

ОБРАБОТКА И АНАЛИЗ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ ГАЗОВОГО ХРОМАТОГРАФА В РАМКАХ ОЦЕНКИ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ЕГО ГРАДУИРОВКИ

А.А. Попов

ORCID: 0000-0002-0598-5203 e-mail: popov@dpingtu.ru

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева
(Дзержинский политехнический институт)

Дзержинск, Россия

О.Н. Косырева

ORCID: 0000-0003-2126-3275 e-mail: lelia7@list.ru

Дзержинский филиал Российской академии народного хозяйства и государственной службы
при Президенте Российской Федерации

Дзержинск, Россия

С.А. Добротин

ORCID: 0000-0001-6925-2693 e-mail: zavkaf_sgpd@dzh.ranepa.ru

Дзержинский филиал Российской академии народного хозяйства и государственной службы
при Президенте Российской Федерации

Дзержинск, Россия

Показана актуальность освоения компетенции расчета неопределенности результата измерения. Разработана методика оценки неопределенности градуировочного коэффициента линейной градуировочной характеристики газового хроматографа, что необходимо при оценке неопределенности количественного хроматографического анализа. Проведен анализ факторов, формирующих неопределенность результата, составлен бюджет неопределенности на этапах приготовления градуировочных растворов и непосредственно градуировки хроматографа. Описание методики иллюстрировано конкретными числовыми данными и расчетами. При этом приведены метрологические характеристики используемых средств измерений и реальные результаты градуировки. За основу взята технология определения концентрации ароматических углеводородов в атмосферном воздухе методом капиллярной газовой хроматографии с термодесорбцией, прописанная в нормативном документе РД 52.18.801-2014. При проведении данной работы использованы следующие методы: восходящий и глобальный методы расчета стандартной неопределенности, метод дисперсионного анализа, метод статистических гипотез.

Ключевые слова: измерение, стандартная неопределенность, расширенная неопределенность, бюджет неопределенности, градуировочный раствор, градуировочный коэффициент, хроматографический анализ.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Попов, А.А. Обработка и анализ метрологической информации газового хроматографа в рамках оценки неопределенности его градуировки / А.А. Попов, О.Н. Косырева, С.А. Добротин // Труды НГТУ им. Р.Е. Алексеева. 2025. № 3 С. 37-58. DOI: 10.46960/1816210X_2025_3_37 EDN: SJYZQK

PROCESSING AND ANALYSIS OF METROLOGICAL INFORMATION WITHIN THE FRAMEWORK OF ESTIMATION THE UNCERTAINTY OF GAS CHROMATOGRAPH CALIBRATION

A.A. Popov

ORCID: 0000-0002-0598-5203 e-mail: popov@dpingtu.ru

Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alekseev
(Dzerzhinsk Polytechnic Institute)

Dzerzhinsk, Russia

O.N. Kosyreva

ORCID: 0000-0003-2126-3275 e-mail: lelia7@list.ru

The Russian Presidential Academy of National Economy and Public Administration
(The Presidential Academy, RANEPА), Dzerzhinsky branch
Dzerzhinsk, Russia

S.A. Dobrotin

ORCID: 0000-0001-6925-2693 e-mail: zavkaf_sgpд@dzr.ranepa.ru

The Russian Presidential Academy of National Economy and Public Administration
(The Presidential Academy, RANEPА), Dzerzhinsky branch
Dzerzhinsk, Russia

Abstract. The paper shows the relevance of mastering the competence of calculating the uncertainty of a measurement result. A methodology for assessing the uncertainty of the calibration coefficient of the linear calibration characteristic of a gas chromatograph has been developed. It is necessary for estimating the uncertainty of quantitative chromatographic analysis. The analysis of the factors forming the uncertainty of the result was carried out, and an uncertainty budget was drawn up at the stages of preparation of calibration solutions and directly calibration of the chromatograph. The description of the methodology is illustrated with specific numerical data and calculations. Metrological characteristics of the used measuring instruments and actual calibration results are presented. The technology for determining the concentration of aromatic hydrocarbons in atmospheric air by capillary gas chromatography with thermal desorption in accordance with the regulatory document RD 52.18.801–2014 is taken as a basis. The following methods were used in this study: bottom-up and global methods for calculating standard uncertainty, the method of variance analysis and the method of statistical hypotheses.

Key words: measurement, standard uncertainty, expanded uncertainty, uncertainty budget, calibration solution, calibration coefficient, chromatographic analysis.

FOR CITATION: A.A. Popov, O.N. Kosyreva, S.A. Dobrotin. Processing and analysis of metrological information within the framework of estimation the uncertainty of gas chromatograph calibration. Transactions of NNSTU n.a. R.E. Alekseev. 2025. № 3. Pp. 37-58. DOI: 10.46960/1816210X_2025_3_37 EDN: SJYZQK

Результат измерения должен сопровождаться показателем качества [1], для чего наиболее широко применяются такие показатели точности, как расширенная неопределенность и доверительные границы погрешности. В то же время довольно часто нормативные документы на методики измерений не содержат сведений о показателях точности используемой методики [2]. Это диктует необходимость умения самостоятельного расчета показателей точности используемых методик измерения. Кроме того, многие процедуры в аккредитованной лаборатории [3] также требуют от сотрудников этого умения, что должен контролировать орган по аккредитации [4-6]. Опыт общения с сотрудниками аккредитованных испытательных лабораторий и экспертных организаций показывает, что они далеко не все обладают этой компетенцией. Это объясняется сложностью и комплексностью конкретной практической измерительной задачи.

Целью работы является разработка методики оценки неопределенности градуировочного коэффициента линейной градуировочной характеристики газового хроматографа, что необходимо при оценке неопределенности количественного хроматографического анализа. Для ее конкретизации приведен пример необходимых расчетов, методика анализа соответствует [7]. Неотъемлемым элементом количественного химического анализа является использование аналитических средств измерений, таких как хроматографы, фотоколориметры и т.п. При этом предварительно должна быть проведена градуировка такого прибора и определены ее метрологические характеристики, необходимые для получения результата измерения. Вопросы получения градуировочных характеристик посвящено достаточно много нормативных документов [8-11], однако использование приведенной в них информации должно сопровождаться ее критическим анализом ввиду имеющихся там ошибок. В некоторых источниках методика строится на основании очень упрощающих процедуру градуировки допущений, напри-

мер, пренебрежения неисключенной систематической погрешностью приготовленных образцов для градуировки [12]. Все это определяет актуальность задачи разработки методики оценки неопределенности результатов градуировки. Ее использование позволит сотрудникам лабораторий рассчитывать неопределенность результата количественного химического анализа, а также уменьшить определяемое численное значение показателя точности, т.е. повысить точность результата измерения, что в некоторых случаях крайне важно при оценке соответствия [13]. Схема измерительной процедуры представлена на рис. 1.

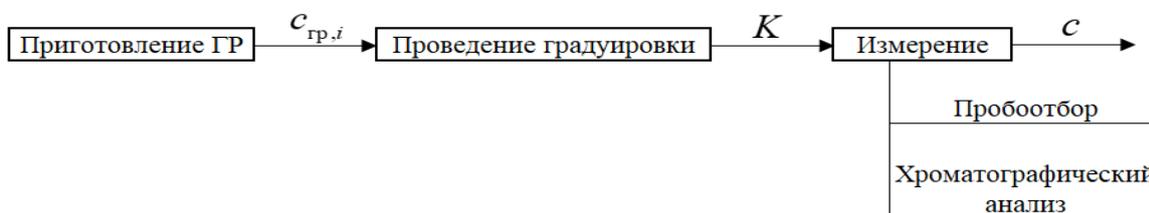


Рис. 1. Этапы измерительной процедуры:

$c_{гр,i}$ – концентрация i -ого градуировочного раствора; K – градуировочный коэффициент;
 c – концентрация углеводорода в атмосферном воздухе

Fig. 1. Stages of the measurement procedure:

$c_{гр,i}$ – concentration of the i -th calibration solution; K – calibration coefficient;
 c – hydrocarbon concentration in atmospheric air

Градуировочные растворы (ГР) готовят методом последовательного разбавления материала стандартного образца (СО) растворителем до заданных массовых концентраций. При этом мерную колбу наполовину заполняют растворителем, добавляют требуемый объем пробы аналита и доводят растворителем объем раствора до метки в колбе. Последовательно взвешивают колбу: пустую; наполовину заполненную растворителем; после добавления пробы; заполненную до метки.

