

**РОЗРАХУНОК НЕВИЗНАЧЕНОСТІ МАТРИЧНИХ ВПЛИВІВ
ПРИ ЕЛЕКТРОТЕРМІЧНОМУ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНОМУ ВИМІРЮВАННІ
КОНЦЕНТРАЦІЙ РЬ У СЕЧІ ТА КРОВІ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ
«ГРАФІТОВОЇ ВТУЛКИ-ФІЛЬТРА»**

О.М. Захарія¹, А.А. Поліщук², Р.М. Колпак², О.В. Коротков², О.М. Чеботарьов¹

¹Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова, м. Одеса, вул. Дворянська 2

²ООО «Інфокс» філія «Інфоксводоканал», м. Одеса, вул. Басейна, 5

При оцінюванні сумарної невизначеності атомно-абсорбційних вимірювань необхідно враховувати невизначеність, обумовлену матричними впливами та обмеженою стабільністю роботи спектрофотометра. Показано, що матричні впливи значно збільшують сумарну невизначеність і тому мають враховуватись, а вплив обмеженої стабільності роботи спектрофотометра та дозування є незначним.

Для забезпечення якості вимірювань існують законодавчо закріплені вимоги, що включають в себе в тому числі і оцінку невизначеності. Особливо важливим питання якості вимірювань є в клінічних дослідженнях, в яких приймаються важливі рішення, що стосуються здоров'я людини. Загальний алгоритм знаходження невизначеності описується в керівному документі [1]. Даний документ вимагає від аналітика врахування всіх можливих джерел невизначеності, але приймання до уваги лише основних з них, з тим щоб достатньо повно оцінити невизначеність без надлишкових втрат часу. Але для віднесення джерел до основних недостатньо лише суб'єктивної думки аналітика

Атомно-абсорбційна спектроскопія широко використовується для визначення важких металів, в тому числі і Pb. Але при аналізі складних об'єктів часто виникають матричні впливи, які потрібно мінімізувати та приймати до уваги. Одним з засобів зменшення матричних впливів є «графітова втулка фільтр» [2], якоможе бути ефективно використана при аналізі крові та сечі. Тим не менш, залишається необхідність оцінки величини впливу матричних завад на загальну невизначеність.

Для врахування невизначеності, обумовленої дозуванням та можливою нестабільністю роботи спектрофотометру було використано документацію виробника [3]. Згідно цього для використовуваного дозатору ПДП 5М-1 допускається середньоквадратичне відхилення від номінальної дози, яке складає 2% відносних. Для дози 20 мкл довірчий інтервал становить $20 \pm 0,4$ мкл. Відносна стандартна невизначеність складатиме $0,4/20 = 0,02$ мкл.

Для врахування невизначеності обумовленої вимірюванням абсорбційності потрібно врахувати невизначеність вимірювань світлового потоку та невизначеність стабільності роботи атомізатору. Згідно з протоколом перевірки фотоелектричного помножувача по каналу вимірювання оптичної густини при використанні стандартного світлофільтру на 0,2Б фактичне значення стандартного відхилення вимірювань світлового потоку становить 0,005 і використовується далі безпосередньо як значення невизначеності вимірювань світлового потоку. Середньоквадратичне відхилення вимірювання стабільності роботи атомізатору складає $0,60 \text{ мкг/дм}^{-3}$ при вимірювання концентрації 20 мкг/дм^{-3} . Для перерахування у відносну стандартну невизначеність: $0,60/20 = 0,03 \text{ мкг/л}$. Сумарна невизначеність вимірювання абсорбційності таким чином складатиме 0,03 мкг/л.

За відомою процедурою [1] було вираховано невизначеність градування та розбавлення для оцінки їх вкладу в сумарну невизначеність (таблиця 1).

Таблиця 1

Вклади в невизначеність та їх значення

Фактор	Вклади у невизначеність	Значення		Відносна невизначеність
$f_{\text{розб}}$	Невизначеність об'ємів при розбавленні проби,	піпетка	5 мл	0,07
		колба	100 мл	
		температура	$\pm 5^{\circ}\text{C}$	
	Невизначеність об'ємів при розбавленні стандартних розчинів,	піпетка	10 мл	0,13
		колба	100 мл	
		температура	$\pm 5^{\circ}\text{C}$	
$f_{\text{пр}}$	Невизначеність вимірювань абсорбційності	світловий потік	0,2 Б	0,03
		стабільність ЕТА	20 мкг/л	
	Невизначеність дозування у піч, (мкл)	20		0,02
$f_{\text{град}}$	Невизначеність градуювання, мкг/дм ⁻³	Pb в крові	4,82	0,30
		Pb в сечі	8,21	0,36

При аналізі складних об'єктів зі значними матричними впливами необхідно використовувати усі можливості для їх зменшення. Найчастіше для цього використовують складні процедури пробопідготовки. Їх недоліком є значна витрата реактивів та ризик забруднення. Крім того, за рахунок збільшення кількості стадій може неконтрольовано збільшуватись невизначеність. В даному випадку для зменшення матричних впливів використовували «графітову втулку-фільтр».

