



Niepewność pomiaru na przykładzie analizy ilościowej siarczanu amfetaminy metodą chromatografii gazowej

Wstęp

Przedmiotem artykułu jest przedstawienie procesu szacowania niepewności pomiaru na przykładzie oznaczania ilościowego siarczanu amfetaminy metodą chromatografii gazowej. W 248 numerze „Problemów Kryminalistyki” zostało omówione szacowanie niepewności wyniku na przykładzie oznaczania pierwiastków techniką ICP-OES [1]. Szacowanie niepewności pomiaru jest analogiczne we wszystkich technikach analitycznych, tak więc oba artykuły mogą stać się pomocne szerokiej grupie analityków.

Niepewność pomiaru jest składową niepewności wszystkich pojedynczych etapów postępowania analitycznego. Należy zatem określić źródła oraz typy niepewności dla poszczególnych procesów jednostkowych procedury analitycznej [2].

Dokumentem, w którym zamieszczono wskazówki oraz zalecenia, a także opisującym sposób postępowania przy wyznaczaniu niepewności pomiarów i wyników badań jest publikacja EA-04/16 rev00, December 2005, opracowana przez grupę ekspertów EA (*European co-operation for Accreditation*), która w 2007 roku została wydana również w polskim tłumaczeniu przez Polskie Centrum Akredytacji pod tytułem „Wytyczne EA dotyczące wyrażania niepewności w badaniach ilościowych” [3]. Polskie Centrum Akredytacji wymaga od laboratoriów przestrzegania cech spójności. Jedną z tych cech jest niepewność pomiaru.

W związku z uzyskaniem przez Centralne Laboratorium Kryminalistyczne Komendy Głównej Policji Certyfikatu Akredytacji Laboratorium Badawczego nr AB 596 wydanego przez Polskie Centrum Akredytacji zgodnie z wymaganiami normy PN-EN ISO/IEC 17025:2005 oraz wykonywaniem według opracowanych procedur badań ilościowych, przeprowadzono szacowanie niepewności pomiaru dla procedury „Analiza ilościowa siarczanu amfetaminy metodą chromatografii gazowej”.

Podstawy teoretyczne

Wynik pomiaru jest tylko przybliżeniem wartości prawdziwej, będzie on dopiero wtedy kompletny, gdy poda się go wraz z wartością jego niepewności (para-

metr związany z wynikiem pomiaru, który charakteryzuje rozrzut wartości przypisanych analitowi) [4]. Wartość liczbową niepewności może być wyznaczona metodą:

- typu A, która oparta jest na pomiarach statystycznych (z zastosowaniem odchylenia standardowego serii pomiarów),
- typu B, która wykorzystuje inne metody niż statystyczne:
 - wcześniejsze doświadczenia;
 - dostarczone przez producenta specyfikacje wykorzystywanych instrumentów, stosowanych odczynników;
 - wyniki zaczerpnięte z wcześniejszych raportów, na przykład dotyczących kalibracji;
 - niepewność obliczoną na podstawie wyników badań dla materiału odniesienia.

Proces szacowania niepewności pomiaru

Sposób postępowania przy wyznaczaniu niepewności można podzielić na cztery etapy (ryc. 1) [2].

Etap 1 – określenie oznaczanego składnika

Początkowym etapem jest jasne zdefiniowanie interesującej w danym pomiarze wielkości wraz z jej jednostką oraz pełny opis procedury analitycznej. Należy opracować model matematyczny służący do obliczenia wyniku analizy na podstawie mierzonych parametrów. Model matematyczny wiąże wynik analizy z wartościami pomiarowymi.

Zależność ta ma postać [1]:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (1)$$

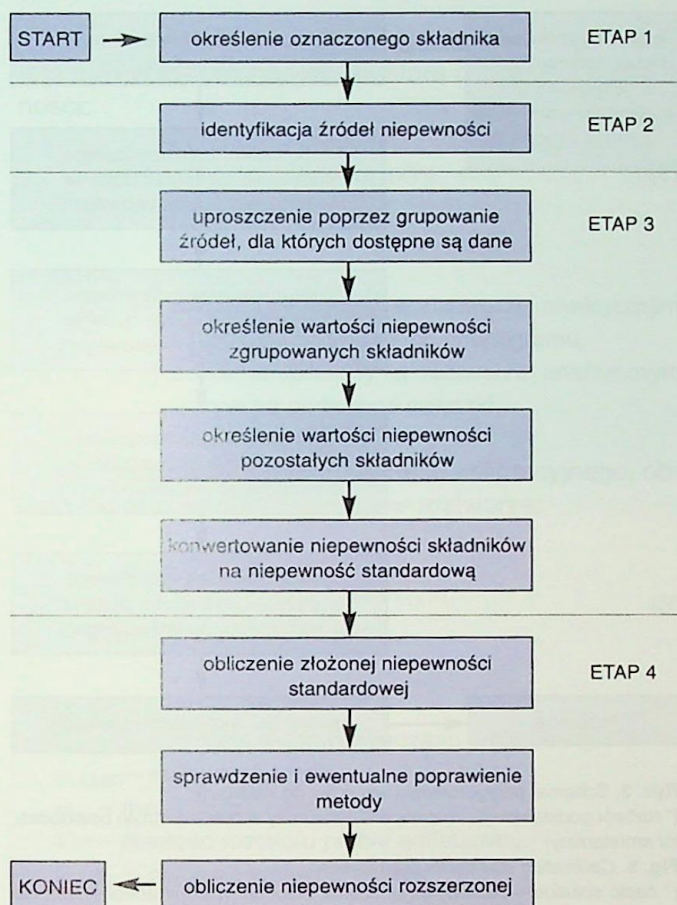
gdzie:

