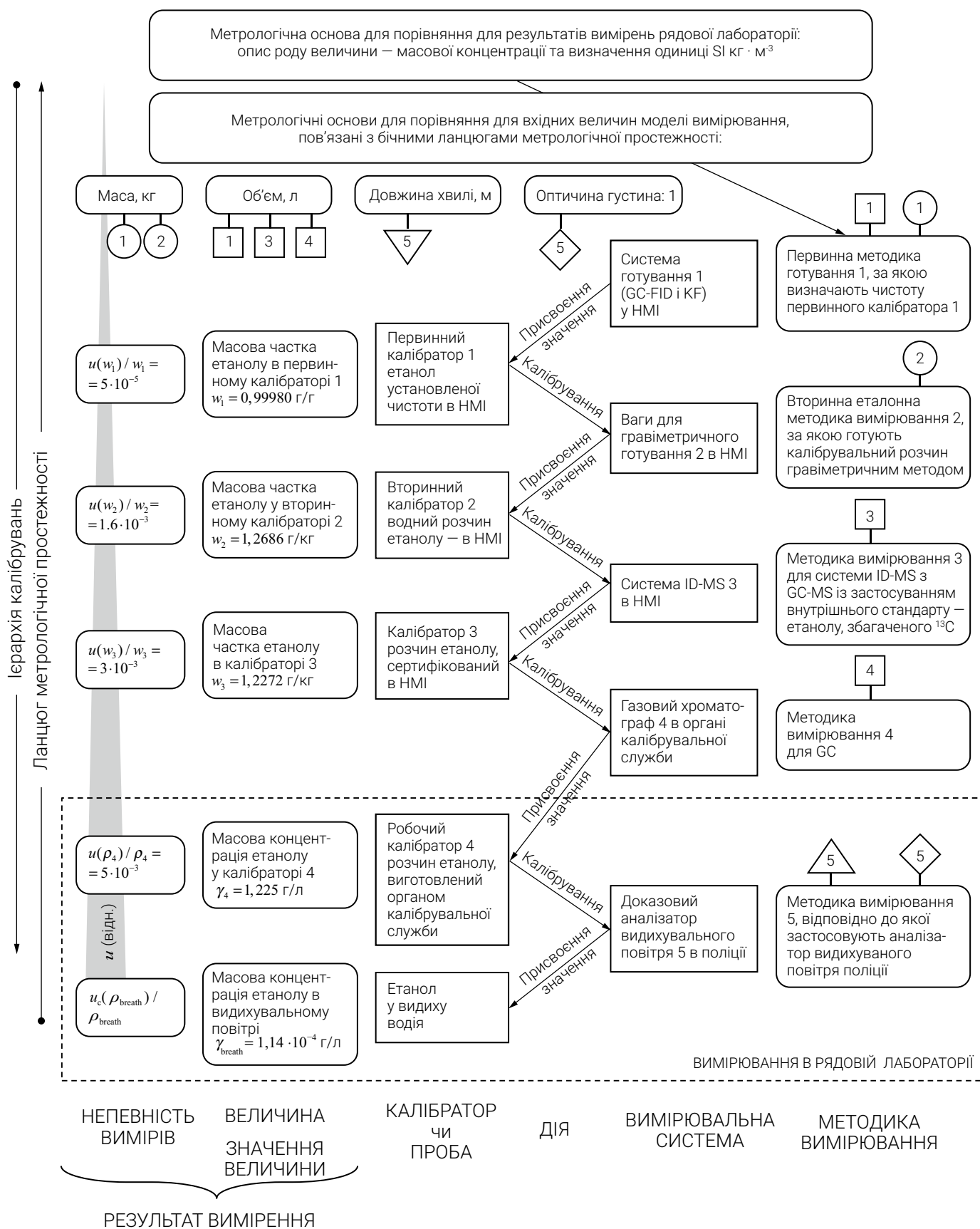


Рис. 6. Ланцюг метрологічної простежності для аналізаторів видихуваного повітря згідно з [9]

Справа в тому, що насправді калібратором тут є не сам по собі розчин, а динамічний генератор газової суміші типу А, заповнений цим розчином. Через те, що на схемі не показано генератор, серед зображених у верхній частині схеми величин та одиниць, до яких треба забезпечити простежність (маса – кілограм, об'єм – літр, довжина хвили – метр, оптична густина – число 1) немає температури, що, разом зі складом розчину, визначає склад газової суміші на виході генератора. Також немає й методики («за Дубовським»), за якою вміст етанолу в розчині перетворюють на вміст етанолу

в газовій суміші залежно від температури. Тобто, з цього погляду, поданий у [9] ланцюг метрологічної простежності для аналізаторів видихуваного повітря є неповним.