Сначала готовится исходный ГР путем добавления материала СО объемом 10 мм³ в растворитель микрошприцом. При приготовлении рабочих ГР аналогичным образом добавляют исходный ГР, используя градуированные пипетки по [14]. Концентрация аналита в исходном градуировочном растворе определяется по формуле:

$$c_{гр,0} = \frac{m_{a,0}}{V_0}, \quad (1)$$

где $m_{a,0}$ – масса аналита СО, введенного в мерную колбу для приготовления исходного градуировочного раствора; V_0 – объем растворителя в мерной колбе.

Масса введенного аналита:

$$m_{a,0} = m_{д,0} \cdot c_a / 100, \quad (2)$$

где $m_{д,0}$ – масса добавленного в мерную колбу материала СО для приготовления исходного ГР; c_a – массовая доля аналита в СО, %.

$$m_{д,0} = m_{к2} - m_{к1}, \quad (3)$$

где $m_{к1}$ и $m_{к2}$ – масса мерной колбы соответственно до и после внесения в нее аналита.

При приготовлении рабочих ГР концентрация в них аналита:

$$c_{гр,i} = \frac{m_{a,i}}{V_i} = \frac{c_{гр,0} \cdot V_{д,i}}{V_i}, \quad (4)$$

где $m_{a,i}$ – масса введенного аналита при приготовлении i -ого рабочего ГР; $V_{д,i}$ и V_i – соответственно объемы вводимой добавки исходного ГР и растворителя в мерной колбе при приготовлении i -ого рабочего ГР.

Плотность исходного ГР

$$\rho_0 = \frac{V_{a,0} \cdot \rho_a + V_p \cdot \rho_p}{V_{a,0} + V_p} = \frac{V_{a,0}}{V_{a,0} + V_p} \cdot \rho_a + \frac{V_p}{V_{a,0} + V_p} \cdot \rho_p, \quad (5)$$

где $V_{a,0}$ и V_p – соответственно объемы аналита и растворителя, используемые при приготовлении исходного ГР; ρ_a и ρ_p – соответственно их плотности.

Учитывая описанную методику [7] приготовления исходного ГР, объемная доля аналита в исходном ГР составляет:

$$\frac{V_{a,0}}{V_{a,0} + V_p} = \frac{10 \cdot 10^{-3}}{10} = 1 \cdot 10^{-3} = 0,1\%.$$

С учетом плотностей гексана $\rho_p = 0,660 \frac{\Gamma}{\text{см}^3}$ [15] и этилбензола $\rho_a = 0,867 \frac{\Gamma}{\text{см}^3}$ [16] относительное изменение плотности исходного ГР по сравнению с плотностью растворителя не превышает 0,03 %, в связи с чем этим изменением можно пренебречь. Тогда концентрация аналита в i -ом рабочем ГР рассчитывается:

$$c_{гр,i} = c_{гр,0} \cdot \frac{m_{д,i}}{m_i}, \quad (6)$$

где $m_{д,i}$ и m_i – соответственно массы вводимой добавки исходного ГР и раствора при приготовлении i -ого рабочего ГР.

Преимущество представления формулы именно в данном виде заключается в том, что величины в правой части формулы являются независимыми, что упрощает расчет погрешности концентрации ГР. Массы компонентов в формуле (6) определяются взвешиванием колбы до и после внесения в нее соответствующего компонента. В связи с использованием формул (1) и (6) значение концентрации градуировочной смеси можно трактовать как результат косвенного измерения. В соответствии с концепцией неопределенности измерения [17, 18] в качестве количественной характеристики качества используется расширенная неопределенность результата измерения. Для ее нахождения вначале определяют стандартную неопределенность (СН), а затем переходят к расширенной неопределенности

$$U(y) = k \cdot u(y), \quad (7)$$

где k – коэффициент охвата; $u(y)$ – СН результата измерения величины y .

При нахождении СН результата косвенного измерения используют уравнение измерения

$$y = f(X), \quad (8)$$

где X – вектор входных величин.

Компоненты данного вектора x_i характеризуются стандартными неопределенностями $u(x_i)$. Линеаризация уравнения (8) при выполнении условия пренебрежения остаточным членом формулы Тейлора [19], приводит к следующей формуле [20]:

$$u(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m \frac{\partial f}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial f}{\partial x_j} \cdot u(x_i) \cdot u(x_j) \cdot r(x_i, x_j)}, \quad (9)$$

где $r(x_i, x_j)$ – коэффициент линейной парной корреляции компонентов x_i и x_j вектора X .

Для случая независимых случайных величин формула (9) упрощается:

$$u(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2} u^2(x_i). \quad (10)$$

Оценка СН входной величины x_i , проводимая путем статистической обработки результатов прямых измерений этой величины и называемая СН типа А, определяется по формуле:

$$u_A(x_i) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n \cdot (n-1)}}, \quad (11)$$

где i – номер единичного определения; n – число единичных определений; \bar{x} – среднее значение.

При использовании сторонних источников информации для оценки СН, последняя называется СН типа В. Как правило, для оценки СН типа В используется информация о доверительных границах неисключенной систематической погрешности (НСП) средства измерения (СИ), которая имеется в руководстве по эксплуатации или описании типа СИ. В этом случае СН типа В определяется следующим образом:

$$u_B(x_i) = \frac{\Delta x_i}{\sqrt{3}}, \quad (12)$$

где Δx_i – доверительные границы абсолютной НСП измерения величины x_i .

В этом случае суммарная СН результата измерения входной величины:

$$u(x_i) = \sqrt{(u_A(x_i))^2 + (u_B(x_i))^2}. \quad (13)$$

Если уравнение измерения (8) представляет собой отношение или произведение входных величин, то при переходе к стандартным неопределенностям в относительном виде формула (10) упрощается:

$$\delta u(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^m (\delta u(x_i))^2}, \quad (14)$$

где $\delta u(x_i)$ – относительная СН (ОСН) входной величины x_i .

В большинстве нормативных документов, касающихся расчета неопределенности, рекомендуется численное значение коэффициента охвата $k = 2$, что основано на центральной предельной теореме в теории вероятностей. Однако относиться к этой рекомендации нужно осторожно, в частности, при малом числе слагаемых в формуле (10) лучше определить эффективное число степеней свободы (ЭЧСС) СН результата косвенного измерения и в качестве коэффициента охвата использовать коэффициент Стьюдента. По формуле Уэлча-Саттеруэйта, ЭЧСС СН величины y [20, 21]:

$$v_{\text{эф}}(y) = \frac{u^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{[c_i \cdot u(x_i)]^4}{v_{\text{эф}}(x_i)}}, \quad (15)$$

где $v_{\text{эф}}(x_i)$ – ЭЧСС СН $u(x_i)$; c_i – коэффициент чувствительности по входной переменной x_i

$$c_i = \frac{\partial f}{\partial x_i}. \quad (16)$$

При расчете ЭЧСС СН $u(x_i)$ учитывается ЧСС СН как типа А, так и В:

$$v_{\text{эф}}(x_i) = \frac{u^4(x_i)}{\frac{u_A^4(x_i)}{v_A(x_i)} + \frac{u_B^4(x_i)}{v_B(x_i)}}, \quad (17)$$

где $v_A(x_i)$ и $v_B(x_i)$ – ЧСС соответственно СН типа А и В.

$$v_A(x_i) = n_i - 1, \quad (18)$$

где n_i – объем выборки, по которой рассчитывается СН $v_A(x_i)$.

ЧСС СН типа В рассчитывается по формуле [20]:

$$v_B(x_i) = \frac{1}{2} \left[\frac{u[u_B(x_i)]}{u_B(x_i)} \right]^{-2}, \quad (19)$$

где $\frac{u[u(x_i)]}{u(x_i)}$ – стандартная неопределенность в оценке стандартной неопределенности, представленная в относительном виде.

Предложено [22] данную формулу использовать в виде:

$$v_B = \frac{1}{2} \left[\frac{\Delta\theta}{\theta} \right]^{-2}, \quad (20)$$

где θ и $\Delta\theta$ – соответственно границы НСП и погрешность в указании этих границ, а в качестве значения величины $\Delta\theta$ брать значение половины разряда, следующего за разрядом последней значащей цифры в указании величины θ .