y – wartość wyniku,

$x_1, x_2, \dots, x_n$ – wartości pomiarów.

Etap 2 – identyfikacja źródeł niepewności

Na tym etapie należy określić możliwe źródła niepewności, mogące mieć wpływ na wynik analizy. W celu przedstawienia graficznego wpływu różnych czynników oraz ich wzajemnych powiązań wykorzystuje się



Ryc. 1. Etapy procesu szacowania niepewności pomiaru [2]
 Fig. 1. Stages of measurement uncertainty estimation [2]
 źródło (ryc. 1–4): autor

diagram Ishikawy, zwany również diagramem rybiej ości.

Etap 3 – grupowanie składników niepewności oraz szacowanie ich wartości

W trzecim etapie należy nadać wartość wszystkim możliwym parametrom zdefiniowanym w etapie 2, mogącym mieć wpływ na wynik analizy wraz z określeniem dla każdego z nich wielkości standardowej niepewności.

Etap 4 – obliczanie niepewności złożonej i rozszerzonej

W etapie czwartym należy zsumować poszczególne składowe, stosując prawo propagacji błędów statystycznego do wielkości zwanej złożoną niepewnością pomiarową. Wartość niepewności rozszerzonej oblicza się na podstawie założonego szacowanego prawdopodobieństwa oraz współczynnika k , który przyjmuje wartości od 2 do 3 w zależności od poziomu prawdopodobieństwa w zakresie 95–99%.

Etapy procesu szacowania niepewności wyniku na przykładzie oznaczania ilościowego siarczanu amfetaminy metodą chromatografii gazowej

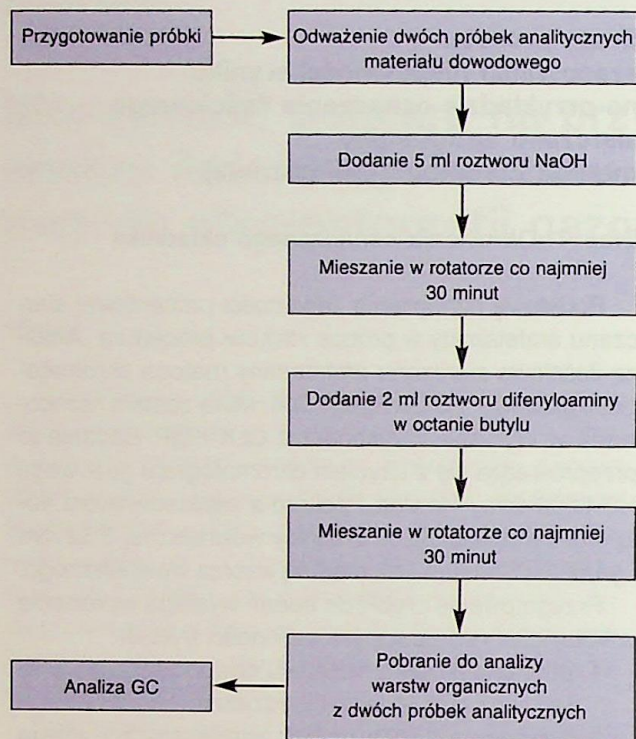
Etap 1: Określenie oznaczanego składnika

Podstawę oznaczania zawartości procentowej siarczanu amfetaminy w próbce stanowi procedura „Analiza ilościowa siarczanu amfetaminy metodą chromatografii gazowej” HJ-23/Pb-IV/1/04, która została opracowana w Wydziale Fizykochemii CLK KGP. Badanie to przeprowadza się z użyciem chromatografu gazowego HP-6890 firmy Hewlett Packard z zastosowaniem kolumny o długości 25 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm i grubości filmu 0,5 μm , metodą wzorca wewnętrznego.