До третьої групи країн належить Польща. З одного боку, там прийнято ланцюг простежності, базований на динамічних генераторах і еталонних розчинах етанолу [26] – див. Рис. 7.

На відміну від австралійської схеми, тут позначено простежність до еталона температури та дано посилання на метод готування газової суміші із застосуванням водних розчинів етанолу згідно

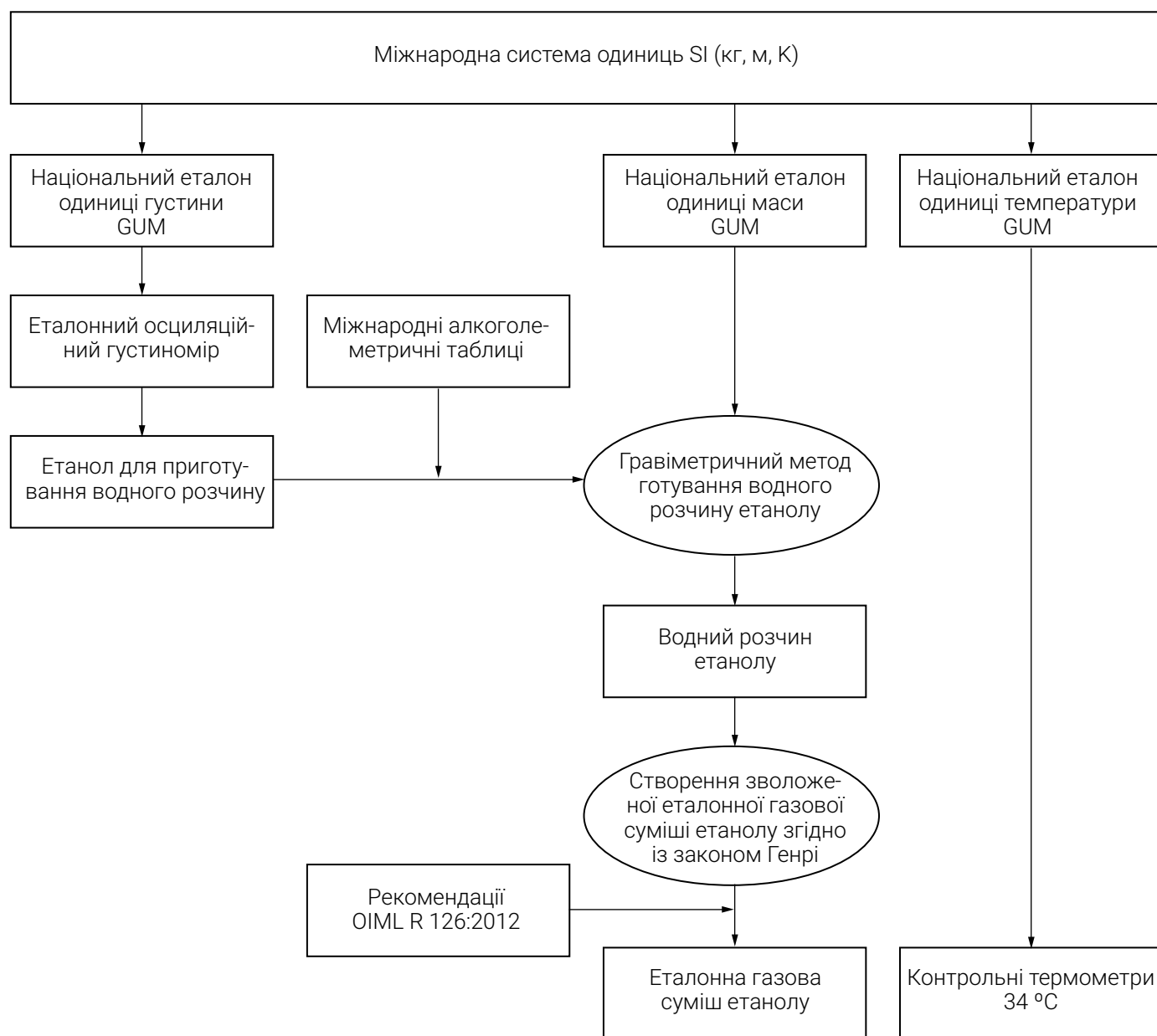


Рис. 7. Ланцюг простежності, базований на динамічних генераторах і еталонних розчинах етанолу, прийнятий у Польщі [26]

