

ОЦЕНКА НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИСПЫТАНИЙ ИССЛЕДУЕМОГО РАСТВОРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА.

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Данный документ дает руководство по оцениванию неопределенности в количественном химическом анализе растворов с использованием фотоколориметрического метода на основе подхода, принятого в "Руководстве по выражению неопределенности измерений".

ТЕРМИНЫ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящем документе использованы термины и определения, установленные в ИСО 8402, «Международном словаре основных и общих терминов в области метрологии», «Руководстве по выражению неопределенности измерения», Руководстве ЕВРАХИМ/СИТАК «Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях», а также характерные для данного документа:

Аликвота – точный объем жидкости, взятый от общего объема

Индикатор – вещество, образующее окрашенный комплекс с определяемым ингредиентом

ОИ – определяемый ингредиент

Ст. р-р – стандартный раствор

ИР – исследуемый раствор

РОИ – реактив, содержащий **ОИ**

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Расчет неопределенности по типу А

Неопределенность по типу А оценивают на основе разброса результатов (т.е. значений параллельных или повторных испытаний одной и той же измеряемой величины – стат. анализ, в условиях сходимости или повторяемости), оцененных через дисперсию или стандартное отклонение.

➤ Дисперсия:
$$S^2(X_i) = \frac{\sum_{q=1}^{n_i} (X_{i,q} - \bar{X}_i)^2}{n_i - 1}$$

➤ Стандартное отклонение:
$$S_{X_i} = \sqrt{\frac{1}{n_i - 1} \sum_{q=1}^{n_i} (X_{i,q} - \bar{X}_i)^2}$$

➤ Стандартное отклонение среднего арифметического:
$$S(\bar{X}_i) = \sqrt{\frac{1}{n_i(n_i - 1)} \sum_{q=1}^{n_i} (X_{i,q} - \bar{X}_i)^2}$$

Суммарная стандартная неопределенность по методу А

Если в лаборатории имеется в достаточном объеме результаты контроля испытаний за определенный период (например, за год), то:

$$\frac{u(\bar{X}_i)}{\bar{X}_i} = \sqrt{RSd_{\text{аііііі}}^2 + RSd_{\text{іііііі}}^2 + Ru_{\text{іііііііі}}^2} = \sqrt{\frac{S(\bar{X})^2}{\bar{X}} + \frac{S(k_c \bar{X})^2}{\bar{X}} + \frac{u_{\text{іііііііі}}^2}{\bar{X}}}, \%$$

Расчет неопределенности по типу Б

Процедура оценивания неопределенности результатов измерений по типу Б должна выполняться поэтапно для каждого конкретного случая в соответствии с МВИ, а именно:

- определяется измеряемая величина;
- составляются источники неопределенности при проведении измерений, вносящие свой вклад в значение измеряемой величины для каждого конкретного случая;
- проводится количественная оценка составляющих неопределенности;
- вычисляется суммарная неопределенность найденных составляющих неопределенности;
- определяются значимые составляющие при необходимости повторной оценки.

Расчет неопределенности по типу Б проводится путем суммирования различных факторов, влияющих на неопределенность.

Если измерения при выполнении испытаний проводятся в условиях воспроизводимости, то это позволяет избежать корреляции результатов. И поэтому для расчета суммарной стандартной неопределенности в условиях воспроизводимости применяются формулы:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 u^2(x_i)} \quad \text{или} \quad u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N [c \cdot u(x_i)]^2}$$

$$\text{или} \quad u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N u_i^2(y)}$$

Измерительная задача

Необходимо определить массовую концентрацию определяемого ингредиента **ОИ** в жидком образце (исследуемом растворе – **ИР**).

Метод основан на образовании окрашенного соединения при взаимодействии **ОИ** с индикатором. Интенсивность окраски пропорциональна массовой концентрации **ОИ** в пробах.

Оптическую плотность окрашенного раствора измеряют с помощью фотоколориметра. Массовую концентрацию **ОИ** находят по градуировочному графику.

