

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(справочное)

БЮДЖЕТ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую долю охратоксина А в пробе (X , млн⁻¹) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{V_1 \cdot V_3 \cdot C_X}{V_2 \cdot M \cdot \eta} \cdot Q \cdot 10^{-3}, \quad (\text{Б.1})$$

где C_X - массовая концентрация охратоксина А в конечном концентрате пробы по 9.3, нг/см³;

V_1 - объем хлороформа, взятого для экстракции, см³ (30 см³);

V_2 - объем хлороформного экстракта, взятого для дальнейшего анализа по 9.1.1 или 9.2.1, см³ (20 см³);

V_3 - объем конечного концентрата пробы, см³ (0,5 см³);

M - навеска пробы, г;

η - коэффициент извлечения охратоксина А по 8.11;

Q - коэффициент разбавления концентрата пробы по 9.3;

10^{-3} - коэффициент согласования размерности единиц массы.

Расчет расширенной неопределённости измерений проводился в соответствии с [1] по формуле:

$$U_{\text{отн}} = k \cdot u_c^0 \quad (\text{Б.2})$$

где $U_{\text{отн}}$ - относительная расширенная неопределенность, %;

u_c^0 - относительная суммарная стандартная неопределенность, %;

k - коэффициент охвата ($k=2$).

В свою очередь, относительную суммарную стандартную неопределенность измерений (в %) рассчитывали по формуле:

$$u_c^0 = \sqrt{u_{r,\text{отн}}^2 + u_{ГО,\text{отн}}^2 + u_{изм,\text{отн}}^2 + u_{M,\text{отн}}^2 + u_{V1,\text{отн}}^2 + u_{V2,\text{отн}}^2 + u_{V3,\text{отн}}^2 + u_{\eta,\text{отн}}^2 + u_{Q,\text{отн}}^2} \quad (\text{Б.3})$$

где $u_{r,\text{отн}}$ - относительная стандартная неопределенность, обусловленная случайными факторами в условиях повторяемости, %;

$u_{ГО,\text{отн}}$ - относительная стандартная неопределенность массовой концентрации компонентов в градуировочных растворах, %;

- $u_{\text{изм,отн}}$ — относительная стандартная неопределенность измерений массовой концентрации компонента в подготовленной пробе, %;
- $u_{\text{м,отн}}$ — относительная стандартная неопределенность массы пробы, %;
- $u_{\text{V1,отн}}$ — относительная стандартная неопределенность объема хлороформа, взятого для экстракции охратоксина А, %;
- $u_{\text{V2,отн}}$ — относительная стандартная неопределенность объема экстракта, отобранного для анализа, %;
- $u_{\text{V3,отн}}$ — относительная стандартная неопределенность объема концентрата пробы, %;
- $u_{\text{п,отн}}$ — относительная стандартная неопределенность коэффициента извлечения охратоксина А, %;
- $u_{\text{Q,отн}}$ — относительная стандартная неопределенность разбавления пробы при высоком содержании компонентов, %.

Данные для оценивания неопределенности измерений были получены в ходе экспериментальных работ, проведенных в 2006 году и дополненные данными, полученными при доработке методики 2009 году с использованием проб продукции, анализируемых по методике (общее число проб 11). В связи с тем, что охратоксин А в пробах не обнаруживался, в них вносили добавки согласно 12.3.2 методики измерений.

Оценивание относительного стандартного отклонения повторяемости проведено с участием двух исполнителей, при этом было установлено, что значения $S_{r,\text{отн}}$ зависят от диапазона измерений и составляют 11,2 % в диапазоне массовой доли охратоксина А от 0,0025 до 0,05 млн⁻¹ (включительно) и 8,4 % в диапазоне массовой доли охратоксина А свыше 0,05 до 1,0 млн⁻¹ (включительно). Поскольку результат измерений устанавливается как результат единичного измерения, то

$$u_{r,\text{отн}} = S_r \quad (\text{Б.4})$$

Относительную стандартную неопределенность массовой концентрации охратоксина А в градуировочных растворах ($u_{\text{ГО,отн}}$, %) вычисляли с учетом неопределенности аттестованного значения стандартного образца ($u_{\text{СО,отн}}$, %) и неопределенность измерений объемов при помощи мерных колб и пипеток ($u_{\text{Vi,м,отн}}$, %, где i - условный порядковый номер):

$$u_{\text{ГО,отн}} = \sqrt{u_{\text{СО,отн}}^2 + \sum_i u_{\text{Vi,м,отн}}^2}, \quad (\text{Б.5})$$

Относительную стандартную неопределенность аттестованного значения стандартного образца в предположении о нормальном распределении вычисляли по формуле

$$u_{CO,отн} = \frac{\delta_{CO}}{2}, \quad (Б.6)$$

где δ_{CO} — доверительные границы относительной погрешности аттестованного значения для доверительной вероятности $P = 0,95$, %.

