

ОЦЕНКА
НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ
СОДЕРЖАНИЯ
аналита в жидкой фазе методом
газовой хроматографии

(ОСТАТОЧНЫЕ КОЛИЧЕСТВА ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ
ПЕСТИЦИДОВ В МОЛОКЕ ГОСТ 23452)

Математическая модель измерения

- Массовую долю X мг/кг, пестицидов в пробе вычисляют по формуле:

$$X = \frac{A * H_2 * V_2}{H_1 * V_1 * m} * F_{np}$$

Математическая модель измерения

- где A – масса пестицидов в стандартном растворе (растворе сравнения), введенных в хроматограф, нг;
- H_2 – площадь пика в исследуемой пробе, мм²;
- V_2 – объём разведения сухого остатка, см³;
- H_1 – площадь пика стандартного раствора пестицидов (раствора сравнения) введенных в хроматограф, мм²;
- V_1 – объем пробы, введенной в хроматограф, мм³;
- m – масса исследуемой пробы, г.

Результаты измерений

- Рассмотрим оценивание неопределенности для следующих предполагаемых исходных данных, полученных при измерении содержания пестицидов в молоке:

$A, \text{нг}$	$H_1, \text{мм}^2$	$V_1, \text{мм}^3$	$H_2, \text{мм}^2$	$V_2, \text{см}^3$	$m, \text{г}$
0,5	15	1	10	1	50

Анализ источников неопределенностей входных величин

При внутрилабораторных исследованиях были получены:

- оценка общего разброса от определения к определению, количественно выраженная дисперсией (стандартного отклонения) прецизионности;
- оценка общего смещения метода, количественно выраженная степенью извлечения (Rec) и его неопределенности.

- Эти две оценки можно учесть в виде поправочных множителей, полученных при внутрилабораторном исследовании метода

$$X = \frac{A * H2 * V2}{H1 * V1 * m * Rec} * F_{пр}$$

- Rec - степень извлечения, в относительных единицах;
- Fpr – фактор прецизионности, в относительных единицах.

Предполагается, что поправочный множитель

$$Fpr = 1$$

Прецизионность

- оценена с помощью ряда параллельных определений массовых долей пестицидов в пробах молока в разные дни (X_1 и X_2)

Результаты параллельных определений

День	X_1 , мг/кг	X_2 , мг/кг	$X_{\text{ср}}$, мг/кг	$X_1 - X_2$, мг/кг	δ
1	0,029	0,027	0,0280	0,002	0,071
2	0,024	0,022	0,0230	0,002	0,087
3	0,028	0,026	0,0270	0,002	0,074
4	0,027	0,029	0,0280	-0,002	-0,071
5	0,026	0,028	0,0270	-0,002	-0,074
6	0,026	0,024	0,0250	0,002	0,080
7	0,020	0,020	0,0200	0	0
8	0,026	0,024	0,0250	0,002	0,080
9	0,029	0,028	0,0285	0,001	0,035
10	0,027	0,025	0,0260	0,002	0,077
					0,063

Прецизионность

- Относительные разности δ дают меру прецизионности и рассчитываются так:

$$\delta = \frac{X_1 - X_2}{X_{\text{ср}}}$$

- Среднее арифметическое значение относительных разностей (δ)

$$\bar{\delta} = \frac{\sum_{i=1}^n \delta_i}{n}$$

Стандартное отклонение $s(\delta)$

$$s(\delta) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\delta_i - \bar{\delta})^2}{n-1}}$$

где δ_i – относительная разность результатов параллельных определений пестицидов в пробах молока, полученных в i -ый день,
 $i = 1, 2, \dots, n$

Оценка относительной стандартной неопределенности единичного определения

$$s(\delta)$$
$$s(\delta)_{отн} = \frac{\quad}{\sqrt{2}}, \text{ отсюда}$$

*Относительная стандартная
неопределенность прецизионности*

$$u(F_{rep}) = 0,063\sqrt{2} = 0,045 \text{ (4,5 \%)}$$

Смещение (степень извлечения)

■ Ее величину получили из данных долговременного (месяц) анализа параллельных проб молока с добавкой одного и того же количества пестицида. Пусть $X_{доб} = 0,032$ мг/кг.