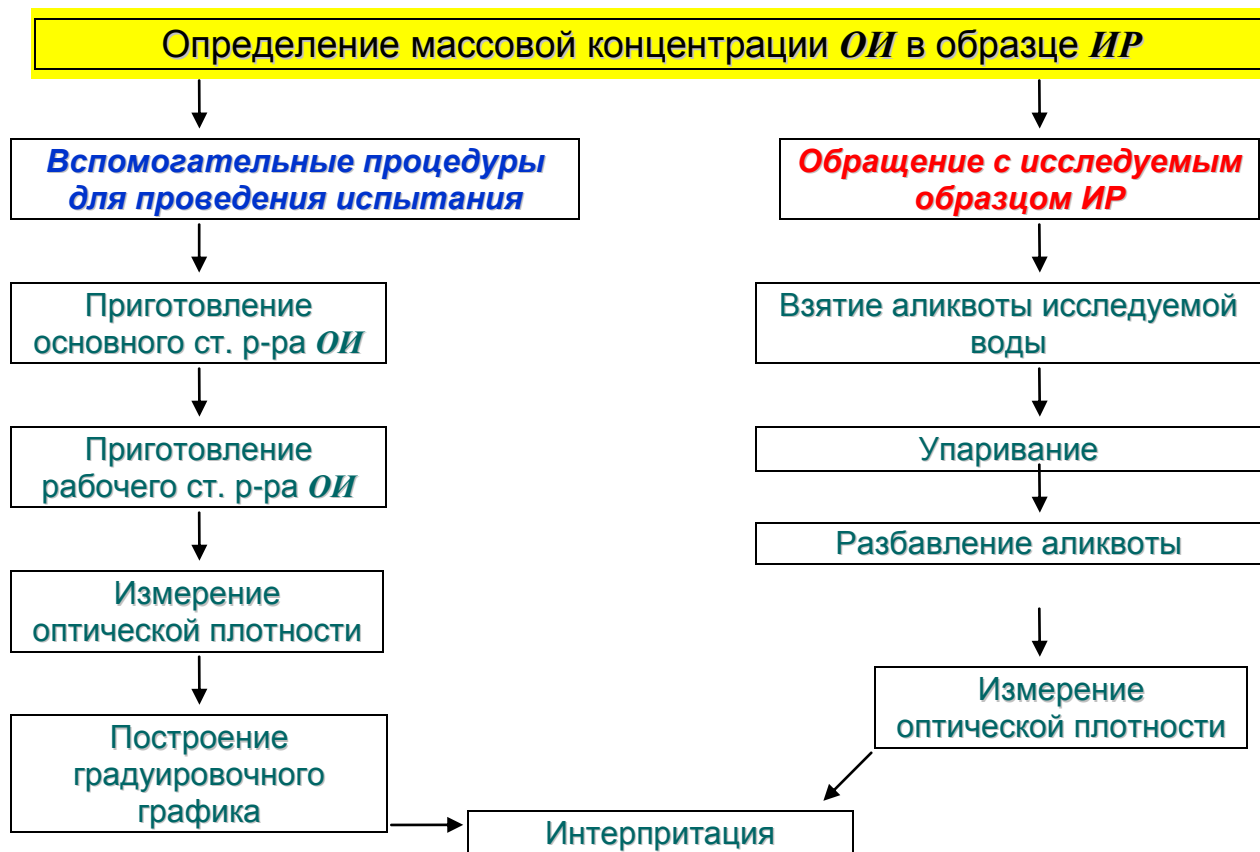


Рис 1

Математическая модель

Массовая концентрация **ОИ** пробе:
$$C_{OI} = \frac{x_{OI} \cdot V_{разб}}{V_{ал}} \text{ мг/дм}^3$$

где x_{OI} – концентрация определяемого ингредиента в растворе исследуемой пробы, найденная по градуировочной зависимости, мг/дм³;

$V_{ал}$ – объем пробы (аликвоты), взятый для анализа, см³;

$V_{разб}$ – объем, до которого разбавлена проба, см³.

Рассмотрим величины, входящие в уравнение и оценим их неопределенности.

Неопределенность результата определения **ОИ** в **ИР** зависит от:

- А). Неопределенности, связанной с отбором аликвоты **ИР**;
- В). Неопределенности, связанной с разбавлением аликвоты **ИР**;
- С). Неопределенности, связанной с подготовкой и применением градуировочной шкалы.

А). НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЬ, СВЯЗАННАЯ С ОТБОРОМ ОБЪЕМА **ИР**

Неопределенность, связанная с отбором объема **ИР** зависит от:

- а). Неопределенности прецизионности (сходимости, повторяемости);
- б). Неопределенности калибровки мерной посуды (данные производителя);
- с). Неопределенности, связанной с влиянием температуры.

a). *НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЬ ПРЕЦИЗИОННОСТИ (СХОДИМОСТИ)*

- Проводят калибровка пипетки объемом путем ее заполнения и взвешивания несколько раз (сходимость в n параллелях, при $n \geq 10$).
- Рассчитывается стандартное отклонение калибровки (неопределенность) или стандартное отклонение единичного определения (s_e) равное:

$$s_e = \frac{S_{cx}}{\sqrt{n}}$$

Стандартная неопределенность измерения объема обусловлена еще двумя основными вкладками:

- 1) неопределенностью объема, возникающей из-за отклонения реального объема мерной колбы от номинального объема при ее изготовлении (калибровка производителя),
- 2) неопределенностью, возникающей из-за отличия температуры мерной колбы посуды от температуры, при которой нормируется погрешность объема мерной колбы (20°C).

b). *НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЬ КАЛИБРОВКИ ПРОИЗВОДИТЕЛЯ*

Стандартные неопределенности объемов мерной посуды (пипеток и колб) $u(V_{оп})$, $u(V_{ок})$ рассчитывают, исходя из предположения о треугольном распределении вероятностей отклонений объемов от номинальных вместимостей в интервале, ограниченном пределами допускаемых погрешностей номинальных вместимостей посуды ($\pm \Delta V$) при температуре 20°C как:

$$u(V_0) = \Delta V / \sqrt{6}$$

[\(См. приложение\).](#)

c). *НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЬ, СВЯЗАННАЯ С ВЛИЯНИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ*

Пусть температура в лаборатории отличается от 20°C на $Q^\circ C$.

Объемное расширение жидкостей существенно больше, чем стекла, поэтому учитывают только первую составляющую. Коэффициент объемного расширения воды равен $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ C$, что приводит к значениям границ $\pm (V \cdot Q^\circ C \cdot 2,1 \cdot 10^{-4}) \text{ дм}^3$.

Стандартную неопределенность рассчитывают исходя из предположения о прямоугольном распределении вероятностей значений объема в указанном интервале, т.е.:

$$u(Vt) = (V \cdot Q^\circ \cdot 2,1 \cdot 10^{-4}) / \sqrt{3}$$

Стандартные неопределенности $u(Vп)$ и $u(Vк)$, связанные с отбором объема, вычисляются как суммарные стандартные неопределенности по следующим формулам:

$$u(Vj) = \sqrt{u^2(V_{оп}) + u^2(V_{tn})}$$

$$u(Vp) = \sqrt{u^2(V_{ок}) + u^2(V_{tk})}$$

ПОДГОТОВКА И ПРИМЕНЕНИЕ ГРАДУИРОВОЧНОЙ ШКАЛЫ

Приготовление основного стандартного раствора реактива, содержащего ОИ (РОИ)

Основной стандартный раствор **ОИ** с концентрацией C_1 получают путем растворения навески **РОИ** в растворителе.

Масса **ОИ**, которая потребуется для получения его раствора объемом V_1 см³ с концентрацией C_1 мг/см³, будет:

$$M_{\text{ОИ}} = C_1 * V_1$$

Массу реактива **РОИ** (навеску) вычисляем по формуле:

$$m_{\text{РОИ}} = M_{\text{РОИ}} * m_{\text{ОИ}} / M_{\text{ОИ}}$$

где $M_{\text{РОИ}}$ – молярная масса **РОИ**, г/моль;
 $M_{\text{ОИ}}$ – молярная масса **ОИ**, г/моль.

Навеску реактива **РОИ** взвешивают на аналитических весах с точностью не менее 0,0002 г

Приготовление рабочего стандартного раствора

Рабочий раствор готовят разбавлением основного раствора реактива **РОИ**. Основной стандартный раствор отбирают пипеткой объемом V_2 см³, переносят в мерную колбу объемом V_3 см³, доводят объем до метки дистиллированной водой.

Концентрация железа C_2 в полученном рабочем растворе будет:

$$C_2 = C_1 * V_2 / V_3$$

Приготовление градуировочных растворов

В мерные колбы объемом V_4 см³ отбирают определенные объемы рабочего стандартного раствора пипетками V_{5i} см³, доводят до метки дистиллированной водой.

