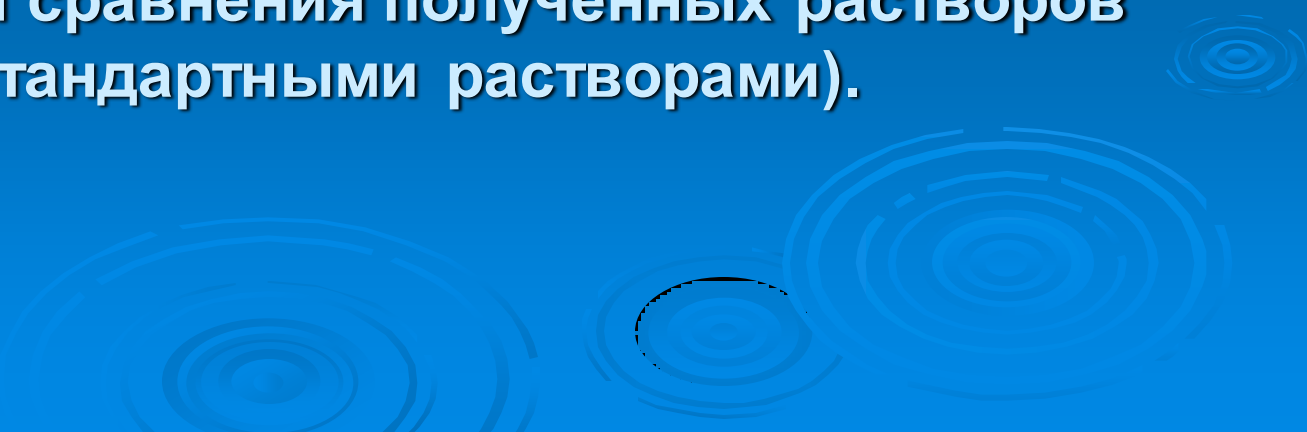


ОЦЕНКА НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИСПЫТАНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДАННЫХ ВНУТРИЛАБОРАТОРНОГО КОНТРОЛЯ

**(для МВИ, основанных на экстракции
определяемого ингредиента из твердого объекта
испытания и сравнения полученных растворов
со стандартными растворами).**

The background of the slide features several faint, concentric circles in a lighter shade of blue, resembling ripples in water, positioned in the lower right and bottom center areas.

На неопределенность результатов испытаний, с которой работает лаборатория, оказывает влияние 3 основных значимых фактора:

- прецизионность результатов испытаний
- смещение результатов испытаний,
- неоднородность объекта испытаний.

- В них уже учтены такие факторы как неопределенность, вносимая оператором, степень извлечения определяемого ингредиента, условиями окружающей среды, калибровкой, корреляцией и др. благодаря длительному периоду времени, в котором субъекты и объекты, вносящие неопределенность, меняются.

- Предполагается (на основе априорных данных), что неопределенность , обусловленная различием откликов ингредиента в анализируемой пробе и в растворе сравнения (вносящая наибольший вклад), незначительна по сравнению с общей неопределенностью. Это утверждение относится к МВИ, основанных на сравнении растворов рядовой пробы и стандартных рабочих растворов (шкалы).

Стандартная неопределенность, обусловленной разбросом результатов

- Общий разброс результатов испытаний от определения к определению (прецизионность) был оценен с помощью ряда двукратных определений в различных пробах образца (одна и та же гомогенизированная проба, полная процедура экстракции и анализа)

Стандартная неопределенность, обусловленной разбросом результатов

№	X1	X2	X _{ср}	X1-X2	δ
1	1,3	1,3	1,3	0	0
2	1,3	0,9	1,1	0,4	0,364
3	0,57	0,53	0,55	0,04	0,073
4	0,16	0,26	0,21	-0,1	-0,476
5	0,65	0,58	0,615	0,07	0,114
6	0,04	0,04	0,04	0	0
7	0,08	0,09	0,085	-0,01	-0,118
8	0,02	0,02	0,02	0	0
9	0,01	0,02	0,015	-0,01	-0,667
10	0,02	0,01	0,015	0,01	0,667
11	0,03	0,02	0,025	0,01	0,4
12	0,04	0,06	0,05	-0,02	-0,4
13	0,07	0,08	0,075	-0,01	-0,133
14	0,01	0,01	0,01	0	0
15	0,06	0,03	0,045	0,03	0,667
Стандартные отклонения значений					0,382436