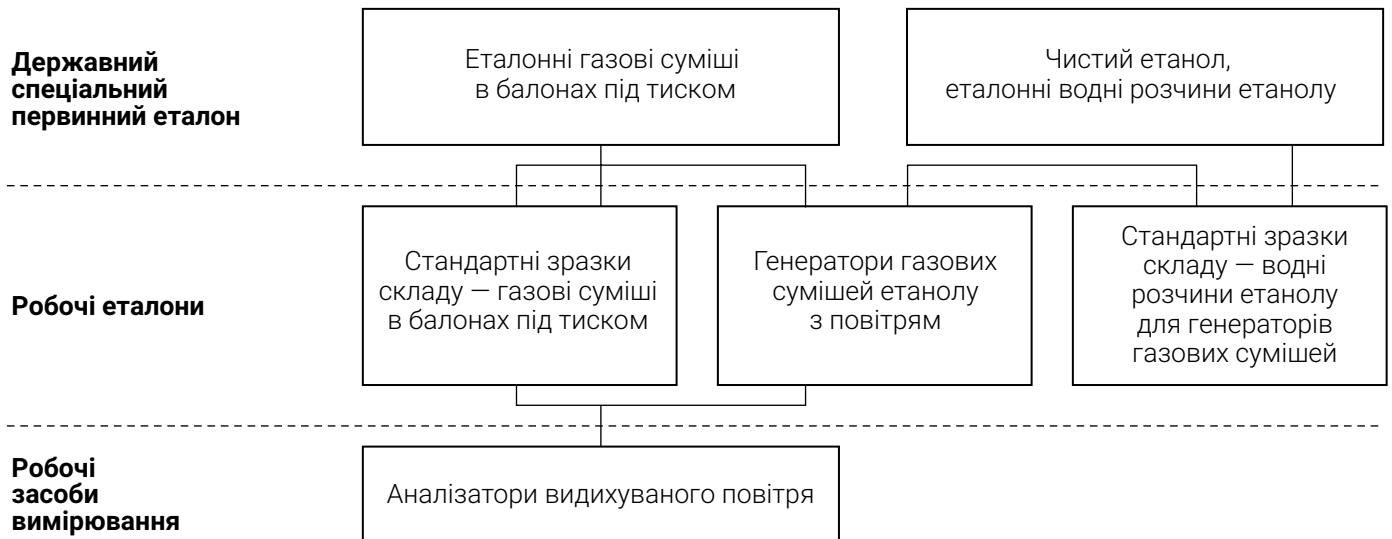


Рис. 8. Ланцюг простежності, базований на «повірочній схемі» для аналізаторів видихуваного повітря, прийнятій у Росії^[28]

із законом Генрі. Отже, зі схеми однозначно видно, що відтворюваною величиною, за якою калібрують аналізатори, є операційно означена «масова концентрація етанолу в повітрі за Дубовським». Можна також відзначити показану на схемі простежність до національного еталона густини. Це пов'язано з тим, що за густиною визначають вміст етанолу в «чистому» спирті, з якого готують еталонні розчини.

Водночас у GUM, національному метрологічному інституті Польщі, було також розроблено та створено еталонні установки, що працюють із застосуванням сухих газових сумішей у балонах під тиском^[27]. Як підстава для розроблення цих установок зазначено те, що «формула Дубовського містить емпірично визначені коефіцієнти», проте жодних міркувань щодо порівняльності величин, відтворюваних двома різними способами, у статті^[27] нема.

Також еталонні засоби обох типів – газові суміші в балонах та динамічні генератори типу А, застосовують у Росії, але там їх вбудовано в єдину ієрархічну схему підпорядкованості – «повірочну схему»^[28]. На Рис. 8 показано спрощений ланцюг простежності, побудований на основі цієї схеми (опущено частину, що стосується засобів вимірювання вмісту етанолу в рідинних середовищах, і поділ робочих еталонів на розряди та робочих засобів вимірювання на групи різної точності).