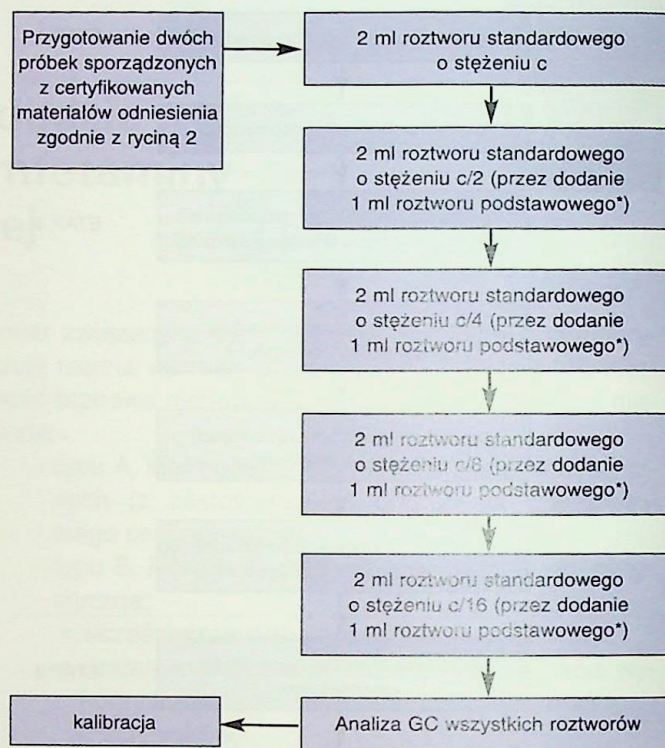
Przygotowanie próbki do badań wymaga wykonania w kolejności następujących czynności (ryc. 2):

1. pobranie próbki z materiału dowodowego do analizy oraz utarcie jej w moździerz;
2. odważenie dwóch próbek analitycznych o masie po 11 mg $\pm$ 1 mg każda, bezpośrednio do probówek;
3. dodanie po 5 ml wodnego roztworu 0,1-molowego NaOH do każdej próbki analitycznej, mieszanie w rotatorze przez co najmniej 30 minut;
4. dodanie po 2 ml roztworu zawierającego wzorec wewnętrzny (difenylamina w octanie butylu o stężeniu 1,5 mg/ml) do każdej próbki analitycznej, mieszanie w rotatorze przez co najmniej 30 minut;
5. pobranie górnej warstwy organicznej z każdej próbki analitycznej do oznakowanych naczynek szklanych przeznaczonych do pracy z automatycznym podajnikiem próbek.

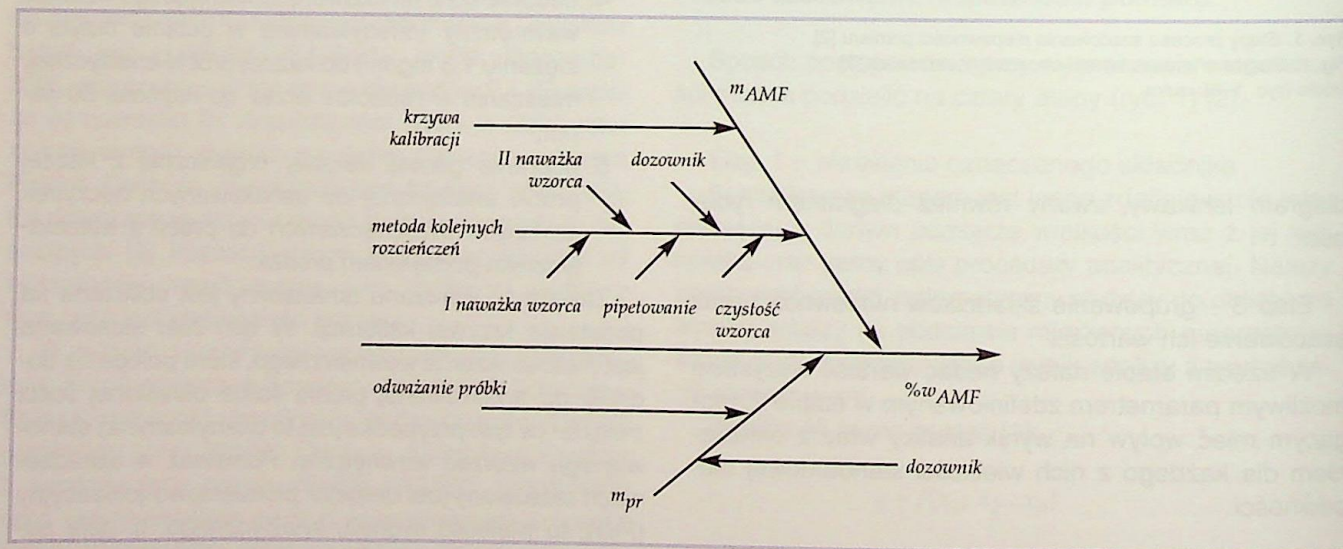
Zawartość siarczanu amfetaminy jest obliczana na podstawie krzywej kalibracji. W tym celu stosowana jest metoda wzorca wewnętrznego, która polega na dodaniu do analizowanej próbki ściśle określonej ilości związku (w tym przypadku jest to difenylamina) stanowiącego wzorec wewnętrzny. Ponieważ w oznaczeniach stosowany jest detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID), to wielkość sygnału analitycznego, tj. pole powierzchni pod pikiem lub jego wysokość, jest proporcjonalna do stężenia amfetaminy w próbce. Ze względu na fakt, że chromatografia gazowa nie jest metodą absolutną, to aby wyznaczyć stężenie amfetaminy w badanej próbce, należy wykonać kalibrację, stosując określoną ilość próbek kontrolnych (roztworów wzorcowych), sporządzonych z certyfikowanych materiałów odniesienia (ryc. 3). Procedura analizy próbek kontrolnych jest analogiczna do analizy próbek poddawanych badaniom.