Неопределенность, возникающую при измерении объемов при помощи мерных колб и пипеток ($u_{Vi,м,отн}$, %) вычисляли по формуле

$$u_{Vi,м,отн} = \frac{100 \cdot \Delta_{Vi,м}}{V_{i,м} \cdot \sqrt{3}}, \quad (Б.7)$$

где $\Delta_{Vi,м}$ — предел допускаемого отклонения объема мерной колбы (пипетки) от номинального значения, см³.

$V_{i,м}$ — номинального значение объема мерной колбы (пипетки), см³.

Для применяемого стандартного образца $\delta_{CO} = \pm 5$ %, т.е. $u_{CO,отн} = 2,5$ %. С учетом значений $\Delta_{Vi,м}$ для мер вместимости (ГОСТ 1770-74 для мерных колб, ГОСТ 29169-91 для пипеток с одной отметкой и ГОСТ 29227-91 для градуированных пипеток) получаем, что $u_{ГО} = 3,2$ %.

Относительную стандартную неопределенность измерений массовой концентрации компонента в подготовленной пробе ($u_{изм,отн}$, %) оценивали с использованием нормативов контроля стабильности градуировочной характеристики (см. пункт 8.8 методики измерений). Принимая, что отклонения результатов измерений массовой концентрации компонентов в образцах для контроля стабильности градуировочной характеристики соответствуют нормальному распределению, получаем, что

$$u_{изм,отн} = \frac{G}{2} = 6,0\%, \quad (Б.8)$$

где G — норматив контроля стабильности градуировочной характеристики, %.

Относительную стандартную неопределенность массы пробы ($u_{M,отн}$, %) оценивали по формуле:

$$u_{M,отн} = \frac{100 \cdot \Delta_M}{M \cdot \sqrt{3}}, \quad (\text{Б.9})$$

где Δ_M – предел допускаемой погрешности взвешивания, г;

M – масса пробы, г.

Для массы пробы 5,0 г и погрешности взвешивания $\pm 0,02$ г это составит 0,23 %.

Относительную стандартную неопределенность объема хлороформа, взятого для экстракции ($u_{V1,отн}$, %), вычисляли по формуле (Б.7) с учетом значения объема (30 см^3), измеряемого мерным цилиндром 2-го класса точности вместимостью 50 см^3 , для которого согласно ГОСТ 1770-74 Δ_V равно $\pm 1,00 \text{ см}^3$. Таким образом, $u_{V1,отн} = 1,9$ %.

Относительную стандартную неопределенность объема экстракта, отобранного для анализа ($u_{V2,отн}$, %), вычисляли по формуле (Б.7) с учетом значения объема (20 см^3), измеряемого мерным цилиндром 2-го класса точности вместимостью 25 см^3 , для которых согласно ГОСТ 1770-74 Δ_V равно $\pm 0,50 \text{ см}^3$. Таким образом, $u_{V2,отн} = 1,4$ %.

Относительную стандартную неопределенность объема подготовленного концентрата пробы ($u_{V3,отн}$, %) оценивали с учетом метрологических характеристик дозаторов согласно ГОСТ 28311-89:

$$u_{V3,отн} = \sqrt{S_{\text{доз}}^2 + \frac{\delta_{\text{доз}}^2}{3}}, \quad (\text{Б.10})$$

где $S_{\text{доз}}$ – предел допускаемого относительного стандартного отклонения объема дозы, %;

$\delta_{\text{доз}}$ – предел допускаемого относительного отклонения среднего объема дозы от номинального значения, %.

Для объема дозы $0,5 \text{ см}^3$ $S_{\text{доз}} = 1\%$, а $\delta_{\text{доз}} = 1$ %. Таким образом, $u_{V3,отн} = 1,2$ %.