Характеристики качества измерений, в данном случае – границы НСП, представляют числом, содержащим не более двух значащих цифр [1]. Допускается использовать число, содержащее одну значащую цифру. В [23] конкретизируется условие применения одной цифры – первая значащая цифра более трех. С учетом этого ЭЧСС СН типа В, определяемое по формуле (20), всегда будет более 30, что идентифицируется [23] как бесконечность.

В этом случае формула (17) принимает вид [24]:

$$v_{\text{эф}}(x_i) = (n-1) \left(\frac{u(x_i)}{u_A(x_i)} \right)^4. \quad (21)$$

С учетом формулы (13) последняя формула преобразуется к виду:

$$v_{\text{эф}}(x_i) = (n-1) \left(1 + \left(\frac{u_B(x_i)}{u_A(x_i)} \right)^2 \right)^2. \quad (22)$$

После определения ЭЧСС суммарной СН результата косвенного измерения и выбора коэффициента охвата рассчитывается его расширенная неопределенность. Вышеописанные формулы использовались для расчета стандартных неопределенностей концентраций ГР. В качестве аналита применялся этилбензол, в качестве растворителя – гексан. Метрологические характеристики используемых СИ приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1.
Нормируемые метрологические характеристики используемых однозначных мер

Table 1.
Standardized metrological characteristics of the used unambiguous measures

Наименование меры	Аттестованная характеристика	Обозначение единицы измерения	Номинальное значение	Абсолютная допускаемая погрешность	Источник
СО состава этилбензола	Массовая доля этилбензола	%	99,5	0,1*	Паспорт стандартного образца предприятия СОП 0034-03СТХ ООО «ЭКРОСХИМ», партия 05-23, дата выпуска 28.08.2023
Колба, класс точности 2, исполнение 2	Вместимость	см ³	10,00	0,05	ГОСТ 1770–74

* при доверительной вероятности $P = 0,95$

Таблица 2.
Нормируемые метрологические характеристики используемых весов

Table 2.
Standardized metrological characteristics of the scales used

Наименование и марка СИ	Дискретность отсчета d	Цена поверочного деления e	Верхняя граница интервала l	СКО показаний в интервале l	Источник
Весы лабораторные электронные AdventurerPro марки AV264	0,0001 г	0,001 г	50000e	0,0003 г	Описание типа СИ, рег. № 25843-08

Результаты измерений входных переменных приведены в табл. 3.

Масса добавки материала СО в мерную колбу для приготовления исходного ГР:

$$m_{д,0} = 15,1569 - 15,1485 = 0,0084 \text{ г} .$$

Это соответствует массе введенного в колбу аналита:

$$m_{а,0} = 0,0084 \cdot 99,95 / 100 = 0,0084 \text{ г} = 8,4 \text{ мг} .$$

Концентрация аналита в исходном ГР:

$$c_{гр,0} = \frac{8,4}{10} = 0,84 \frac{\text{мг}}{\text{см}^3} .$$

Концентрация аналита в первом рабочем ГР:

$$c_{гр,1} = 0,84 \cdot \frac{3251,6}{6542,8} = 0,4175 \frac{\text{мг}}{\text{см}^3} .$$

Расчеты концентраций в других рабочих ГР проведены аналогично, результаты занесены в табл. 3. В соответствии с описанной процедурой приготовления ГР и приведенными формулами, для составления бюджета неопределенности использовались схемы типа диаграмм Исикавы, показывающие связь между входными и выходными величинами. Для приготовления исходного ГР эта связь показана на рис. 2. В прямоугольнике записано выполняемое действие, в окружности – величина, формируемая в результате действия. Входные переменные при выполнении действия указаны около стрелок, в начале стрелки указан тип неопределенности: А или В; А+В означает наличие обеих составляющих.

Таблица 3.
Результаты измерений при приготовлении ГР

Table 3.
Results of measurements during preparation of calibration solutions

№ ГР		0 (исходный)	1	2	3	4
Масса колбы, г	пустой	11,6529	11,6740	11,6838	11,6383	11,6357
	наполовину заполненной	15,1485	–	14,9917	14,9252	14,9492
	с добавкой аналита	15,1569	14,9256	15,6416	15,2465	15,0127
	заполненной до метки 10 см ³	18,2053	18,2168	18,2052	18,1617	18,1480
Объем добавки ИГР, см ³		–	5,0	1,0	0,5	0,1
Масса добавки, мг		–	3251,6	649,9	321,3	63,5
Масса растворителя, мг		6552,4	6542,8	6521,4	6513,4	6512,3
Концентрация ГР, мг/см ³		0,8400	0,4175	$8,371 \cdot 10^{-2}$	$4,137 \cdot 10^{-2}$	$8,191 \cdot 10^{-3}$
Абсолютная погрешность концентрации, $\frac{\text{мг}}{\text{см}^3}$		0,0230	0,0114	$2,289 \cdot 10^{-3}$	$1,131 \cdot 10^{-3}$	$2,239 \cdot 10^{-4}$
Окончательное значение концентрации, $\frac{\text{мг}}{\text{см}^3}$		$0,840 \pm 0,023$	$0,418 \pm 0,011$	$0,0837 \pm 0,0023$	$0,0414 \pm 0,0011$	$0,00819 \pm 0,00022$

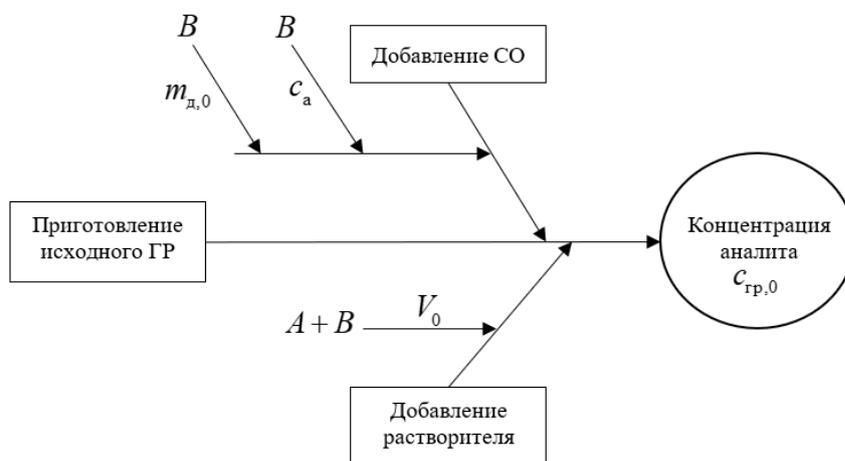


Рис. 2. Диаграмма факторов формирования неопределенности. Приготовление исходного ГР

Fig. 2. Uncertainty forming factors diagram. Preparation of initial calibration solution

ОСН $\delta u(m_{a,0})$ определения массы аналита $m_{a,0}$, добавляемого из СО при приготовлении исходного ГР:

$$\delta u(m_{a,0}) = \sqrt{(\delta u(m_{д,0}))^2 + (\delta u(c_a))^2}, \quad (23)$$

где $\delta u(m_{д,0})$ – ОСН результата взвешивания добавки СО; $\delta u(c_a)$ – ОСН аттестованного значения характеристики СО.

$$\delta u(c_a) = \frac{\Delta(c_a)}{c_a \cdot \sqrt{3}} \cdot 100, \quad (24)$$

где $\Delta(c_a)$ – приписанная абсолютная погрешность аттестованного значения характеристики СО.

В соответствии с данными табл. 1:

$$\delta u(c_a) = \frac{0,1}{99,5 \cdot \sqrt{3}} \cdot 100 = 0,058\% \text{ (отн.)}.$$

Поскольку масса добавки вычисляется как разность масс наполненной и пустой колбы, то систематическая составляющая погрешности, входящая в основную допускаемую погрешность весов, сокращается. В качестве НСП необходимо учитывать составляющую погрешности, возникающую вследствие разрешающей способности СИ и равную цене деления. Тогда ОСН типа В результата взвешивания добавки $\delta u_B(m_{д,0})$

$$\delta u_B(m_{д,0}) = \frac{d}{m_{д,0} \cdot \sqrt{3}} \cdot 100, \quad (25)$$

где d – дискретность отсчета.

$$\delta u_B(m_{д,0}) = \frac{0,1}{8,4 \cdot \sqrt{3}} \cdot 100 = 0,687\% .$$

В качестве одной из метрологических характеристик используемых весов приводится [25] среднее квадратическое отклонение (СКО) показаний весов при эксплуатации. Данный показатель отражает вариативность показаний весов при взвешивании одной и той же массы. Для ее определения нужно [26, 27] провести десяти- или двадцатикратные измерения одной и той же гири и рассчитать СКО показаний. Результаты измерений при многократном взвешивании гири номиналом 20 г в условиях повторяемости показали, что при соблюдении требований к установке и эксплуатации весов (установка на весовой стол с гранитной плитой по уровню, проведение калибровки и т.п.) вариативность показаний отсутствует. Таким образом $\delta u_A(m_{д,0}) = 0$.