Ryc. 2. Schemat przygotowania próbki do badań
Fig. 2. Sample preparation



Ryc. 3. Schemat przygotowania wzorców do kalibracji
(* roztwór podstawowy – roztwór difenylaminy w octanie butylu bez dodatku amfetaminy)
Fig. 3. Calibration standards preparation
(* basic solution – diphenylamine solution in butyl acetate with no amphetamine added)



gdzie:

$\%w_{AMF}$ – procent wagowy siarczanu amfetaminy,

m_{AMF} – zawartość procentowa amfetaminy wzorcowej,

m_{pr} – zawartość procentowa próbki siarczanu amfetaminy.

Ryc. 4. Diagram Ishikawy przedstawiający wpływ niepewności poszczególnych parametrów procesu analitycznego na wartość złożonej niepewności wyniku oznaczenia procentu wagowego siarczanu amfetaminy w próbkach substancji
Fig. 4. Ishikawa diagram presenting influence of uncertainty of individual parameters of analytical process on value of complex uncertainty of final result of amphetamine sulphate weight percentage determination in examined samples

Wynikiem jest zawartość procentowa siarczany amfetaminy w próbce narkotyku, którą oblicza się z zależności:

$$\%w_{AMF} = \frac{C_{AMF}}{C_{pr}} \times 100\% \quad (2)$$

gdzie:

C_{AMF} – stężenie amfetaminy w roztworze analitycznym obliczone na podstawie chromatogramu,

C_{pr} – stężenie amfetaminy w roztworze analitycznym obliczone na podstawie naważki.

Korzystając z równania wykresu kalibracyjnego, oblicza się stężenie amfetaminy w roztworze:

$$\%w_{AMF} = \frac{m_{AMF} V_{pr}}{m_{pr} V_{AMF}} \times 100\% \quad (3)$$

gdzie:

$\%w_{AMF}$ – procent wagowy siarczany amfetaminy,

m_{AMF} – masa amfetaminy,

m_{pr} – masa próbki narkotyku,

V_{pr} – objętość roztworu próbki amfetaminy,

V_{AMF} – objętość roztworu wzorca.

Etap 2: Identyfikacja źródeł niepewności

Wpływ poszczególnych parametrów na wartość niepewności zawartości procentowej siarczany amfetaminy przedstawiono, stosując diagram Ishikawy (ryc. 4).

Na niepewność metody analizy ilościowej siarczany amfetaminy metodą chromatografii gazowej wpływają następujące czynniki:

- niepewność wynikająca z procesu określenia zawartości procentowej siarczany amfetaminy w badanej próbce:
 - niepewność wyznaczania masy próbki,
 - niepewność dozownika zawierającego roztwór ze standardem wewnętrznym (difenylaminą);
- niepewność wynikająca z etapu kalibracji:
 - niepewność przeprowadzenia kalibracji i zastosowania metody regresji liniowej,
 - niepewność certyfikowanego materiału odniesienia,
 - niepewność metody kolejnych rozcieńczeń.

Etap 3: Grupowanie składników niepewności metody oraz szacowanie ich wartości

Wyznaczenie względnej standardowej niepewności określenia zawartości procentowej siarczany amfetaminy w badanej próbce

Wartość tego parametru zależy od parametrów stosowanej wagi analitycznej oraz od dozownika zawierającego roztwór ze standardem wewnętrznym (difenylaminą). W związku z tym należy wyznaczyć wartość względnej niepewności określenia masy próbki amfetaminy oraz względnej niepewności dozownika.