З Рис. 8 видно, що схема не передбачає будь-якого розрізнення між величинами – вмістом етанолу в газовій суміші та операційно означеним «вмістом етанолу за Дубовським». Практично це означає, що генератори типу А заповнюють стандартними зразками водних розчинів етанолу й калібрують еталонними газовими сумішами в балонах під тиском.

В Україні немає окремої повірочної схеми для аналізаторів видихуваного повітря. Ці аналізатори, а також відповідні еталони, зокрема стандартні зразки складу газових сумішей та генератори газових сумішей, охоплює загальна повірочна схема для газоаналітичних засобів вимірювання^[29]. Відповідно, також на них поширюється ланцюг метрологічної простежності результатів вимірювання молярної частки компонентів у газових сумішах, що його детально описано в^[10]. Отже, і в прийнятих в Україні документах немає розрізнення між вмістом етанолу та «вмістом етанолу за Дубовським».

6. Розбіжність між вмістом етанолу в повітрі, означеним операційно, та вмістом, не прив'язаним до певної методики

З погляду практичного, цікаво оцінити, як позначається різниця в застосовуваних ланцюгах простежності на результатах вимірень вмісту етанолу аналізаторами видихуваного повітря.

Найпростіше оцінити розбіжність між «умістом етанолу за Дубовським» та «вмістом етанолу за Гаргером». Для цього достатньо подивитися на відносну різницю між коефіцієнтами рівнянь (2) і (3), що становить 1 % – саме на стільки мають відрізняться покази приладів, відкаліброваних із застосуванням двох різних рівнянь. Багато це чи мало? У порівнянні з максимальною допустимою відносною похибкою доказових аналізаторів згідно з OIML R 126 [11], що дорівнює 5 % (під час затвердження типу й первинної повірки), отриману різницю можна було би вважати нехтовно малою. З іншого боку, OIML R 126 вимагає, щоб непевність масової концентрації етанолу в газових сумішах, якими випробовують прилади, не перевищувала 1/3 від допустимої похибки, тобто, 1,7 %, і тоді розбіжність між коефіцієнтами Дубовського та Гаргера вже є значимою.

Складніше оцінити різницю між умістом етанолу, обчисленим за емпіричною формулою (2) чи (3), та його вмістом, визначеним незалежними методами. Фактично це завдання зводиться до експериментальної перевірки встановлених раніше значень коефіцієнта міжфазного розподілу етанолу за законом Генрі, що їх було застосовано в рівняннях Дубовського та Гаргера. Такі дослідження було виконано із застосуванням різних методів.

У роботі [30] порівнювали газові суміші етанолу з азотом у балонах під тиском та суміші від динамічного генератора типу А за допомогою двох доказових аналізаторів видихуваного повітря з інфрачервоними вимірювальними перетворювачами. За отриманими даними було зроблено висновок про повну еквівалентність двох зазначених видів сумішей щодо вмісту етанолу. Як критерій прийнятної розбіжності було взято вимоги, доволі жорсткі, до точності доказових аналізаторів.

Як доповнення до попередньої роботи було проведено дослідження [31]. Тут теж порівнювали газові суміші в балонах під тиском та суміші від динамічного генератора, але цього разу вміст етанолу в сумішах вимірювали незалежним титрувальним методом. Висновок про еквівалентність двох видів сумішей було підтверджено.

У РТВ, Національному метрологічному інституті Німеччини, розробили динамічний генератор сумішей етанолу з повітрям [32], який можна вважати варіантом описаного вище генератора типу Б. Масову концентрацію етанолу в суміші визначають через масу водного розчину етанолу, з якого готують суміш, масу води, яку додають, щоб зволожити суміш, масову витрату повітря та коефіцієнт реального газу для суміші, значення якого за нормальних умов близькі до одиниці, і їх обчислюють за віріальними коефіцієнтами рівняння стану. Тобто, визначення вмісту етанолу в суміші не пов'язане з будь-якими емпіричними коефіцієнтами розподілу між фазами. Суміші, отримані за допомогою цього генератора, порівняли із сумішами від генератора типу А. Як компаратори застосували аналізатори видихуваного повітря з інфрачервоним та електрохімічним вимірювальними перетворювачами. На відміну від попередніх порівняльних випробувань [30, 31], відносна різниця між «концентрацією за Дубовським» та концентрацією, обчисленою незалежно від емпіричного рівняння, виявилася досить великою, на рівні 5 %. Автори [32], щоправда, зауважили, що результати порівняння за допомогою аналізаторів видихуваного повітря мають суттєву непевність, і доцільно було би провести дослідження, застосувавши придатніші для цього компаратори.