ОСН массы введенного аналита в соответствии с формулой (23)

$$\delta u(m_{a,0}) = \sqrt{0,687^2 + 0,058^2} = 0,689\% .$$

ОСН типа В объема раствора в колбе

$$\delta u_B(V_0) = \frac{\Delta V_0}{V_0 \cdot \sqrt{3}} \cdot 100, \quad (26)$$

где ΔV_0 – абсолютная допускаемая погрешность объема мерной колбы.

$$\delta u_B(V_0) = \frac{0,05}{10 \cdot \sqrt{3}} \cdot 100 = 0,289\% .$$

Поскольку плотность ГР при добавке аналита в растворитель в малом количестве – величина постоянная, то для оценки ОСН типа А в доведении объема раствора в колбе до нормированной метки $\delta u_A(V_0)$ можно использовать ОСН массы раствора в колбе $\delta u_A(m_0)$, которую легко посчитать на основании данных по взвешиванию пустой и полной колбы после доведения в ней объема раствора до метки.

СКО единичного значения массы раствора в колбе определяется по формуле:

$$s_{m_0} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (m_{0i} - \bar{m}_0)^2}{n-1}} \quad (27)$$

где m_0 – масса приготавливаемого раствора в колбе; i – номер единичного определения; \bar{m}_0 – среднее значение массы.

Относительное СКО массы раствора в колбе, выраженное в процентах, определяется по формуле:

$$\delta s_{m_0} = \frac{s_{m_0}}{m_0} \cdot 100. \quad (28)$$

Поскольку при приготовлении ГР с заданной концентрацией доведение объема раствора в колбе до метки осуществляется один раз, то:

$$\delta u_A(V_0) = \delta s_{m_0}. \quad (29)$$

Для ее расчета проводилась специальная серия взвешиваний пустой и заполненной колб (табл. 4). Среднее значение массы гексана в колбе $\bar{m}_0 = \frac{125,3964}{19} = 6,5998$ г. СКО единичного значения массы гексана в колбе

$s_{m_0} = \sqrt{\frac{0,1030}{19-1}} = 0,0756$ г. Относительное СКО

$\delta s_{m_0} = \frac{0,0756}{6,5998} \cdot 100 = 1,146\%$. Таким образом, ОСН объема раствора в колбе

$\delta u_A(V_0) = \delta s_{m_0} = 1,146\%$.

Таблица 4.

Данные для расчета случайной составляющей погрешности объема гексана в колбе

Table 4.

Data for calculating the random component of the error of the volume of hexane in the flask

№ п/п	Масса, г			$m_{0_i} - \bar{m}_0$	$(m_{0_i} - \bar{m}_0)^2$
	пустой колбы	заполненной колбы	объема гексана		
0	11,6362	18,1339	6,4977	-0,1021	0,0104
1	11,6527	18,2103	6,5576	-0,0422	$1,7817 \cdot 10^{-3}$
2	12,1073	18,6172	6,5099	-0,0899	$8,0839 \cdot 10^{-3}$
3	11,6538	18,2189	6,5651	-0,0347	$1,2048 \cdot 10^{-3}$
4	11,6529	18,2053	6,5524	-0,0474	$2,2478 \cdot 10^{-3}$
5	11,674	18,2168	6,5428	-0,057	$3,2502 \cdot 10^{-3}$
6	11,6838	18,2052	6,5214	-0,0784	$6,1482 \cdot 10^{-3}$
7	11,6383	18,1617	6,5234	-0,0764	$5,8386 \cdot 10^{-3}$
8	11,6357	18,148	6,5123	-0,0875	$7,6581 \cdot 10^{-3}$
9	12,1451	18,7644	6,6193	0,0195	$3,7984 \cdot 10^{-4}$
10	12,1076	18,7322	6,6246	0,0248	$6,1452 \cdot 10^{-4}$
11	12,275	18,9231	6,6481	0,0483	$2,3319 \cdot 10^{-3}$
12	12,1566	18,8028	6,6462	0,0464	$2,152 \cdot 10^{-3}$
13	11,5008	18,1838	6,6830	0,0832	$6,9205 \cdot 10^{-3}$
14	11,4355	18,1207	6,6852	0,0854	$7,2914 \cdot 10^{-3}$
15	11,6152	18,3381	6,7229	0,1231	0,0152
16	11,6327	18,3752	6,7425	0,1427	0,0204
17	11,6476	18,2574	6,6098	$9,9895 \cdot 10^{-3}$	$9,979 \cdot 10^{-5}$
18	11,5965	18,2287	6,6322	0,0324	$1,0491 \cdot 10^{-3}$
Сумма	–	–	125,3964	–	0,1030

Суммарная ОСН объема приготавливаемого раствора:

$$\delta u(V_0) = \sqrt{(\delta u_A(V_0))^2 + (\delta u_B(V_0))^2}, \quad (30)$$

$$\delta u(V_0) = \sqrt{1,146^2 + 0,289^2} = 1,182 \% .$$

Суммарная ОСН концентрации аналита в исходном ГР

$$\delta u(c_{гр,0}) = \sqrt{(\delta u(m_{a,0}))^2 + (\delta u(V_0))^2} , (31)$$

$$\delta u(c_{гр,0}) = \sqrt{0,689^2 + 1,182^2} = 1,368 \% .$$

Бюджет неопределенности концентрации аналита в исходном ГР показан в табл.5.

При нахождении относительной расширенной неопределенности в качестве коэффициента охвата использовался коэффициент Стьюдента, а ЭЧСС определялось по формуле (22).

Суммарные ОСН:

– типа А

$$\delta u_A(c_{гр,0}) = \delta u_A(V_0) = 1,146\% ,$$

– типа В

$$\delta u_B(c_{гр,0}) = \sqrt{(\delta u_B(m_{a,0}))^2 + (\delta u_B(V_0))^2} , (32)$$

$$\delta u_B(c_{гр,0}) = \sqrt{0,689^2 + 0,289^2} = 0,747 \% .$$

Отношение

$$\frac{\delta u_B(c_{гр,0})}{\delta u_A(c_{гр,0})} = \frac{0,747}{1,182} = 0,632 .$$

Таблица 5.

Бюджет неопределенности концентрации аналита в исходном ГР

Table 5.

Uncertainty budget of analyte concentration in the initial calibration solution

Категория величины	Порядковый номер входной величины	Входная величина, являющаяся источником неопределенности				Стандартная относительная неопределенность		Суммарная относительная неопределенность, %
		Наименование	Условное обозначение	Единица измерения	Значение	Тип	Значение, %	
Входная	1	Масса аналита	$m_{a,0}$	мг	8,4	B	0,689	0,689
Входные к величине номер 1	1.1	Масса материала СО	$m_{д,0}$	мг	8,4	B	0,687	0,687
	1.2	Массовая доля аналита в СО	c_a	%	99,5	B	0,058	0,058
Входная	2	Объем растворителя в мерной колбе	V_0	см ³	10,00	A	1,146	1,182
						B	0,289	
Выходная	–	Концентрация аналита в ИГР	$c_{гр,0}$	$\frac{\text{мг}}{\text{см}^3}$	0,84	A	1,146	1,368
						B	0,747	

Тогда в соответствии с формулой (22):

$$v_{эф}(c_{гр,0}) = v_A(c_{гр,0}) \cdot 2 = 18 \cdot 2 = 36 ,$$

что соответствует коэффициенту охвата $k = 2$.