WYZNACZENIE WZGLĘDNEJ NIEPEWNOŚCI OKREŚLENIA MASY PRÓBKII AMFETAMINY

Próbkę certyfikowanego materiału odniesienia odważono na wadze analitycznej Mettler Toledo XP105DR ($d = 0,1$ mg), posiadającej świadectwo wzorcowania.

Do wyznaczenia względnej niepewności masy próbki amfetaminy wykorzystano wzór:

$$U_{r(wagi)}^2 = \left[\frac{\sqrt{S_{wag}^2 + A_{wag}^2}}{m_{pr}} \right]^2 = 1,03 \times 10^{-6} \quad (4)$$

gdzie:

$U_{r(wagi)}^2$ – względna standardowa niepewność określenia masy próbki,

S_{wag} – odchylenie standardowe dla stosowanej wagi,

A_{wag} – dokładność wagi,

m_{pr} – masa próbki.

Korzystając z powyższego równania, otrzymano wartość $1,03 \times 10^{-6}$.

WYZNACZENIE WZGLĘDNEJ NIEPEWNOŚCI DOZOWNIKA

W celu wyznaczenia wartości tego parametru obliczono niepewność dozownika, wykorzystując następującą zależność:

$$U_{r(doz)}^2 = \frac{RSD^2}{n} + U_{r(wagi)}^2 = 5,71 \times 10^{-7} \quad (5)$$

gdzie:

$U_{r(doz)}^2$ – względna standardowa niepewność dozownika zawierającego roztwór ze standardem wewnętrznym (difenylaminą),

RSD – względne odchylenie standardowe pomiaru 2 ml wzorca wewnętrznego określone na podstawie pomiaru masy,

n – liczba pomiarów.

Korzystając z powyższego równania, otrzymano wartość $5,71 \times 10^{-7}$.

Względna standardowa niepewność określenia stężenia siarczanu amfetaminy w badanej próbce to suma względnej standardowej niepewności określenia masy próbki oraz względnej standardowej niepewności (dozownika) wyznaczenia masy roztworu wzorca wewnętrznego.

$$U_{mpr}^2 = U_{r(wagi)}^2 + U_{r(doz)}^2 = 1,03 \times 10^{-6} + 5,71 \times 10^{-7} = 1,6 \times 10^{-6} \quad (6)$$

gdzie:

- U_{mpr}^2 – względna standardowa niepewność określenia zawartości procentowej siarczanu amfetaminy w badanej próbce,
 $U_{r(wagi)}^2$ – względna standardowa niepewność określenia masy próbki,
 $U_{r(doz)}^2$ – względna standardowa niepewność dozownika zawierającego roztwór ze standardem wewnętrznym (difeniloaminą).

Korzystając z powyższego równania, otrzymano wartość $1,6 \times 10^{-6}$.

Wyznaczenie względnej standardowej niepewności etapu kalibracji

Na wartość tego parametru składa się suma niepewności przeprowadzenia kalibracji i zastosowania metody regresji liniowej oraz względnej niepewności metody kolejnych rozcieńczeń (sposobu przygotowywania próbek wzorcowych).

$$U_{m_{AMF}}^2 = U_{kal}^2 + U_{mkr}^2 \quad (7)$$

gdzie:

- $U_{m_{AMF}}^2$ – względna niepewność etapu kalibracji,
 U_{kal}^2 – względna niepewność przeprowadzenia kalibracji i zastosowania metody regresji liniowej,
 U_{mkr}^2 – względna niepewność metody kolejnych rozcieńczeń.

WYZNACZENIE WZGLĘDNEJ NIEPEWNOŚCI PRZEPROWADZENIA KALIBRACJI I ZASTOSOWANIA METODY REGRESJI LINIOWEJ

Niepewność standardową związaną z niepewnością przeprowadzenia kalibracji i zastosowania metody regresji liniowej obliczono z poniższego wzoru:

$$U_{(m,R)} = \frac{S_{mR}}{a} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(m_{pr} - m_{\alpha})^2}{Q_{mR}}} \quad (8)$$

gdzie:

- S_{mR} – reszkowe odchylenie standardowe,
 a – nachylenie krzywej,
 p – liczba pomiarów dla próbki siarczanu amfetaminy,
 n – liczba punktów kalibracyjnych,
 m_{pr} – naważka dla równoległych pomiarów jednego stężenia,
 m_{α} – średnia masa naważek,
 Q_{mR} – wartość opisana wzorem: $\sum_{i=1}^n (m_i - m_{\alpha})^2$.