Новий прилад, що його можна застосувати для порівнювання різних методів готування еталонних сумішей «етанол-повітря», описано в [33]. Автори пропонують вимірювати вміст етанолу в сумішах методом лазерної спектроскопії поглинання. На цей час ми не маємо інформації про результати порівняння еталонних сумішей цим методом.

7. Що робити далі з метрологічною простежністю?

Вміст алкоголю у видихуваному повітрі вимірюють повсякденно й одночасно в різних країнах по всьому світі. Очевидно, що для такого типу вимірювання бажано було б установити повноцінну простежність до одиниць SI, без залучення операційно означених величин. Цього можна досягти,

застосовуючи еталонні газові суміші в балонах та генератори сумішей, принцип дії яких ґрунтується безпосередньо на визначенні маси чи об'єму компонентів суміші («генератори типу Б»). Такі генератори було розроблено в Національних метрологічних інститутах Німеччини – PTB [32] та Швейцарії – METAS [34]. При цьому ясно, що відмовитись від генераторів типу А не можна і не потрібно – вони прості у виконанні, зручні в користуванні й через це їх широко застосовують практично на всіх підприємствах та в лабораторіях, де виготовляють, випробовують, калібрують та повіряють аналізатори видихуваного повітря. Щоб «вбудувати» їх в ланцюги простежності, де нема операційно означених величин, потрібно уточнити значення коефіцієнту міжфазного розподілу за законом Генрі та визначити для нього непевність, яку можна буде врахувати в бюджеті непевності калібрування аналізаторів. Огляд наявних на сьогодні результатів визначення коефіцієнту розподілу можна знайти в роботах [26] і [35].

8. Калібрувальні та вимірювальні можливості ДП «Укрметртестстандарт» щодо забезпечення метрологічної простежності для вимірів вмісту алкоголю у видихуваному повітрі

ДП «Укрметртестстандарт» виконує функції метрологічного інституту України в галузі кількості речовини (QM), яку традиційно називають «фізико-хімічними вимірюваннями». Інститут

має міжнародно визнані калібрувальні та вимірювальні можливості (СМС) щодо вимірювання вмісту етанолу як у газових сумішах, так і у водних розчинах, та виробництва відповідних сертифікованих референтних матеріалів (СРМ). Можливості інституту підтверджено результатами міжнародних ключових звірень метрологічних інститутів: COOMET.QM-K93 [36] щодо газових сумішей та SIM.QM-K27 [37] – щодо водних розчинів етанолу. Зазначені СМС внесено до бази даних (KCDB) Міжнародного комітету мір і ваг СІРМ [38] згідно з Угодою СІРМ про взаємне визнання (СІРМ МРА).

Характеристики СМС ДП «Укрметртестстандарт» в базі даних KCDB подано в Таблиці 1.

9. Висновки

1. Для результатів вимірень вмісту етанолу в видихуваному повітрі застосовують різні ланцюги метрологічної простежності – як у міжнародних нормативних документах, так і на національному рівні.

2. Різні засоби калібрування аналізаторів видихуваного повітря відтворюють одиницю різних величин – як власне концентрації етанолу, так і операційно означеної «концентрації етанолу за Дубовським (чи за Гаргером)».

3. Застосування різних ланцюгів метрологічної простежності та відтворення різних вимірюваних величин ставлять під сумнів порівнянність

Визначуваний компонент	Матриця	Вимірювана величина	Діапазон вимірювання та діапазон сертифікованого значення СРМ	Розширена відносна непевність (коефіцієнт охоплення ($k = 2$))
Етанол	Азот чи повітря	Молярна частка	(50-500) ммоль/моль	0,7 %
Етанол	Вода	Масова частка	(0,5-5) г/кг	0,9 %

Таблиця 1. Характеристики СМС ДП «Укрметртестстандарт» в базі даних KCDB

результатів аналізування видихуваного повітря за допомогою приладів, відкаліброваних різними способами.

4. Побудувати єдиний ланцюг метрологічної простежності можливо через застосування еталонних газових сумішей в балонах та динамічних генераторів сумішей, принцип дії яких ґрунтується безпосередньо на визначенні маси чи об'єму компонентів суміші, а також уточнення коефіцієнта міжфазного розподілу за законом Генрі, відповідно до якого працюють найбільш поширені динамічні генератори, та визначення непевності цього коефіцієнта, яку можна буде врахувати в бюджеті непевності калібрування аналізаторів. Точне визначення коефіцієнта міжфазного розподілу та визначення його непевності має бути предметом подальших досліджень.