Стандартная неопределенность, обусловленной разбросом результатов

- Представленные в таблице данные по нормированным разностям (разность результатов двух параллельных определений, деленная на среднее значение) дают меру общей изменчивости от определения к определению. Чтобы получить оценку относительной стандартной неопределенности единичного определения, берут стандартное отклонение для этих нормированных разностей и делят его на $\sqrt{n}$ (в данном случае $n = 2$)

Стандартная неопределенность, обусловленной разбросом результатов

- Отсюда, значение стандартной неопределенности, обусловленной разбросом результатов испытаний от определения к определению для всего аналитического процесса, включая изменения степени извлечения, но без учета неоднородности:
- $S_{\pi} = 0,382/\sqrt{2} = 0,27.$

Стандартная неопределенность смещения

- Смещение, получаемых по данной методике результатов, изучалось в процессе внутрилабораторных исследований по оценке ее пригодности или контроля правильности результатов испытаний путем анализа проб с известными добавками.
- Для этого гомогенизированную пробу делили на две части, и в одну из них вносили определенную количественно оцененную добавку.

Стандартная неопределенность смещения

- Смещение результатов испытаний, выраженное не в абсолютных единицах, а в % по отношению к истинному содержанию, называется степенью извлечения.
- Среднее значение результатов степени извлечения и выборочное стандартное отклонение s относятся к степени извлечения, выраженной в процентах.

Стандартная неопределенность смещения

- Пусть среднее значение результатов степени извлечения для N проб при долговременных исследованиях равно 90 % со стандартным отклонением (S_c) 28 %.
- **Стандартная неопределенность смещения** вычисляется как стандартное отклонение среднего:
- $u_{(Rec)} = S_c / \sqrt{N} = 0,28 / \sqrt{42} = 0,0432$, при $N = 42$

Имея данные по величине неопределенности прецизионности, смещения и неоднородности, другие факторы можно не рассматривать, т.к.:

- При расчете прецизионности и извлечения учитывается влияние калибровки различных средств измерений объема, поскольку в ходе этих исследований применяются различные экземпляры мерных колб и пипеток, а все весы и основные средства измерений объема подвергают регулярному контролю.

- Исследования изменчивости, которые проводились в течение длительного периода, охватывают также и влияние температуры окружающей среды.
- Влияние степени чистоты. Пусть степень чистоты образца сравнения составляет по данным производителя $99,53 \% \pm 0,06 \%$. Этот фактор потенциально представляет собой дополнительный источник неопределенности со стандартной неопределенностью $0,0006/\sqrt{3} = 0,00035$ (прямоугольное распределение). Но этот вклад настолько мал (по сравнению, например, с оценкой прецизионности), что им вполне можно пренебречь.

- Дополнительного учета линейности отклика прибора (спектрофотометра, колориметра, хроматографа) не требуется потому, что:
 - 1) для определяемых ингредиентов в заданном диапазоне концентраций линейность подтверждена в ходе исследований при оценке пригодности метода,
 - 2) нелинейность вносит свой вклад и в прецизионность результатов испытаний охватывающих разные содержания.

Стандартная неопределенность, вызванная неоднородностью

- Для определения вклада в неопределенность неоднородности образца проводят двадцатикратные испытания одной и той же пробы в условиях сходимости и определяют величину стандартной неопределенности, вызванной неоднородностью (S_n).
- По GUM ЕВРАХИМ/СИТАК рекомендованная величина стандартной неопределенности, вызванной неоднородностью испытуемого образца, равна 0,2.

Относительная суммарная неопределенность испытания

- Относительные значения стандартных неопределенностей суммируют обычным образом, поскольку модель измерения определяемых компонентов (уравнение) обыкновенно представляет собой произведение изменяющихся величин:

$$\frac{u(X)}{X} = \sqrt{S_n^2 + S_c^2 + S_h^2}$$

Относительная суммарная неопределенность испытания

➤ Для нашего случая:

$$\frac{u(X)}{X} = \sqrt{0,27^2 + 0,048^2 + 0,2^2} = 0,34$$

Отсюда: $u(X) = 0,34 * X$

Расширенная неопределенность

- Расширенную неопределенность $U(X)$ получают, умножая суммарную стандартную неопределенность на коэффициент охвата 2, что даст:
- $U(X) = 2 * u(X) = 2 * 0,34 * X = 0,68 * X$