Tabela 1

Wartości parametrów regresyjnych
 Values of regression parameters

Parametry	Wartość
a (nachylenie krzywej)	0,1515
b (punkt przecięcia krzywej z osią x)	0,0066
n	36
p	3
S_{mR}	0,0058
Q_{mR}	506,858
m_{pr}	11,48 mg
m_{α}	3,631 mg
$U_{(m_i, R_i)}$	0,03 mg
U_{rkal}	0,0023
U_{rkal}^2	5,33E-06

źródło (tab. 1–3): opracowanie własne

Wartość względnej niepewności przeprowadzenia kalibracji i zastosowania metody regresji liniowej wynosi $5,33 \times 10^{-6}$.

WYZNACZENIE WZGLĘDNEJ NIEPEWNOŚCI METODY KOLEJNYCH ROZCIEŃCZEŃ

W celu wykonania rozcieńczeń przygotowano dwie naważki wzorca o masach: $m_A = 11,6$ mg i $m_B = 10,6$ mg i każdą z nich rozcieńczano o połowę. Na wartość względnej niepewności metody kolejnych rozcieńczeń składa się suma niepewności czystości wzorca, pipetowania i odważania wzorców:

$$U_{mkr}^2 = 2U_{r(doz)}^2 + U_{r(odwzA)}^2 + U_{r(odwzB)}^2 + 2U_{r(czwz)}^2 + 18U_{rp}^2 \quad (9)$$

gdzie:

- U_{mkr}^2 – względna standardowa niepewność metody kolejnych rozcieńczeń,

- U_{dow}^2 – względna standardowa niepewność dozownika zawierającego roztwór ze standardem wewnętrznym (difeniloaminą),
 U_{odwzA}^2 – względna niepewność odważania pierwszej naważki,
 U_{odwzB}^2 – względna niepewność odważania drugiej naważki,
 U_{czwz}^2 – względna niepewność czystości wzorca,
 U_{rp}^2 – względna niepewność zastosowanej pipety.

WYZNACZENIE WZGLĘDNEJ NIEPEWNOŚCI ODWAŻENIA PIERWSZEJ NAWAŻKI WZORCA

Wartość tego parametru zależy od parametrów stosowanej wagi analitycznej oraz masy pierwszej naważki:

$$U_{r(wagi)}^2 = \left[\frac{\sqrt{S_{wag}^2 + A_{wag}^2}}{m_{pr}} \right]^2 = 1,21 \times 10^{-6} \quad (10)$$

gdzie:

- $U_{r(wagi)}^2$ – względna standardowa niepewność określenia masy,
 S_{wag} – odchylenie standardowe dla stosowanej wagi,
 A_{wag} – dokładność wagi,
 m_{pr} – masa próbki [mg].

Korzystając z powyższego równania, otrzymano wartość $1,21 \times 10^{-6}$.

WYZNACZENIE WZGLĘDNEJ NIEPEWNOŚCI ODWAŻENIA DRUGIEJ NAWAŻKI WZORCA

Wartość tego parametru zależy od parametrów stosowanej wagi analitycznej oraz masy drugiej naważki:

$$U_{r(wagi)}^2 = \left[\frac{\sqrt{S_{wag}^2 + A_{wag}^2}}{m_{pr}} \right]^2 = 1,01 \times 10^{-6} \quad (11)$$

gdzie:

- $U_{r(wagi)}^2$ – względna standardowa niepewność określenia masy,
 S_{wag} – odchylenie standardowe dla stosowanej wagi,
 A_{wag} – dokładność wagi,
 m_{pr} – masa próbki.

Korzystając z powyższego równania, otrzymano wartość $1,01 \times 10^{-6}$.

WYZNACZENIE WZGLĘDNEJ NIEPEWNOŚCI CZYSTOŚCI WZORCA

Czystość materiału odniesienia siarczanu amfetaminy podana przez producenta wynosi $99,7 \pm 1,5\%$. Do obliczeń przyjęto rozkład prostokątny:

$$U_{rczwz}^2 = \left(\frac{\frac{u}{\sqrt{3}}}{P} \right)^2 = 7,55 \times 10^{-5} \quad (12)$$

gdzie:

- U – niepewność określenia czystości stosowanego wzorca (podana przez producenta wzorca),
 P – czystość stosowanego wzorca (podana przez producenta).

Korzystając z powyższego równania, otrzymano wartość $7,55 \times 10^{-5}$.

WYZNACZENIE WZGLĘDNEJ NIEPEWNOŚCI PIPETOWANIA

Pomiar wykonano dla 10 powtórzeń w temperaturze 25°C , uwzględniając poprawkę temperaturową dla wody $Z = 1,0036$.

$$U_{rp}^2 = \frac{RSD^2}{n} + U_{r(wagi)}^2 = 2,25 \times 10^{-7} \quad (13)$$

gdzie:

- U_{rp}^2 – względna niepewność zastosowanej pipety,
 RSD – względne odchylenie standardowe określone na podstawie pomiaru masy,
 n – liczba pomiarów,
 $U_{r(wagi)}^2$ – względna standardowa niepewność określenia masy.