Относительная расширенная неопределенность:

$$\delta U(c_{гр,0}) = 2 \cdot 1,368 = 2,736 \% .$$

Абсолютная расширенная неопределенность:

$$U(c_{гр,0}) = c_{гр,0} \cdot \frac{\delta U(c_{гр,0})}{100} = 0,84 \cdot \frac{2,736}{100} = 0,023 \frac{\text{мг}}{\text{см}^3} .$$

Окончательно концентрация исходного ГР:

$$c_{гр,0} = (0,840 \pm 0,023) \frac{\text{мг}}{\text{см}^3} .$$

В соответствии с формулой (6) связь между входными и выходными величинами при приготовлении рабочего ГР показана на рис. 3.

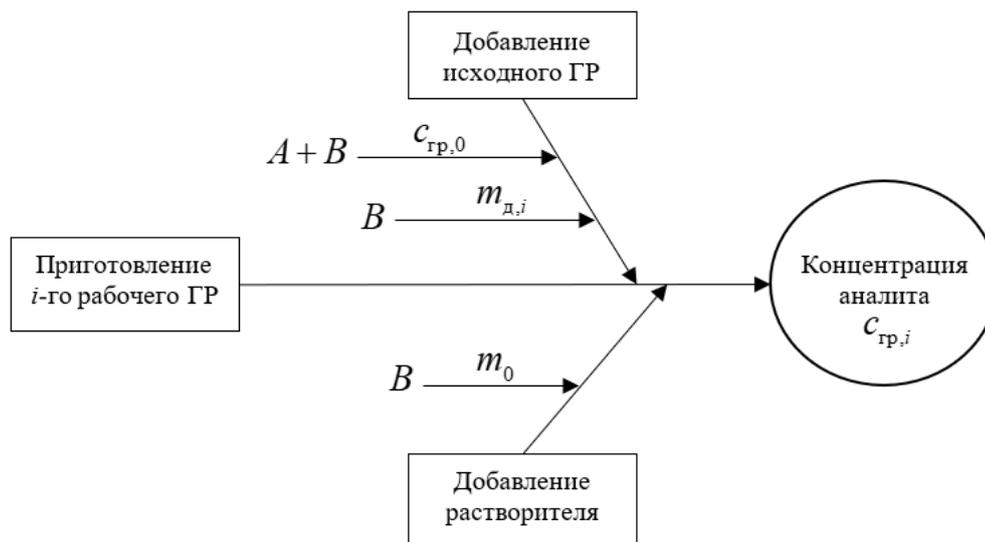


Рис. 3. Диаграмма факторов формирования неопределенности. Приготовление i -го рабочего ГР

Fig. 3. Uncertainty formation factors diagram. Preparation of the i -th working calibration solution

Масса вводимой добавки $m_{д,i}$ (табл. 3) определялась взвешиванием колбы до и после введения добавки, ее относительная погрешность определялась по формуле (25). Например, для ГР № 4 $m_{д,4} = 63,5 \text{ мг}$. Тогда

$$\delta u(m_{д,4}) = \frac{0,1}{63,5 \cdot \sqrt{3}} \cdot 100 = 0,091 \% .$$

Аналогично расчеты произведены для массы раствора в мерной колбе m_4 . Бюджет неопределенности на примере ГР № 4 представлен в табл. 6.

Как видно из табл. 6, доминирующим вкладом в погрешность концентрации рабочего ГР является погрешность концентрации исходного ГР. Остальными составляющими можно пренебречь. Тогда относительная расширенная неопределенность

$$\delta U(c_{гр,4}) = \delta U(c_{гр,0}) = 2,736 \% ,$$

а абсолютная

$$U(c_{гр,4}) = \frac{8,191 \cdot 10^{-3} \cdot 2,736}{100} = 0,00022 \frac{\text{мг}}{\text{см}^3} .$$

Результаты по всем ГР занесены в табл. 3.

Таблица 6.
Бюджет неопределенности концентрации аналита в 4-ом рабочем ГР

Table 6.
Uncertainty budget of analyte concentration in the 4th working calibration solution

Категория величины	Входная величина, являющаяся источником неопределенности				Относительная неопределенность				Примечание
	Наименование	Условное обозначение	Единица измерения	Значение	стандартная		суммарная стандартная, %	расширенная, %	
					Тип	Значение, %			
Входная	Концентрация аналита в ИГР	$C_{гр,0}$	$\frac{мг}{см^3}$	0,840	A	1,146	1,368	2,736	–
	Масса добавки исходного ГР	$m_{д,4}$	мг	63,5	B	0,091			
	Масса раствора в мерной колбе	m_4	мг	6512,3	B	–	–	0,002	Можно пренебречь
Выходная	Концентрация аналита в РГР	$C_{гр,4}$	$\frac{мг}{см^3}$	0,0082	A	1,146	1,368	2,736	–
						0,747			

Таким образом, относительные расширенные неопределенности при приготовлении ГР равны, их величина определяется относительной расширенной неопределенностью концентрации исходного ГР.

При проведении градуировки и оценке неопределенности градуировочного коэффициента (ГК) число точек на ГХ $m = 5$, число единичных определений в каждой точке $n = 3$ [7]. Градуировку детектора хроматографа проводят методом абсолютной градуировки. При этом в сорбционную трубку с помощью прецизионного шприца для хроматографии вводят 1 мм^3 ГР. Метрологические характеристики использованных СИ указаны в табл. 7.

Таблица 7.
Метрологические характеристики СИ

Table 7.
Metrological characteristics of measuring instruments

Наименование СИ	Измеряемая величина	Обозначение единицы измерения	Диапазон измерения	Предел допускаемой систематической составляющей погрешности, %	Предел допускаемого ОСКО случайной составляющей погрешности, %	Источник
Микрошприц МШ-10М	Объем жидкой пробы	мкл	1 – 10	5	1	Описание типа СИ. Микрошприцы серии МШ-10, МШ-50 и МШ-1М. Приложение к свидетельству № 43030
Хроматограф «Хромос ГХ-1000».	СИ индивидуальной градуировки. В описании указаны пределы детектирования по разным веществам для разных типов детекторов			–	1*	Описание типа СИ. Комплексы хроматографические газовые «Хромос ГХ-1000». Регистрационный № 21064-13

*По детектору ПИД, при автоматическом дозировании

Масса введенного в хроматограф аналита в i -ой точке ГХ

$$m_{a,i} = c_{гр,i} \cdot V_{пр}, \quad (33)$$

где $V_{пр}$ – объем вводимой пробы.

ГК в i -ой точке ГХ при j -ом единичном определении

$$K_{ij} = \frac{m_{a,i}}{S_{ij}}, \quad (34)$$

где S_{ij} – площадь хроматографического пика в i -ой точке ГХ при j -ом единичном определении.

Данные по проведенной градуировке приведены в табл. 8.

В первой точке ГХ:

– вводимая масса аналита

$$m_{a,1} = 0,00819 \cdot 1,0 \cdot 10^{-3} = 8,19 \cdot 10^{-6} \text{ мг};$$

– единичное значение градуировочного коэффициента

$$K_{11} = \frac{8,19 \cdot 10^{-6}}{220,681} = 3,711 \cdot 10^{-8} \frac{\text{мг}}{\text{усл. ед.}}.$$

Таблица 8.
Результаты градуировки

Table 8.
Calibration results

№ точки ГХ	№ ГР	Концентрация ГР, $\frac{\text{мг}}{\text{см}^3}$	Масса аналита в вводимой пробе $m_{a,i}$, мг	Площадь пика S_{ij} , усл. ед.	Градуировочный коэффициент K_{ij} , $\frac{\text{мг}}{\text{усл. ед.}}$
1	4	0,00819±0,00022	8,19·10 ⁻⁶	220,681	3,711·10 ⁻⁸
				253,141	3,235·10 ⁻⁸
				233,985	3,500·10 ⁻⁸
2	3	0,0414±0,0011	4,14·10 ⁻⁵	1057,484	3,915·10 ⁻⁸
				1052,366	3,934·10 ⁻⁸
				1092,900	3,788·10 ⁻⁸
3	2	0,0837±0,0023	8,37·10 ⁻⁵	2047,729	4,087·10 ⁻⁸
				2086,223	4,012·10 ⁻⁸
				2081,470	4,021·10 ⁻⁸
4	1	0,418±0,011	4,18·10 ⁻⁴	1,007·10 ⁴	4,152·10 ⁻⁸
				1,035·10 ⁴	4,038·10 ⁻⁸
				1,030·10 ⁴	4,057·10 ⁻⁸
5	0	0,840±0,023	8,40·10 ⁻⁴	2,148·10 ⁴	3,910·10 ⁻⁸
				2,215·10 ⁴	3,793·10 ⁻⁸
				2,020·10 ⁴	4,159·10 ⁻⁸

Схема взаимосвязи входных и выходной переменной на этапе градуировки, необходимая для расчета неопределенности, показана на рис. 4.