■ Величины извлечений R_{ec} получили как отношения результата измерения X к величине добавки $X_{доб}$

$$R_{ec} = \frac{X}{X_{доб}} \quad (8)$$

Результаты исследований по извлечению пестицидов

Дни	Rec_1	Rec_2
1	0,91	0,84
2	0,75	0,69
3	0,88	0,81
4	0,84	0,91
5	0,81	0,88
6	0,81	0,75
7	0,63	0,63
8	0,81	0,75
9	0,91	0,88
10	0,84	0,78

Средняя степень извлечения

$$\overline{\text{Re } c} = \frac{\sum_{j=1}^p (\text{Re } c_{1j} - \text{Re } c_{2j})}{2p}$$

где p — количество дней анализа параллельных проб
молока с известной добавкой

$j = 1, 2, \dots, p$. Пусть $p = 10$.

Стандартное отклонение полученных результатов

$$s(Rec) = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^p (\operatorname{Re} c_{1j} - \overline{\operatorname{Re} c})^2 + \sum_{j=1}^p (\operatorname{Re} c_{2j} - \overline{\operatorname{Re} c})^2}{2p-1}}$$

Стандартная неопределенность $u(Rec)$

Она вычисляется, как стандартное отклонение среднего значения степени извлечения:

$$u(Rec) = s(Rec)_{cp} = s Rec / \sqrt{20}$$

Rec_{cp}	$Rec_{cp}, \%$	$s(Rec)$	$s(Rec), \%$	$s(Rec)_{cp}$	$s(Rec)_{cp}, \%$	$u(Rec)$
0,81	81	0,085	8,5	0,019	1,9	0,019

Значимость смещения

- Проводят проверку смещения на значимость, (т.е. значимо ли средняя степень извлечения отличается от 1), используя статистический критерий t .
- Тест-статистика t вычисляется по формуле:

$$t = \frac{|1 - Rec_{cf}|}{u(Rec)}$$

Значимость смещения

- Найденное значение критерия t сравнивают с двусторонним критическим значением $t_{кр}$, которое берется как 5 %-ая точка распределения Стьюдента с $n-1$ степенями свободы (уровень доверия 95 %). Если $t \geq t_{кр}$, то средняя степень извлечения значимо отличается от 1. В нашем примере $t \geq t_{кр}$ ($10 > 2,09$). В этом случае при вычислении результата измерения средняя степень извлечения должна учитываться в соответствии с математической моделью.

Другие входные величины

- Математическая модель кроме представленных выше входных величин, оцененных по прецизионности и извлечению, включает другие входные величины, которые являются дополнительными источниками неопределенности и должны быть учтены при вычислении неопределенности массовой доли пестицидов. Однако не все величины, входящие в уравнение модели вносят значимые вклады в неопределенность измеряемой величины.

- Влияние некоторых из них, (например, A , m , V_1 , V_2) было учтено при оценке прецизионности и извлечения метода измерений. В их оценке учитывается влияние погрешностей объемов мерной посуды за счет использования разных экземпляров мерных колб и пипеток, влияние температуры и др. реальные, но не выявленные факторы.

Другие входные величины

- Оценим неопределенность оставшихся двух входных величин (из математического уравнения): площадь пика стандартного раствора пестицидов (раствора сравнения), введенного в хроматограф $u(H_1)$, и площадь пика в исследуемой пробе $u(H_2)$.

Неопределенность площади пика $u(H)$

Неопределенность площади пика $u(H)$

вызвана тремя главными источниками:

- погрешностью линейки, с помощью которой измеряют площадь пиков;
- точностью хроматографа;
- погрешностью оператора при снятии отсчетов с линейки.