Относительную стандартную неопределенность коэффициента извлечения охратоксина А оценивали как суперпозицию двух составляющих. Одна из них обусловлена случайными эффектами при определении этой величины согласно 8.11 методики измерений. Вторая составляющая учитывает вариации ее значения в зависимости от матрицы пробы:

$$u_{\eta,отн} = \sqrt{S_{\eta,отн}^2 + u_{\eta,b,отн}^2}, \quad (\text{Б.11})$$

где $S_{\eta, \text{отн}}$ - относительное стандартное отклонение коэффициента извлечения охратоксина А, %;

$u_{\eta, b, \text{отн}}$ - относительная стандартная неопределенность, обусловленная вариацией коэффициента извлечения охратоксина А на множестве матриц пробы, %.

Первое слагаемое под знаком корня в формуле (Б.11) оценивали, исходя из значения допускаемого расхождения результатов двух параллельных определений коэффициента извлечения охратоксина А (см.8.11 методики измерений):

$$u_{\eta, \text{отн}} = \frac{G_{\eta}}{2,8} = 3,6\%, \quad (\text{Б.12})$$

где G_{η} - допускаемого расхождения результатов трех параллельных определений коэффициента извлечения, % (10 %);

2,8 - статистический коэффициент.

Второе слагаемое под знаком корня в формуле (Б.11) оценивали, исходя величины экспериментально найденных значений коэффициента извлечения для проб с различными матрицами:

$$u_{\eta, b, \text{отн}} = \frac{\eta_{\max} - \eta_{\min}}{\bar{\eta} \cdot \sqrt{12}}, \quad (\text{Б.13})$$

где $\eta_{\max}$ и $\eta_{\min}$ - максимальное и минимальное значения коэффициента извлечения охратоксина А из проб, %;

$\bar{\eta}$ - среднее арифметическое значение коэффициента извлечения из проб, %.

Следует отметить, что при таком способе учета значение составляющей может оказаться завышенным, поскольку оно связано с крайними значениями. Установлено, что значения $u_{\eta, b, \text{отн}}$ зависят от диапазона измерений и составляют 8,8 % в диапазоне массовой доли охратоксина А от 0,0025 до 0,05 млн⁻¹ (включительно) и 4,6 % диапазоне массовой доли охратоксина А свыше 0,05 до 1,0 млн⁻¹ (включительно).

Для оценки неопределенности дополнительного разбавления концентрата ($u_{Q, \text{отн}}$, %) было принято экспертное значение, равное 3,0 %, поскольку при общем объеме концентрата 0,5 см³ при разбавлении возможно использование только дозаторов как для отбора аликвоты концентрата, так и подвижной фазы. При этом при отборе 0,1 см³ относительная стандартная неопределенность дозирования согласно формуле (Б.10) составляет 2,2 %, что вносит основной

вклад в суммарное значение относительной стандартной неопределенности. Пользователю методики следует самостоятельно оценить значение, получающееся для выбранной им схемы разбавления и удостовериться в том, что полученное им значение не превышает 3,0 %.

Бюджет неопределенности измерений приведен в таблице Б.1.

Таблица Б.1– Бюджет неопределенность измерений

Источник неопределенности	Оценка типа	Относительная стандартная неопределенность, %	
		1	2
Прецизионность измерений в условиях повторяемости при проведении двух параллельных определений u_r	A	11,2	8,4
Приготовление градуировочных растворов $u_{ГО,отн}$	B	3,2	
Измерение массовой концентрации компонента в подготовленной пробе с использованием градуировочной характеристики $u_{изм,отн}$	B	6,0	
Масса пробы $u_{М,отн}$	B	0,23	
Объем хлороформа, взятый для экстракции $u_{V1,отн}$	B	1,9	
Объем экстракта, отобранный для анализа $u_{V2,отн}$	B	1,4	
Объем концентрата пробы $u_{V3,отн}$	B	1,2	
Коэффициент извлечения охратоксина А $u_{\eta,отн}$		9,5	5,8
в том числе вариативность	B	3,6	3,6
влияние матрицы пробы	A	8,8	4,6
Разбавление концентрата пробы при высоком содержании охратоксина А $u_{Q,отн}$	B	3,0	
Относительная суммарная стандартная неопределенность		16,7	12,9
Относительная расширенная неопределенность при коэффициенте охвата $k = 2$, %		33,4	25,9
Относительная расширенная неопределенность при коэффициенте охвата $k = 2$ (округлено), %		34	26
<i>П р и м е ч а н и е – Графа «1» относится к диапазону измерений от 0,0025 до 0,05 мгн⁻¹ (включит.), графа «2» - к диапазону свыше 0,05 до 1,0 мгн⁻¹ (включит.).</i>			