Для врахування невизначеності матричних впливів вивчали вплив основних макрокомпонентів сечі та крові – альбуміну, сечовини та хлоридів на абсорбційність атомів плумбуму. Кожен розчин аналізувався 5 разів. Випаровування велось в присутності модифікатора матриці (нітрату паладію) як зі стінки печі, так і з поверхні «графітової втулки-фільтру». При цьому, відхилення значення абсорбційності розчину макрокомпоненту з добавкою Pb від значення абсорбційності стандартного розчину Pb без домішок аналізували з урахуванням загальнозваженого стандартного відхилення s_c (1) за допомогою t-критерію Стюдента за формулою (2),

$$s_c = \sqrt{\frac{s_1^2 \cdot (n_1 - 1) + s_2^2 \cdot (n_2 - 1)}{2n - 2}} \quad (1)$$

$$t = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{s_c \cdot \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad (2)$$

Якщо значення t-критерію перевищувало 2,3 (для 8 степенів свободи) відхилення вважалось значним. Отримане загальнозважене стандартне відхилення далі використовувалось в якості невизначеності приписуємої даному результату.

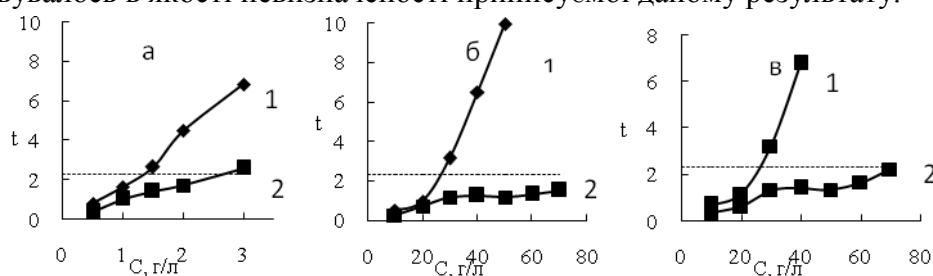


Рис. Залежність t-критерію від концентрації (C, г/л), хлоридів (а), сечовини (б) та альбуміну (в) при випаровуванні зі стінки печі (1) та «графітової втулки-фільтру» (2).

На рисунку штриховою лінією позначено критичний рівень t -критерію ($t \geq 2,3$). Як видно, при випаровуванні зі стінки печі зміщення є значним починаючи з концентрацій 1 г/дм для хлоридів та 20 г/л сечовини та альбуміну. Це пов'язано зі значними матричними впливами, викликаними втратами свинцю на стадіях атомізації та озолення. Таким чином звичайна електротермічна трубчатая піч не може бути застосована для прямого аналізу сечі та крові. При використанні «графітової втулки-фільтра» не спостерігається значного зміщення ($t \leq 2,3$), за рахунок усунення або значного зменшення матричних впливів. Це дозволяє проводити прямий аналіз сечі та крові без попередньої пробопідготовки. Але навіть при зменшенні матричних впливів вони можуть бути джерелом невизначеності. Для її оцінки було використано середньозважене квадратичне відхилення між результатами отриманими методом добавок та методом градуювального графіку (табл.2). Тоді за формулами (1) та (2) при визначенні Pb в крові $s_c=1,7$ та $t=0,54$, а в сечі $s_c=1,15$ та $t=0,56$. Таким чином, вирахуване середньозважене квадратичне відхилення s_c можна використовувати безпосередньо як невизначеність, викликану матричними впливами. Так як $t \leq 2,3$ дане зміщення можна вважати незначним.

Таблиця 2

Порівняння результатів визначення Pb в крові та сечі за методом добавок та за допомогою градуювального графіку

Метод	Значення, мкг/100 г		Середньоквадратичне відхилення
Стандартних добавок	сеча	8,21	1,6
	кров	4,82	1,1
Градуювального графіку	сеча	7,64	1,7
	кров	4,41	1,2

Для вирахування сумарної невизначеності просумували основні джерела невизначеності та помножили на коефіцієнт охопту $k=2$.

Висновки: прямий електротермічний атомно-абсорбційний аналіз таких складних об'єктів як кров та сеча при використанні звичайної печі неможливий і вимагає застосування попередньої пробопідготовки. За допомогою атомізатору «графітова втулка-фільтр» зменшено матричні впливи, що дозволило провести їх прямий аналіз. Концентрація свинцю у зразку сечі складає $8,21 \pm 3,4$ мкг/100г, в зразку крові $4,82 \pm 2,4$ мкг/100г. Показано, при аналізі складних об'єктів невизначеність викликана матричними впливами може бути дуже значною. Невизначеність, викликана можливою нестабільністю роботи приладу є незначною і може не прийматись до уваги.

Список літератури

1. Руководство Еврахим / Ситак. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях, 2-е изд., 2000. Пер. с англ. – С.-Петербург: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002, - 149 с.
2. А.Н. Захария, Р.Н. Колпак, А.А. Полищук, А.Н. Чеботарев, Прямое электротермическое атомно-абсорбционное определение свинца (Pb) и кадмия (Cd) в природных водах с помощью графитовой «втулки-фильтра». Методи та об'єкти хімічного аналізу, 2011, т. 6, № 2, с. 124-131.
3. Сатурн ЗП-1. Методические указания. Методика поверки МИ 920-85.