Массовая концентрация **ОИ** (C_{5i}) в отдельном градуировочном растворе x_i , зависит от взятого объема рабочего стандартного раствора V_{5i} и будет:

$$x_i = C_2 * V_{5i} / V_4$$

Проведение анализа градуировочных растворов

Градуировочные растворы анализируют на фотокалориметре с установленными характеристиками, используя кювету определенной длины и светофильтр с определенной длиной волны.

Количество повторных измерений каждого градуировочного раствора должно быть не менее 3.

Строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс массовую концентрацию определяемого ингредиента в растворах, а по оси ординат соответствующее измеренное значение оптической плотности.

По внешнему виду градуировочной кривой устанавливаем тип зависимости оптической плотности от концентрации определяемого ингредиента в градуировочных растворах

Уравнение градуировочной характеристики для линейной зависимости:

$$y = a + bx_{OI} \quad \text{и соответственно} \quad x_{OI} = (y - a) / b$$

где y – оптическая плотность, D;

a – точка пересечения градуировочного графика с осью ординат;

b – угловой коэффициент;

x_{OI} – содержание определяемого ингредиента в анализируемом растворе, мг/дм³

Коэффициенты a и b и коэффициент их корреляции $r(a,b)$

Их находят по результатам измерений градуировочных растворов с помощью суммы наименьших квадратов:

$$a = \frac{(\sum_{i=1}^m y_i - b \sum_{i=1}^m x_i \sum_{i=1}^m x_i)}{m}$$

$$b = \frac{m \sum_{i=1}^m x_i y_i - m \sum_{i=1}^m x_i \sum_{i=1}^m y_i}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m x_i\right)^2}$$

$$r(a,b) = - \frac{\sum_{i=1}^m x_i}{\sqrt{m \sum_{i=1}^m x_i^2}}$$

где m – количество пар точек, используемых для построения графика (количество градуировочных растворов, умноженное на число повторных измерений, выполненных для каждого из них);

x_i – концентрация **ОИ** в i -ом градуировочном растворе, мг/дм³,

y_i – измеренная оптическая плотность i -ого градуировочного раствора, D;

i – индекс точки, $i = 1, 2, \dots, m$.

Проводят измерения оптической плотности пробы в исследуемом растворе, объемом V_6 см³.

Концентрацию **ОИ** в растворе находят по графику.

Математическая модель измерения

Массовую концентрацию определяемого ингредиента C_{OI} в анализируемой пробе, мг/дм³, с учетом разбавления вычисляют по формуле:

$$C_{OI} = x_{OI} * V / A$$

где x_{OI} – концентрация **ОИ** в растворе исследуемой пробы, найденная по градуировочному графику, мг/дм³;

A – объем пробы, взятый для анализа, см³;

V – объем, до которого разбавлена проба, см³

Анализ входных величин и оценивание их неопределенностей при определении концентрации $OИ$ в растворе исследуемой пробы

При нахождении неопределенности величины Концентрации определяемого ингредиента в растворе исследуемой пробы $x_{OИ}$ надо рассмотреть следующие основные источники неопределенности:

- А. случайные колебания при измерении y , которые оказывают влияние как на отклики при градуировке y_i , так и на измеряемый отклик y при измерении самой пробы (неопределенность $u(x_{OИ}, y)$ обусловленные случайными колебаниями величины оптической плотности);
- В. случайные эффекты, результатом которых являются погрешности приписанных исходных значений концентраций градуировочных растворов x_i .

Неопределенность концентрации $OИ$ в растворе исследуемой пробы ($x_{OИ}$)

На Неопределенность концентрации $OИ$ в растворе исследуемой пробы ($x_{OИ}$) будут влиять:

- А. Неопределенность, обусловленная случайными колебаниями величины оптической плотности $u(x_{OИ}, y)$;
- В. Неопределенность случайных эффектов, влияющих на приписанные исходные значения концентраций градуировочных растворов $u(x_{OИ}, x)$.

Неопределенность концентрации $OИ$ в растворе исследуемой пробы ($x_{OИ}$) рассчитывается как Суммарная стандартная неопределенность концентрации $OИ$ в испытуемом растворе $u(x)$.