При проведении градуировки случайные составляющие в объеме пробы и площади хроматографического пика учитывались в целом в составе СН типа А, получаемой путем статистической обработки единичных значений ГК K_{ij} . В i -ой точке ГХ концентрация ГР будет оставаться постоянной, поэтому в расчете неопределенности градуировочного коэффициента учитывалась ее суммарная СН.

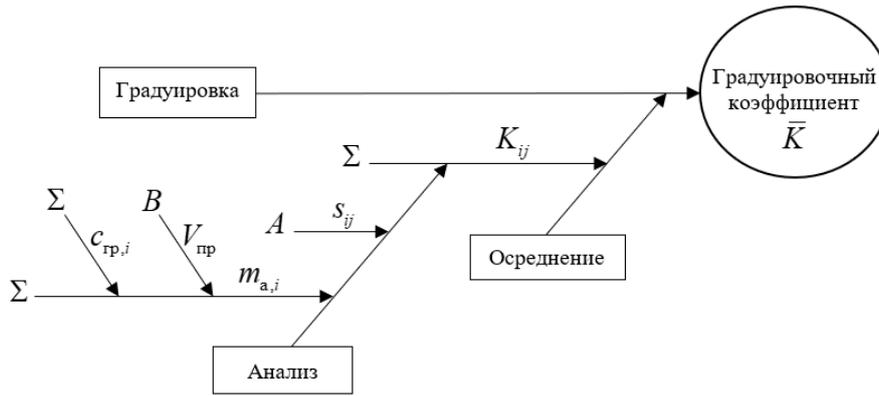


Рис. 4. Диаграмма факторов формирования неопределенности. Градупровка

Fig. 4. Uncertainty generation factors diagram. Calibration

Относительная СН объема пробы типа В:

$$\delta u_B(V_{\text{пр}}) = \frac{\delta(V_{\text{пр}})}{\sqrt{3}}, \quad (35)$$

где $\delta(V_{\text{пр}})$ – предел допускаемой относительной НСП объема пробы.

$\delta u_B(V_{\text{пр}}) = \frac{5}{\sqrt{3}} = 2,887\%$. Поскольку в любой точке ГХ ОСН концентрации ГР имеет

одно и то же значение $\delta u(c_{\text{гр}}) = 1,368\%$, то суммарная относительная СН массы аналита в любой точке ГХ:

$$\delta u(m_a) = \sqrt{(\delta u(c_{\text{гр}}))^2 + (\delta u_B(V_{\text{пр}}))^2} \quad (36)$$

$$\delta u(m_a) = \sqrt{1,367^2 + 2,887^2} = 3,194\%.$$

Для выбора метода осреднения ГК необходимо проверить однородность групповых дисперсий в отдельных точках ГХ, а также проверить различие групповых средних ГК методом дисперсионного анализа. Групповые средние, т.е. значения ГК в отдельных точках ГХ находились по формуле:

$$K_i = \frac{\sum_{j=1}^n K_{ij}}{n}, \quad (37)$$

а групповые дисперсии:

$$s_i^2(K_{ij}) = \frac{\sum_{j=1}^n (K_{ij} - K_i)^2}{n-1}. \quad (38)$$

Результаты расчетов отображены в табл. 9.

Проверка однородности выборочных дисперсий $s_i^2(K_{ij})$ по критерию Кохрена показала их однородность. Наблюдаемое значение критерия Кохрена:

$$C = \frac{s_{\text{max}}^2}{\sum_{i=1}^m s_i^2(K_{ij})} = 0,550.$$

Условие принятия нулевой гипотезы об однородности дисперсий:

$$C < C_{\text{кр}}(\alpha, k, m), \quad (39)$$

где k – число степеней свободы отдельной дисперсии.

Критическое значение критерия Кохрена $S_{кр}(0,05, 2, 5) = 0,6338$. Таким образом, дисперсии можно считать однородными. Внутригрупповая дисперсия:

$$s_{вр}^2 = \frac{\sum_{i=1}^m s_i^2(K_{ij})}{m} = 2,068 \cdot 10^{-18}.$$

Общее среднее значение ГК:

$$\bar{K} = \frac{\sum_{i=1}^m K_i}{m} = 3,888 \cdot 10^{-8} \frac{\text{мг}}{\text{усл. ед.}},$$

а межгрупповая дисперсия:

$$s_{мг}^2 = \frac{\sum_{j=1}^n (K_i - \bar{K})^2}{m-1} = 5,753 \cdot 10^{-18}.$$

Таблица 9.

Результаты расчетов для проведения дисперсионного анализа

Table 9.

Results of calculations for conducting the analysis of variance

Номер единичного определения	Значения ГК K_{ij} , $\frac{\text{мг}}{\text{усл. ед.}}$				
	Номер точки ГХ				
	1	2	3	4	5
1	$3,711 \cdot 10^{-8}$	$3,915 \cdot 10^{-8}$	$4,087 \cdot 10^{-8}$	$4,152 \cdot 10^{-8}$	$3,910 \cdot 10^{-8}$
2	$3,235 \cdot 10^{-8}$	$3,954 \cdot 10^{-8}$	$4,012 \cdot 10^{-8}$	$4,038 \cdot 10^{-8}$	$3,793 \cdot 10^{-8}$
3	$3,500 \cdot 10^{-8}$	$3,788 \cdot 10^{-8}$	$4,021 \cdot 10^{-8}$	$4,057 \cdot 10^{-8}$	$4,159 \cdot 10^{-8}$
Групповые СКО $s_i(K_{ij})$	$2,385 \cdot 10^{-9}$	$0,793 \cdot 10^{-9}$	$0,412 \cdot 10^{-9}$	$0,610 \cdot 10^{-9}$	$1,867 \cdot 10^{-9}$
Групповые средние K_i	$3,482 \cdot 10^{-8}$	$3,879 \cdot 10^{-8}$	$4,040 \cdot 10^{-8}$	$4,083 \cdot 10^{-8}$	$3,654 \cdot 10^{-8}$
Общая средняя \bar{K}	$3,888 \cdot 10^{-8}$				

Проверка значимого различия между групповыми средними проводилась методом дисперсионного анализа путем сравнения межгрупповой и внутригрупповой дисперсий по критерию Фишера.

Наблюдаемое значение критерия:

$$F = \frac{s_{мг}^2}{s_{вр}^2} = 2,782.$$

Условие однородности дисперсий:

$$F \leq F(\alpha, f_{мг}, f_{вр}).$$

Числа степеней свободы:

– межгрупповой дисперсии

$$f_{мг} = m - 1 = 5 - 1 = 4;$$

– внутригрупповой дисперсии

$$f_{вр} = m(n - 1) = 5(3 - 1) = 10.$$

Критическое значение критерия Фишера:

$$F(0,05, 4, 10) = 3,478.$$

Сопоставление наблюдаемого и критического значений критерия Фишера показывает, что межгрупповая и внутригрупповая дисперсии однородны, групповые средние различаются незначимо. Таким образом, нахождение точечной оценки ГК можно проводить по всему объему выборки. Перед проведением осреднения необходимо проверить наличие выбросов по критерию Граббса, а перед этим – проверить нормальность распределения единичных значений ГК. Для хроматографических данных это делалось, например, в работе [28].

Качественно визуальную оценку нормальности распределения можно сделать по графику «квантиль-квантиль». Для этого выборка единичных значений K_{ij} (табл. 9) преобразуется в вариационный ряд. Эмпирическим квантилем $z_{э,i}$ является нормированная оценка случайной величины x_i , определяемая по формуле:

$$z_{э,i} = \frac{x_i - \bar{x}}{s_x}. \quad (40)$$

Теоретический квантиль $z_{т,i}$ рассчитывается по обратной функции стандартного нормального распределения:

$$z_{т,i} = F^{-1}(p_i). \quad (41)$$

где p_i – эмпирическая вероятность появления i -го элемента вариационного ряда.

