*5) Неопределенность оценивания градуировочной функции.*

Часто в аналитических измерениях концентрацию вещества находят используя градуировочный график. Для этого из стандартных образцов или чистых реактивов готовят градуировочные растворы с известной концентрацией анализируемого соединения (*xi*) и измеряют их аналитический сигнал (*yi*).

На основании результатов измерений (*yi*) градуировочных растворов и значений концентрации соединений в растворах (*xi*) строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс концентрацию соединения в градуировочных растворах *хi*, а по оси ординат – соответствующее измеренное значение отклика *yi*.

Уравнение градуировочной характеристики обычно имеет линейный вид:

$$y=a+bx (22)$$

где *a* – точка пересечения градуировочного графика с осью ординат; *b* – угловой коэффициент линейного градуировочного графика.

Коэффициенты *a* и *b* находят методом наименьших квадратов. Удобнее всего для этого использовать программу Excel и её функцию ЛИНЕЙН. Для этого необходимо заполнить столбцы значениями *x* и средних значений *y*. Затем выделить две смежных ячейки и в строке формул ввести следующую формулу: =ЛИНЕЙН(B1:B5;A1:A5) и нажать «Crtl + Shift + Enter». В ней B1:B5 – это диапазон значений *y*, A1:A5 – диапазон значений *x*. В первой выделенной ячейке будет рассчитанное значение *b*, во второй – *a*.

Полученная линейная градуировочная зависимость используется затем для вычисления концентрации *xизм* в исследуемом растворе, по полученным результатам измерения *yизм*:

$$x\_{изм}=\frac{1}{b}∙(y\_{изм}-a) (23)$$

При нахождении неопределенности концентрации (*xизм*) рассматривают следующие основные источники неопределенности:

а) случайные эффекты, результатом которых являются погрешности приписанных исходных значений концентраций градуировочных растворов *xi*;

б) случайные колебания при измерении *y*, которые оказывают влияние как на отклики при градуировке *yi*, так и на измеряемый отклик *yизм*.

Оценивание неопределенности *u*(*xизм, x*), обусловленной неопределенностями приписанных исходных значений концентраций градуировочных растворов *xi*, проводится в зависимости от того, каким образом осуществлялось приготовление градуировочных растворов (примеры 1–4).

Оценивание неопределенности *u*(*xизм, y*), обусловленной случайными колебаниями величины *y*, можно осуществить разными способами. Рассмотрим способ, основанный на данных градуировки.

$$u\left(x\_{изм}, y\right)=\frac{S}{b}\sqrt{\frac{1}{p}+\frac{1}{n}+\frac{(x\_{изм}-\overbar{x})^{2}}{S\_{xx}}} (24)$$

$$S=\sqrt{\frac{1}{n-2}\sum\_{i=1}^{n}\left[y\_{i}-(a+bx\_{m})\right]^{2}} \left(25\right)$$

$$S\_{xx}=\sum\_{i=1}^{n}\left(x\_{i}-\overbar{x}\right)^{2} \left(26\right)$$

где *S* – остаточное стандартное отклонение; *p* – число параллельных измерений исследуемой пробы; *n* – общее число измерений при построении градуировки; *m* – индекс, соответствующий номеру градуировочного раствора; $\overbar{x}$ – среднее значение концентрации градуировочных растворов.

Расчет суммарной стандартной неопределенности определяемой концентрации соединения в испытуемом растворе *u*(*xизм*) осуществляется суммированием неопределенностей, оцененных исходя из указанных двух источников:

$u\left(x\_{изм}\right)=\sqrt{u\left(x\_{изм}, y\right)+u\left(x\_{изм}, x\right)} \left(27\right)$

ПРИМЕР 5. При градуировке получены следующие значения:

|  |  |
| --- | --- |
| Концентрация, мг/дм3  | Опт. плотность |
| 1 | 2 | 3 | Среднее |
| 0,1 | **0,028** | **0,029** | **0,029** | 0,029 |
| 0,3 | **0,084** | **0,083** | **0,081** | 0,083 |
| 0,5 | **0,135** | **0,131** | **0,133** | 0,133 |
| 0,7 | **0,180** | **0,181** | **0,183** | 0,181 |
| 0,9 | **0,215** | **0,230** | **0,216** | 0,220 |

Методом наименьших квадратов найдены коэффициенты градуировочной зависимости: *b* = 0,2410, *a* = 0,0087. При этом $\overbar{x}=0,5$, число градуировочных уровней m = 5, а общее число измерений *n* = 15.

Рассчитаем неопределённость для *xизм* = 0,26 мг/дм3, полученного как среднеарифметическое двух измерений.

* $\left[y\_{i}-(0,0087+0,241x\_{m})\right]^{2}$

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 0,000023 | 0,000014 | 0,000014 |
| 0,000009 | 0,000004 | 0,000000 |
| 0,000034 | 0,000003 | 0,000014 |
| 0,000007 | 0,000013 | 0,000031 |
| 0,000112 | 0,000019 | 0,000092 |

$$\sum\_{i=1}^{n}\left[y\_{i}-(a+bx\_{m})\right]^{2}=0,000391$$

$$S=\sqrt{\frac{1}{15-2}\*0,000391}=0,005486 $$

* $x\_{i}=\frac{1}{0,241}∙(y\_{i}-0,0087)$

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 0,0801 | 0,0842 | 0,0842 |
| 0,3124 | 0,3083 | 0,3000 |
| 0,5241 | 0,5075 | 0,5158 |
| 0,7108 | 0,7149 | 0,7232 |
| 0,8560 | 0,9183 | 0,8602 |

$$\left(x\_{i}-\overbar{x}\right)^{2}$$

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 0,176330 | 0,172863 | 0,172863 |
| 0,035176 | 0,036749 | 0,040000 |
| 0,000579 | 0,000056 | 0,000249 |
| 0,044432 | 0,046198 | 0,049835 |
| 0,126748 | 0,174939 | 0,129720 |

$$S\_{xx}=\sum\_{i=1}^{n}\left(x\_{i}-\overbar{x}\right)^{2}=1,21$$

$$u\left(x\_{изм}, y\right)=\frac{0,005486}{0,2410}\sqrt{\frac{1}{2}+\frac{1}{15}+\frac{(0,26-0,5)^{2}}{1,21}}=0,018 мг/дм^{3}$$