Korzystając z powyższego równania, otrzymano wartość $2,25 \times 10^{-7}$.

Podstawiając uzyskane wartości z równań (5), (10), (11), (12), (13) do wzoru (9), otrzymuje się:

$$U_{mkr}^2 = 2 \times 5,71 \times 10^{-7} + 1,21 \times 10^{-6} + 1,01 \times 10^{-6} + 2 \times 7,55 \times 10^{-5} + 18 \times 2,25 \times 10^{-7} = 1,59 \times 10^{-4}$$

Podstawiając uzyskaną wartość względnej standardowej niepewności metody kolejnych rozcieńczeń wynoszącą $1,59 \times 10^{-4}$ oraz uzyskaną wcześniej wartość względnej standardowej niepewności etapu kalibracji wynoszącą $5,33 \times 10^{-6}$ do wzoru (7), otrzymuje się wartość względnej standardowej niepewności etapu kalibracji:

$$U_{m_{AMF}}^2 = 5,33 \times 10^{-6} + 1,59 \times 10^{-4} = 1,64 \times 10^{-4}$$

Czyli wartość względnej standardowej niepewności określania zawartości procentowej siarczany amfetaminy w próbce wynosi:

$$U_{(mp)}^2 + U_{m_{AMF}}^2 = 1,60 \times 10^{-6} + 1,64 \times 10^{-4} = 1,66 \times 10^{-4} \quad (14)$$

gdzie:

U_{mp}^2 – względna standardowa niepewność określenia zawartości procentowej siarczany amfetaminy w badanej próbce wynosi $1,6 \times 10^{-6}$

$U_{m_{AMF}}^2$ – względna niepewność etapu kalibracji wynosi $1,64 \times 10^{-4}$.

Procentowy udział względnych standardowych niepewności składowych został przedstawiony w poniższej tabeli:

Tabela 2

Udział procentowy względnych standardowych niepewności składowych w budżecie niepewności
Percentages of component relative standard uncertainties in uncertainty budget

Względna standardowa niepewność	Wartość	Udział [%]
$U_{(mp)}^2$	$1,6 \times 10^{-6}$	1
U_{kal}^2	$5,33 \times 10^{-6}$	3
U_{mkr}^2	$1,59 \times 10^{-4}$	96
suma	$1,66 \times 10^{-4}$	100

gdzie:

$U_{(mp)}^2$ – względna standardowa niepewność określenia zawartości procentowej siarczany amfetaminy w badanej próbce,

U_{kal}^2 – względna niepewność przeprowadzenia kalibracji i zastosowania metody regresji liniowej,

U_{mkr}^2 – względna standardowa niepewność metody kolejnych rozcieńczeń.

Etap 4: Obliczanie niepewności złożonej i rozszerzonej

W celu obliczenia niepewności złożonej i rozszerzonej stworzono arkusz kalkulacyjny w programie Microsoft Excel. Zakładając, że $V_{pr} = V_{AMF}$ procent wagowy amfetaminy można wyliczyć ze wzoru (3).

Niepewność złożona względna jest pierwiastkiem kwadratowym z sumy kwadratów względnych niepewności składowych pomnożonych przez wartość współczynnika rozszerzenia k . Jeśli $k = 2$, to:

$$U_{U_{W_{AMF}}} = k \cdot \%W_{AMF} \sqrt{U_{mp}^2 + U_{m_{AMF}}^2} = 2,6\% \quad (15)$$

Względna niepewności złożona wynosi 2,6%.

Zatem wynik oznaczenia zawartości procentowej siarczany amfetaminy w próbce narkotyku metodą chromatografii gazowej wynosi:

$$\%W_{AMF}(k=2) = (\text{stężenie próbki} \pm 2,6\%) \text{ przy } p = 0,95 \quad (16)$$

Następnie porównano wartość niepewności uzyskaną z budżetu niepewności z odchyleniem standardowym oszacowanym na podstawie badań próbki kontrolnej o zawartości procentowej siarczany amfetaminy wynoszącej 75%. Odchylenie standardowe dla średniej z kilku pomiarów pomnożono przez współczynnik $k = 2$. Do obliczeń średniej brano pod uwagę wyniki pomiędzy kolejnymi kalibracjami. Uzyskane wartości zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3

Porównanie wartości niepewności z budżetu niepewności z wartością niepewności rzeczywistej
Comparison of uncertainty values from uncertainty budget to real uncertainty value