Данная вероятность находится по формулам, учитывающим положение элемента вариационного ряда [29]. Источник [30] указывает на следующую формулу:

$$p_i = \frac{i - 3/8}{n + 1/4}.$$

Искомый график представлен на рис 5. Точки графика близки к прямой, что говорит о непротиворечивости предположения о нормальности распределения.

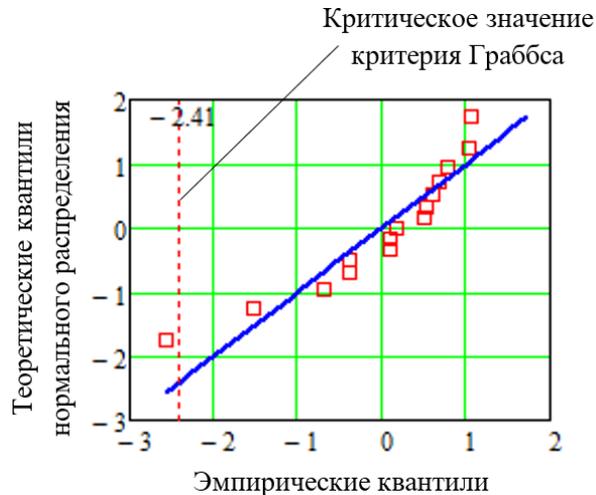


Рис. 5. Результаты графической проверки нормальности распределения градуировочного коэффициента

Fig. 5. Results of graphical verification of the normality of the distribution of the calibration coefficient

Для статистически строгой проверки гипотезы о нормальности распределения использовался составной критерий [23, 31]. Выбор типа критерия проверки обусловлен небольшим объемом выборки результатов единичных определений ГК.

Наблюдаемое значение первого критерия представляет собой следующую статистику:

$$\tilde{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{nS^*}, \quad (42)$$

где x_i – i -ый результат измерений; n – число результатов измерений; \bar{x} – среднее арифметическое значение результатов измерений; S^* – смещенное среднее квадратическое отклонение единичного определения.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad (43)$$

$$S^* = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}. \quad (44)$$

Результаты измерений в ряду считаются распределенными нормально, если

$$d_{1-q/2} < \tilde{d} \leq d_{q/2}, \quad (45)$$

где $d_{1-q/2}$ и $d_{q/2}$ – квантили распределения при уровне значимости q .

Результаты промежуточных расчетов по указанным формулам применительно к коэффициенту K_{ij} показаны в табл. 10.

Таблица 10.
Результаты промежуточных расчетов

Table 10.
Results of intermediate calculations

№ п/п	K_{ij}	$ K_{ij} - \bar{K} $	$(K_{ij} - \bar{K})^2$
0	$3,235 \cdot 10^{-8}$	$6,523 \cdot 10^{-9}$	$4,255 \cdot 10^{-17}$
1	$3,5 \cdot 10^{-8}$	$3,874 \cdot 10^{-9}$	$1,501 \cdot 10^{-17}$
2	$3,711 \cdot 10^{-8}$	$1,764 \cdot 10^{-9}$	$3,112 \cdot 10^{-18}$
3	$3,788 \cdot 10^{-8}$	$9,955 \cdot 10^{-10}$	$9,911 \cdot 10^{-19}$
4	$3,793 \cdot 10^{-8}$	$9,464 \cdot 10^{-10}$	$8,956 \cdot 10^{-19}$
5	$3,91 \cdot 10^{-8}$	$2,279 \cdot 10^{-10}$	$5,196 \cdot 10^{-20}$
6	$3,915 \cdot 10^{-8}$	$2,731 \cdot 10^{-10}$	$7,459 \cdot 10^{-20}$
7	$3,934 \cdot 10^{-8}$	$4,635 \cdot 10^{-10}$	$2,148 \cdot 10^{-19}$
8	$4,012 \cdot 10^{-8}$	$1,244 \cdot 10^{-9}$	$1,547 \cdot 10^{-18}$
9	$4,021 \cdot 10^{-8}$	$1,336 \cdot 10^{-9}$	$1,784 \cdot 10^{-18}$
10	$4,038 \cdot 10^{-8}$	$1,508 \cdot 10^{-9}$	$2,275 \cdot 10^{-18}$
11	$4,057 \cdot 10^{-8}$	$1,696 \cdot 10^{-9}$	$2,878 \cdot 10^{-18}$
12	$4,087 \cdot 10^{-8}$	$1,998 \cdot 10^{-9}$	$3,993 \cdot 10^{-18}$
13	$4,152 \cdot 10^{-8}$	$2,646 \cdot 10^{-9}$	$7 \cdot 10^{-18}$
14	$4,159 \cdot 10^{-8}$	$2,71 \cdot 10^{-9}$	$7,346 \cdot 10^{-18}$
Сумма	$5,831 \cdot 10^{-7}$	$2,821 \cdot 10^{-8}$	$8,972 \cdot 10^{-17}$

Значения величин, необходимые для проверки гипотезы:

$$\bar{K} = \frac{5,831 \cdot 10^{-7}}{15} = 3,888 \cdot 10^{-8}$$

$$S^* = \sqrt{\frac{8,972 \cdot 10^{-17}}{15}} = 2,446 \cdot 10^{-9}$$

$$\tilde{d} = \frac{2,821 \cdot 10^{-8}}{15 \cdot 2,446 \cdot 10^{-9}} = 0,769$$

Критические значения критерия [23] $d_{1-q/2} = 0,724$ и $d_{q/2} = 0,888$. Полученные значения соответствуют нормальности распределения выборки. По второму критерию гипотеза о нормальности распределения результатов измерений не отвергается, если не более m разностей $x_i - \bar{x}$ превысили значение $z_{p/2} \cdot S$, где S – среднее квадратическое отклонение единичного определения; $z_{p/2}$ – верхний квантиль распределения нормированной функции Лапласа, отвечающий вероятности $P/2$. Для объема выборки в 15 элементов $m = 1$. Определяющей величиной при выборе квантиля $z_{p/2}$ является принятый уровень значимости и объем выборки n .

Среднее квадратическое отклонение единичного измерения:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}} \quad (46)$$

$$S = \sqrt{\frac{8,972 \cdot 10^{-17}}{15-1}} = 2,532 \cdot 10^{-9}.$$

По данным [23] $z_{p/2} = 2,33$. Предельное отклонение:

$$\Delta = z_{p/2} \cdot S = 2,33 \cdot 2,532 \cdot 10^{-9} = 5,898 \cdot 10^{-9}.$$

Из сопоставления полученного значения со значениями $|K_{ij} - \bar{K}|$ (табл. 10) видно, что предельное отклонение Δ превышено один раз, что соответствует условию нормальности распределения выборки.

Проверка на наличие выбросов в выборке проводилась с помощью критерия Граббса [32]. Как видно из рис. 5, возможным выбросом может являться минимальное значение выборки K_{ij} . Наблюдаемое значение критерия в случае проверки одного сомнительного значения рассчитывают по формуле:

$$G_1 = \frac{|\bar{x} - x_c|}{S}, \quad ((47))$$

где x_c – проверяемое (сомнительное) значение.

Если G_1 больше табличного значения одностороннего критерия Граббса, элемент выборки x_c идентифицируют как выброс.

В данном случае:

$$G_1 = \frac{3,888 \cdot 10^{-8} - 3,235 \cdot 10^{-8}}{2,532 \cdot 10^{-9}} = 2,579.$$

Поскольку критическое значение критерия $G_{кр} = 2,41$ [30], то минимальное значение является выбросом (рис. 5). После его удаления общее среднее значение ГК:

$$\bar{K} = 3,934 \cdot 10^{-8}.$$

Как было показано в работе [33], в случае использования выборочных дисперсий закон сложения дисперсий дает невязку в 6-8 %, поэтому для расчета СКО разброса единичных значений ГК относительно общей средней необходимо использовать формулу:

$$s_{K_{ij}} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^m (K_{ij} - \bar{K})^2}{m \cdot n - 1}} \quad (48)$$

Расчет данного СКО по скорректированным после удаления выброса данным дает значение:

$$s_{K_{ij}} = 1,842 \cdot 10^{-9} \frac{\text{МГ}}{\text{усл.ед.}},$$

или в относительном виде:

$$\delta u_A(K_{ij}) = \delta s_{K_{ij}} = \frac{1,842 \cdot 10^{-9}}{3,934 \cdot 10^{-8}} \cdot 100 = 4,682\% .$$

Суммарная относительная СН ГК:

$$\delta u(K_{ij}) = \sqrt{(\delta u(m_a))^2 + (\delta u_A(K_{ij}))^2} \quad \delta u(K_{ij}) = \sqrt{3,194^2 + 4,682^2} = 5,670\% \quad (49)$$

Расширенная неопределенность ГК:

$$U(K_{ij}) = 2 \cdot 5,670 = 11,34\% .$$

Выводы

1. Применительно к практической измерительной задаче определения концентрации углеводов в атмосферном воздухе методом капиллярной газовой хроматографии с термодесорбцией [7] разработана методика оценки неопределенности ГК, получаемого при градуировке хроматографа.