5. Виявлені розбіжності між операційно означеною величиною («концентрацією за Дубовським») та концентрацією, не пов'язаною з емпіричними коефіцієнтами міжфазного розподілу, навіть у найгіршому випадку не перевищують 5 %, і вони, як і застосування різних ланцюгів метрологічної простежності, жодним чином не ставлять під сумнів можливість та доцільність застосування аналізаторів видихуваного повітря для контролю наявності алкоголю в організмі людини.

6. ДП «Укрметртестстандарт» має міжнародно визнані калібрувальні та вимірювальні можливості, що забезпечують метрологічну простежність результатів вимірювання вмісту алкоголю через сертифіковані референтні матеріали – як калібрувальні газові суміші етанолу з азотом чи повітрям у балонах, так і еталонні водні розчини етанолу.

Посилання

- NHTSA. Traffic Safety Facts. Research Note. DOT HS 812 826. <https://crashstats.nhtsa.dot.gov/Api/Public/ViewPublication/812826>
- European road users' risk perception and mobility. The SARTRE 4 survey. [sartre4_final_report.pdf\(europa.eu\)](http://sartre4_final_report.pdf(europa.eu))
- Статистика Патрульної поліції України. <http://patrol.police.gov.ua/statystyka/>
- JCGM 200:2012 International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM). 3rd edition.
- ISO Guide 30:2015 Reference materials – Selected terms and definitions.
- ISO 6142-1:2015 Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures – Part 1. Gravimetric method for Class I mixtures.
- ISO 14167:2018 Gas analysis – General quality aspects and metrological traceability of calibration gas mixtures.
- Rozhnov Mykhaylo, Levbarg Ovsy 2007 A way of establishing quality of measurements in gas analysis – national and international aspects. Accreditation and Quality Assurance. **12 (8)**, pp. 415-417. DOI: [10.1007/s00769-006-0249-y](https://doi.org/10.1007/s00769-006-0249-y) [In Ukrainian]
- De Bievre Paul, Dybkaer Rene, Faigelj Aleš and Hibbert D. Brynn 2011 Metrological traceability of measurement results in chemistry: concepts and implementation (IUPAC Technical Report). Pure Appl. Chem. **T. 83, № 10**, pp. 1873-1935.
- Рожнов М., Мельник Д., Левбарг О. 2017 Метрологічна простежуваність результатів вимірювання вмісту компонентів у газових сумішах. Метрологія та прилади. **№ 6**, сс. 25-31.
- OIML R126:2012 Evidential breath analyzers.
- Ellison S. L. R. and Williams A. (Eds) 2019 Eurachem/CITAC Guide: Metrological Traceability in Analytical measurement. 2nd ed. ISBN: 978-0-948926-34-1. www.eurachem.org
- ISO 17034:2016 General requirements for the competence of reference material producers.
- Brown, R. J. C., Andres, H. 2020 How should metrology bodies treat method-defined measurands? Accred Qual Assur. **25**, pp. 161-166. <https://doi.org/10.1007/s00769-020-01424-w>
- CCQM 2019 Report of the CCQM task group on method-defined measurands. <https://www.bipm.org/documents/20126/28432509/working-document-ID-11268/6eae4b21-bb0a-db3e-372a-86398d0f107a>
- OIML R 126:2021 Evidential breath analyzers.
- EN 15964:2011 Breath alcohol test devices other than single use devices – Requirements and test methods.
- EN 16280:2012 Breath alcohol test devices for general public – Requirements and test methods.
- EN 50436-1:2014 Alcohol interlocks – Test methods and performance requirements – Part 1: Instruments for drink-driving-offender programs.
- Vaz D., Castanheira I., Fino H., Van der Veen A. M. H. 2001 Breath analyzers: Implementation of traceability in Portugal. OIML Bulletin. **T. XLII, № 2**.
- Dias Florbela A., Farinha Tânia, Dias Fátima and Filipe Eduarda September 6-11, 2009 Calibration and verification of breath alcohol detectors in Portugal. XIX IMEKO World Congress Fundamental and Applied Metrology. Lisbon, Portugal.
- Knopf Dorothea April 2007 Traceability system for breath-alcohol measurements in Germany. OIML Bulletin. **T. XLVIII, № 2**.
- Anghel Mirela-Adelaida and Prof. Iacobescu Fanel 2013 Quality assurance of breath alcohol measurements. OIML Bulletin. **T. LIV, № 2**.
- Bennett Judith 2004 Legal Traceability of Breath Alcohol Measurements. Handbook on Traceability in Legal Metrology. pp. 105-112. ISBN 4-9901968-0-5