Dane z walidacji [%]		Seria 1 dla 11 próbek	Seria 2 dla 20 próbek	Seria 3 dla 29 próbek	Seria 4 dla 23 próbek
$\%w_{AMF}$	99,8	72,5	73,2	73,9	72,4
$Ur_{\%w_{AMF}}$	2,6	0,7	1,0	0,6	0,7

Podsumowanie

Na podstawie analizy wyników zestawionych w tabeli 2 oraz 3 można stwierdzić, że:

- najmniejszy wpływ na wartość całkowitej niepewności pomiaru ma niepewność określenia zawartości procentowej siarczany amfetaminy w badanej próbce (1%);
- etap przeprowadzenia kalibracji i zastosowania metody regresji liniowej ma niewiele większy udział w całkowitej niepewności (3%);
- największy wkład (96%) do budżetu niepewności wnosi metoda kolejnych rozcieńczeń wykorzystywana do przygotowania roztworów wzorcowych w celu wyznaczenia krzywej kalibracji, dlatego też w celu udoskonalenia stosowanej rutynowo procedury analitycznej można np. użyć bardziej precyzyjnej i dokładnej pipety;
- odchylenie standardowe wyznaczone dla próbek kontrolnych mieści się w zakresie niepewności wyznaczonej na podstawie równania modelowego;

- niepewność rzeczywista obliczona na podstawie próbek kontrolnych pozostaje w zgodzie z niepewnością obliczoną na podstawie budżetu niepewności.

Szacowanie niepewności wyniku jest zagadnieniem niezwykle istotnym, gdyż ogromna ilość decyzji jest podejmowana w oparciu o wyniki badań analitycznych. Przedstawiony sposób szacowania niepewności można stosować w odniesieniu do pozostałych oznaczeń ilościowych wykonywanych metodą chromatografii gazowej, innych substancji czynnych wymienionych w Ustawie o przeciwdziałaniu narkomanii.

BIBLIOGRAFIA

1. Kuras M., Wachowicz M.: Szacowanie niepewności metody analitycznej w praktyce eksperta kryminalistyki, „Problemy Kryminalistyki” 2005, nr 248.
2. Eurachem / CITAC GUIDE, „Quantifying uncertainty in analytical measurement”, second edition, QUAM:2000, P1.
3. EA 4/16, „Wytyczne EA dotyczące wyrażania niepewności w badaniach ilościowych”, grudzień 2003 wersja 00.
4. Taylor B.N., Kuyatt C.E.: Guidelines for evaluating and expressing the uncertainty of NIST measurement results, NIST „Technical Note” 1994, nr 1297.4.

Streszczenie

Niepewność pomiaru jest liczbowo wyrażonym zakresem, w którym z określonym prawdopodobieństwem spodziewane jest znalezienie prawdziwej wartości pomiarowej.

Przedmiotem artykułu jest przedstawienie procesu szacowania niepewności pomiaru na przykładzie oznaczenia ilościowego siarczanu amfetaminy metodą chromatografii gazowej. W podanym przykładzie wykazano duży udział procentowy błędu pomiaru dla metody kolejnych rozcieńczeń, wykorzystywanej do przygotowania roztworów wzorcowych w celu wyznaczenia krzywej kalibracji, co daje podstawę do poczynienia dalszych kroków w celu udoskonalenia procedury.

Wyniki niepewności rzeczywistej obliczone na podstawie próbek kontrolnych pozostają w zgodzie z niepewnością obliczoną na podstawie budżetu niepewności.

Słowa kluczowe: chromatografia gazowa, analiza ilościowa amfetaminy, niepewność pomiaru.

Summary

Measurement uncertainty is expressed by a numeric range within which the true measured value can be found with a determined probability.

The aim of the article is to present the process of estimating measurement uncertainty basing on an example of quantitative determination of amphetamine sulphate by gas chromatography. In the presented example a significant percentage of measurement error was demonstrated for the methods of solutions by sequence used for preparation of standard solutions in order to obtain a calibration curve. That constitutes the reason for taking further steps aiming at improving the procedure.

Real uncertainty values calculated basing on control samples are in agreement with the uncertainty calculated from the uncertainty budget.

Keywords: gas chromatography, quantitative analysis, measurement uncertainty.

„Problemy Kryminalistyki” na liście czasopism punktowanych

Informujemy, że kwartalnik „Problemy Kryminalistyki” został pozytywnie oceniony przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego i na podstawie § 4 ust. 4 pkt 2 rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 17 października 2007 roku w sprawie kryteriów i trybu przyznawania oraz rozliczania środków finansowych na działalność statutową (DzU Nr 205, poz. 1489) znalazł się na liście czasopism punktowanych. Oznacza to włączenie artykułów publikowanych w „Problemach Kryminalistyki” do oceny parametrycznej jednostek naukowych.

Za publikację naukową w naszym czasopiśmie przyznawane są cztery punkty.