2. Основными факторами, формирующими неопределенность результата определения ГК, являются следующие.

При приготовлении ГР:

- СН типа В при взвешивании массы СО (0,687 %);
- СН типа А при наливке объема раствора (1,146 %).

При градуировке:

- СН типа А градуировочного коэффициента (4,682 %).

3. Для обеспечения полученного значения расширенной неопределенности результата измерения ГК ($U(K_{ij}) = 11\%$) при проведении градуировки необходимо статистически контролировать прецизионность получаемых данных:

- отсутствие выбросов;
- однородность групповых дисперсий в точках ГХ;
- однородность внутрigrупповой и междугрупповой дисперсий.

Библиографический список

1. ПМГ 96-2009. Результаты и характеристики качества измерений. Формы представления. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200079072> (дата обращения 30.01.2025).
2. ГОСТ 4011-72. Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200008210> (дата обращения 30.01.2025).
3. **Добротин, С.А.** Общая характеристика неопределенности измерений и ее сопоставление с погрешностью измерений / С.А. Добротин, О.Н. Косырева // Актуальные вопросы современных научных исследований: сборник статей VIII Международной научно-практической конференции, Пенза, 05 декабря 2023 года. В 2-х частях. – Пенза: Наука и Просвещение, 2023. С. 62-69.
4. Приказ Минэкономразвития от 26 октября 2020 г. № 707. Об утверждении критериев аккредитации и перечня документов, подтверждающих соответствие заявителя, аккредитованного лица критериям аккредитации. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/566305944> (дата обращения 30.01.2025).
5. ГОСТ ISO/IEC 17025-2019. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200166732> (дата обращения 30.01.2025).
6. Р 50.1.109-2016. Политика ИЛАК в отношении неопределенности при калибровках. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200142911> (дата обращения 30.01.2025).

7. РД 52.18.801–2014. Массовая концентрация ароматических углеводородов в атмосферном воздухе методика измерений методом капиллярной газовой хроматографии с термодесорбцией. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200117034> (дата обращения 30.01.2025).
8. Р 1323565.2.002-2022. Рекомендации по стандартизации. ГСОЕИ. Алгоритмы построения градуировочных характеристик средств измерений состава веществ и материалов и оценивание их погрешностей (неопределенностей). Оценивание погрешности (неопределенности) линейных градуировочных характеристик при использовании метода наименьших квадратов. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1300739796> (дата обращения 30.01.2025).
9. РМГ 54-2002. ГСОЕИ. Характеристики градуировочных средств измерений состава и свойств веществ и материалов. Методика выполнения измерений с использованием стандартных образцов. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200035374> (дата обращения 30.01.2025).
10. РМГ 115-2019. ГСОЕИ. Калибровка средств измерений. Алгоритмы обработки результатов измерений и оценивания неопределенности. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/564166693> (дата обращения 30.01.2025).
11. ГОСТ ИСО 11843. Части 1-6. Статистические методы. Способность обнаружения [Электронный ресурс] // Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200049398> (дата обращения 30.01.2025).
12. ГОСТ Р ИСО 11095-2007. Статистические методы. Линейная калибровка с использованием образцов сравнения. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200066528> (дата обращения 30.01.2025).
13. ГОСТ Р ИСО 10576-1-2006 Статистические методы. Руководство по оценке соответствия установленным требованиям. Часть 1. Общие принципы. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200047171> (дата обращения 30.01.2025).
14. ГОСТ 29227-91. Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200024087> (дата обращения 30.01.2025).
15. Большая Советская Энциклопедия: [в 30 т.] / гл. ред. А.М. Прохоров. Изд. 3-е. – М.: Сов. энцикл., 1971. Т. 6. Газлифт – Глаголево. 1971. – 624 с. с илл., 21 л. илл., 6 л. карт.
16. Большая Советская Энциклопедия. [в 30 т.] / гл. ред. А.М. Прохоров. Изд. 3-е. – М., Сов. энцикл., 1978. Т. 30. Экслибрива – Яя. – 1978. – 632 с. с илл., 30 л. илл., 9 л. карт.
17. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200029975> (дата обращения 30.01.2025).
18. ГОСТ 34100.1-2017/ISO/IEC Guide 98-1:2009 Неопределенность измерения. Часть 1. Введение в руководства по выражению неопределенности измерения. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200146870> (дата обращения 30.01.2025).
19. **Попов, А.А.** Оценка неопределенности результатов косвенных измерений по результатам системного анализа остаточного члена формулы Тейлора / А.А. Попов, О.Н. Косырева, С.А. Добротин // Труды НГТУ им. Р.Е. Алексеева. 2023. № 2. С. 14-29. DOI: 10.46960/1816-210X_2023_2_14
20. ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008. Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200146871> (дата обращения 30.01.2025).
21. Р 50.1.100-2014 Статистические методы. Три подхода к интерпретации и оценке неопределенности измерений. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200120832> (дата обращения 30.01.2025).
22. **Попов, А.А.** Решение проблем в нахождении расширенной неопределенности результата косвенного измерения / А.А. Попов, О.Н. Косырева, С.А. Добротин // Труды НГТУ им. Р.Е. Алексеева. 2024. № 2. С. 32-42. EDN: GXBYWO
23. ГОСТ Р 8.736-2011. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200089016> (дата обращения 30.01.2025).
24. **Захаров, И.П.** Оценивание неопределенности измерений при испытаниях автотранспортных средств по уровню внешних и внутренних шумов / И.П. Захаров, Ю.Г. Жарко, А.О. Сергеева // Известия МГТУ. 2014. № 2 (20). С. 19-23.
25. Описание типа СИ. Весы лабораторные электронные AdventurerPro. рег. № 25843-08. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.ktopoverit.ru/prof/opisanie/25843-08.pdf> (дата обращения: 30.01.2025).

26. Лабораторные весы CBL. Руководство по эксплуатации. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://scale.nt-rt.ru/images/manuals/02-03.pdf> (дата обращения: 30.01.2025).
27. Весы лабораторные ХР Analytical фирмы «Mettler-Toledo АО», Швейцария. Методика поверки. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.ktopoverit.ru/prof/metodiki/44573-10.pdf> (дата обращения: 30.01.2025).
28. **Добротин, С.А.** Оценка наличия выбросов в данных времени удерживания при хроматографическом анализе / С.А. Добротин, О.Н. Косырева // Science and technology research-2024: сборник статей Международной научно-практической конференции (29 января 2024 г.). – Петрозаводск: МЦНП «НОВАЯ НАУКА», 2024. С. 11-22
29. График Q–Q [Электронный ресурс]: Википедия. Свободная энциклопедия. [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://en.wikipedia.org/wiki/Q–Q_plot (дата обращения: 30.01.2025).
30. ГОСТ Р ИСО 5479-2002. Статистические методы. Проверка отклонения распределения вероятностей от нормального распределения. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200029041> (дата обращения: 30.01.2025).
31. ГОСТ Р 8.997-2021. Алгоритмы оценки метрологических характеристик при аттестации методик измерений в области использования атомной энергии. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200179190> (дата обращения: 30.01.2025).
32. 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. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200029976> (дата обращения: 30.01.2025).
33. **Попов, А.А.** Оценка показателей прецизионности результатов измерений в научных исследованиях на основе правила сложения дисперсий / А.А. Попов, О.Н. Косырева, С.А. Добротин // Труды НГТУ им. Р.Е. Алексеева. 2022, № 3, С. 32-43. DOI: 10.46960/1816-210X_2022.

*Дата поступления
в редакцию: 24.03.2025*

*Дата принятия
к публикации: 19.05.2025*