25. Hibbert D. Brynn 2006 *Metrological traceability: I make it 42; you make it 42; but is it the same 42?* Accreditation and Quality Assurance. DOI: [10.1007/s00769-006-0177-x](https://doi.org/10.1007/s00769-006-0177-x)
26. Janko Piotr, Kordulasiński Robert, Wasilewska Jolanta, Lenard Elżbieta 2018 *Wzorcowanie analizatorów wydechu za pomocą wytwarzanych in situ wilgotnych wzorców gazowych*. Metrologia i Probiernictwo – Biuletyn Głównego Urzędu Miar. **2 (21)**, pp. 16-25.
27. Kordulasiński Robert, Wasilewska Jolanta, Kolasiński Piotr, Lenard Elżbieta, Janko Piotr and Ochman Grzegorz 2016 *Measuring facilities for testing breath analyzers in Poland*. OIML Bulletin. **T. LVII, № 3**.
28. ГОСТ Р 8.676-2009 *Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания этанола в газовых и жидких средах*. Стандартиформ. Москва.
29. ДСТУ 3214:2015 *Метрологія. Державна повірочна схема для засобів вимірювання вмісту компонентів у газових середовищах*. Київ, ДП «УкрНДНЦ».
30. Dubowski K. M. and Essary N. A. 1996 *Vapor-alcohol control tests with compressed ethanol-gas mixtures: scientific basis and actual performance*. J. Anal. Toxicol. **T. 20**, pp. 484-491.
31. Silverman L. D., Wong K., Miller S. 1997 *Confirmation of ethanol compressed gas standard concentrations by an NIST-traceable, absolute chemical method and comparison with wet breath alcohol simulators*. J. Anal. Toxicol. **T. 21**, pp. 369-372.
32. Pratzler Sonja, Knopf Dorothea, Ulbig Peter und Scholl Stephan 2010 *Aufbau eines Generators zur dynamisch-gravimetrischen Herstellung von Atemalkohol-Kalibriergasgemischen*. Chemie Ingenieur Technik. **82, № 10**. DOI: [10.1002/cite.201000093](https://doi.org/10.1002/cite.201000093)
33. Aseev Oleg, Tuzson Béla, Looser Herbert, Scheidegger Philipp, Liu Chang, Morstein Carina, Niederhauser Bernhard, and Emmenegger Lukas 2019 *High-precision ethanol measurement by mid-IR laser absorption spectroscopy for metrological applications*. Optics Express. **T. 27, № 4**, pp. 5314-5325. DOI: [10.1002/cite.201000093](https://doi.org/10.1002/cite.201000093)
34. Stalder M., Schwaller D., Niederhauser B., Andres H., and Wunderli S. 2013 *New calibration system for breath-alcohol analysers based on SI*. Chimia (Aarau). **67 (12)**, pp. 922.
35. Gullberg R. G. 2005 *Determining the air/water partition coefficient to employ when calibrating forensic breath alcohol test instruments*. Canadian Soc. Forensic Sci. J. **38 (4)**, pp. 205-212.
36. Konopelko L. A., Efremova O. V., Fatina O. V., Orshanskaia A. A., Rozhnov M. S., Melnyk D. M. and Petryshyn P. V. 2016 *COOMET.QM-K93 (COOMET 615/RU/13): key comparison in the field of measuring of the ethanol amount fraction in nitrogen (120 μmol/ mol)*. Metrologia. **53**. DOI: [10.1088/0026-1394/53/1A/08005](https://doi.org/10.1088/0026-1394/53/1A/08005)
37. Do Rego E. C. P. et al. 2019 *Final Report on Key Comparison SIM.QM-K27: Ethanol in Aqueous Matrix*. Metrologia. **56**. DOI: [10.1088/0026-1394/56/1A/08016](https://doi.org/10.1088/0026-1394/56/1A/08016)
38. База даних KCDB Міжнародного комітету мір і ваг CIPM. <https://www.bipm.org/kcdb>