Неопределенность площади пика, обусловленная погрешностью линейки $u(H, l)$

- Пусть при измерении площади пиков используется линейка по ГОСТ 427 с ценой деления 1 мм. Допускаемое отклонение от номинальных значений линейки длиной 30 см составляет $\Delta l = \pm 0,10$ мм.
- Предполагая прямоугольный закон распределения погрешности между предельно допустимыми значениями, получим неопределенность:

$$u(H, l) = \Delta l / \sqrt{3} = \pm 0,1 / \sqrt{3} = \pm 0,06$$

Неопределенность площади пика, обусловленная точностью хроматографа $u(H, Rep)$

- Пусть в свидетельстве о поверке хроматографа значение величины относительного стандартного отклонения для времени удерживания выходного сигнала составляет 1 %. Поэтому значение относительной стандартной неопределенности при прямоугольном распределении можно принять равным:

$$u(H, Rep) = 0,01 / \sqrt{3} = 0,006$$

Неопределенность площади пика, обусловленная погрешностью оператора при снятии отсчетов $u(H, o)$

- Пусть значение величины ошибки оператора в пределах $\pm 0,5$ цены деления линейки ($\pm \Delta_o = \pm 0,5$ мм), тогда:

$$u(H, o) = \Delta_o / \sqrt{3} = 0,29 \text{ мм}$$

Относительная суммарная стандартная неопределенность $u(H)$

$$\frac{u(H)}{H} = \sqrt{\left(\frac{u(H,l)}{H}\right)^2 + u^2(H, \text{Rep}) + \left(\frac{u(H,o)}{H}\right)^2}$$

Так как в уравнение математической модели входит две величины H (H_1, H_2) то следует провести расчет неопределенности для каждой величины H отдельно. При расчете суммарной неопределенности массовой доли пестицидов в молоке необходимо учесть обе величины

$$\frac{u(H_1)}{H} = \sqrt{\left(\frac{0,06}{15}\right)^2 + 0,006^2 + \left(\frac{0,29}{15}\right)^2} = 0,022$$

$$\frac{u(H_2)}{H} = \sqrt{\left(\frac{0,06}{10}\right)^2 + 0,006^2 + \left(\frac{0,29}{10}\right)^2} = 0,031$$

- Если на результат испытания не оказывается влияния погрешности оператора и линейки (автоматическое интерпритирование), то их исключают из об̆счета и используют только значение величины относительного стандартного отклонения для времени удерживания выходного сигнала, указанного в свидетельстве на прибор.

Относительная суммарная стандартная неопределенность

- Суммарную стандартную неопределенность в относительной форме находим по формуле:

$$\frac{u(X_2)}{X} = \sqrt{\left(\frac{u(H_1)}{H_1}\right)^2 + \left(\frac{u(H_2)}{H_2}\right)^2 + \left(\frac{u(\text{Rec})}{\text{Rec}}\right)^2 + \left(\frac{u(F_{np})}{F_{np}}\right)^2}$$

- Относительная суммарная стандартная неопределенность, выраженная в % находится путем умножения полученного значения на 100 %.

- Подставляя значения величин, полученные выше, получим:

$$\frac{u(X_2)}{X} = \sqrt{0,022^2 + 0,031^2 + \left(\frac{0,019}{0,81}\right)^2 + \left(\frac{0,045}{1}\right)^2} = 0,063 \text{ или } 6,3\%$$

Расширенная неопределенность

- Расширенную неопределенность $U(X_2)$ получают путем умножения стандартной неопределенности массовой доли пестицидов и (X_2) на коэффициент охвата $k = 2$ в предположении нормального распределения для уровня доверия 95%:

$$U(X_2) = k * u(X_2) = 2 u(X_2)$$

Расширенная неопределенность

- В нашем случае относительная расширенная неопределенность составит:

$$U\%(X_2) = 2 * 0,063 = 0,126 \approx 0,13 \text{ (13\%)}$$

- Расширенная неопределенность в единицах измеряемой величины равна произведению значения оценки измеряемой величины на значение относительной расширенной неопределенности:

$$U(X_2) = U\%(X_2) * X_2 = 0,13 * 0,0082 = 0,0011 \text{ мг/кг}$$

Полный результат измерения

- Окончательный результат по ГОСТ 23452 округляют до третьего десятичного знака, а соответственно и расширенную неопределенность.
- Полный результат измерения, состоящий из оценки измеряемой величины X_2 расширенной неопределенности U представляют в виде записи:

*Массовая доля пестицидов в молоке составляет
(0,008 ± 0,001) мг/кг*