Она рассчитывается с помощью квадратичного суммирования оцененных стандартных неопределенностей, исходя из указанных выше двух источников:

$$u(x_{OИ}) = \sqrt{u^2(x_{OИ}, x) + u^2(x_{OИ}, y)}$$

А. Неопределенность, обусловленная случайными колебаниями оптической плотности

Неопределенность содержания $OИ$, определяемого по графику, обусловленную изменчивостью y , можно вычислить по формуле:

$$u(x_{OИ}, y) = \sqrt{\frac{s_0^2 x_{OИ}^2 s^2(b) + 2x_{OИ} \bullet s(a)s(b)r(a,b) + s^2(a)}{b^2}}$$

Где

- s_0 – стандартное отклонение разностей между экспериментальными величинами и найденной теоретической зависимостью (по оси ординат);
- $s(a)$ – стандартная неопределенность величины отрезка a , отсекаемого на оси ординат, оцененной на основании результатов измерений;
- $s(b)$ – стандартная неопределенность величины углового коэффициента b линейного графика, оцененной на основании результатов измерений;
- k – количество измерений при определении $x_{OИ}$, (в основном $k = 2$).

В. Неопределенность $u(x_{OИ}, x)$ концентрации $OИ$ в анализируемом растворе, обусловленную отклонениями приписанных исходных значений концентраций x_i , в градуировочных растворах

Неопределенность $u(x_{OИ}, x)$ концентрации $OИ$ в анализируемом растворе, обусловленную отклонениями приписанных исходных значений концентраций x_i , в градуировочных растворах можно не учитывать, т.к. она в 4 раза меньше значения стандартной неопределенности, обусловленной случайными колебаниями величины оптической плотности $u(x_{OИ}, y)$, т.е. ее вклад в суммарную стандартную неопределенность концентрации $OИ$ в испытуемом растворе $u(x)$ составляет менее 1/3, т.е.

$$u(x_{OИ}, x) = 0$$

СУММАРНАЯ СТАНДАРТНАЯ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЬ

Исходя из вышесказанного, суммарную стандартную неопределенность измеряемой величины $C_{OИ}$ находят, используя относительные стандартные неопределенности величин, входящих в уравнение математической модели.

$$u(C_{i\bar{E}}) = C_{i\bar{E}} \sqrt{\left(\frac{u(x_{i\bar{E}})}{x_{i\bar{E}}}\right)^2 + \left(\frac{u(\dot{A})}{\dot{A}}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{S_{\bar{n}\bar{o}}}{\sqrt{n}}\right)^2}$$

РАСШИРЕННАЯ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЬ

Расширенную неопределенность $U(C_{OИ})$ получают путем умножения стандартной неопределенности массовой концентрации железа в пробе воды $u(C_{OИ})$ на коэффициент охвата $k = 2$ в предположении нормального распределения для уровня доверия 95 %:

$$U(C_{OИ}) = k * u(C_{OИ}) = 2 * u(C_{OИ})$$

ПОЛНЫЙ РЕЗУЛЬТАТ ИЗМЕРЕНИЯ

Полный результат измерения, состоящий из оценки измеряемой величин (с точностью до двух знаков после запятой) и расширенной неопределенно можно представить в виде записи:

«Массовая концентрация $OИ$ в пробе составляет $(0,70 \pm 0,02)$ мг/дм³. Указанная расширенная неопределенность является произведением стандартной неопределенности и коэффициента охвата $k = 2$, основанного на предполагаемом нормальном распределении, и определяет интервал, соответствующий вероятности охвата приблизительно равной 95 %»

ПРИЛОЖЕНИЕ

СТАНДАРТНЫЕ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ОБЪЕМОВ

Таблица 1

Посуда	$V, \text{ см}^3$	$\Delta V, \text{ см}^3$	$u(V_0)$
Пипетка класса 2 по ГОСТ29227	1	$\pm 0,01$	0,004
	2	$\pm 0,02$	0,008
	5	$\pm 0,05$	0,020
	10	$\pm 0,10$	0,041
	20	$\pm 0,20$	0,082
Колба мерная по ГОСТ 1770	50	$\pm 0,12$	0,049
	100	$\pm 0,20$	0,082
	1000	$\pm 0,80$	0,327