

Arkadiusz Woźniak

Katedra Technologii Prac Podwodnych, Akademii Marynarki Wojennej, Gdynia

ZASTOSOWANIE METOD ANALIZY INSTRUMENTALNEJ DO OZNACZENIA ZAWARTOŚCI TLENU W MIESZANINIE HELIOKSOWEJ

APPLICATION OF INSTRUMENTAL ANALYSIS METHODS TO DETERMINE OXYGEN CONTENT IN HELIOX

Wstęp

Artykuł opracowano na potrzeby przygotowania metodyki fizykochemicznych analiz chromatograficznych zawartości tlenu w czynniku oddechowym z wykorzystaniem detektora *TCD*, gazów czystych i mieszanin helioksoowych w ramach realizacji zadania projektowego pk. TULIPAN V (umowa nr DOB-BIO-12-03-001-2022). Ze względów obowiązujących wymagań bezpieczeństwa wykonywania nurkowań i prac podwodnych skład mieszanin oddechowych dla nurków zawsze powinien być oznaczony wraz z niepewnością ich wyznaczenia. W każdym innym przypadku czynnik oddechowy nie powinien być dopuszczony do wykorzystania podczas procesu nurkowania. Wykonywanie jakościowo – ilościowych pomiarów analitycznych próbek kontrolnych czynników oddechowych zarówno w ramach badań eks-

ploatacyjnych jak i laboratoryjnych jest realizowane z zastosowaniem różnych metod analitycznych. Do stosowanych metod analizy instrumentalnej można zaliczyć metody optyczne (analiza spektralna), elektrochemiczne (analiza elektrochemiczna), a także chromatograficzne metody rozdzielania gazu. Kombinację metod detekcji opartych na chromatografii gazowej, spektrometrii mas uzupełnionych o zastosowanie wielowymiarowych wskaźnikowych systemów sensorycznych wydaje się najlepszym rozwiązaniem dla zapewnienia adekwatnej jakości mieszanin oddechowych. Wykonywanie pomiarów stanowiskowych¹ choć mniej dokładnych niż laboratoryjne w niektórych przypadkach może być wystarczająco wiarygodne dla prowadzonego wnioskowania w zakresie oceny jakości czynników oddechowych, granic zmienności nadzorowanego procesu oraz identyfikacji występujących zakłóceń specjalnych. W celu zapewnienia pełnej detekcji nie należy pomijać istotnego wpływu i potencjału kontroli procesowej leżącej w systemach zabezpieczających, zarówno w formie prostej, jak i w postaci systemów wyposażonych w wielowymiarowe systemy sensoryczne, ekspertowe i aktywatory², które nie powinny być jednak stosowane bezkrytycznie. W wielu przypadkach są one idealnym uzupełnieniem pomiarów laboratoryjnych a ich zastosowanie powoduje podniesienie poziomu detekcji z niepełnej³ do idealnej w okresach pomiędzy kontrolami normatywnymi czynnika oddechowego (1).

W instrumentalnych metodach analizy chemicznej uzyskanie wyniku określającego ilościową zawartość składnika wymaga ustalenia funkcyjnej zależności między zmierzonym sygnałem analitycznym a stężeniem oznaczanego składnika. Dlatego dla poznania stanu procesu pomiarowego na etapie kalibracji szeroko wykorzystywane są wzorce zewnętrzne w postaci certyfikowanego materiału odniesienia. W zastosowaniach nurkowych w ilościowej analizie instrumentalnej wszystkie przyrządy wymagają okresowego wzorcowania mającego na celu poszukiwanie źródeł zmienności procesu pomiarowego oraz ocenę jakości odwzorowania wartości rzeczywistej. Należy pamiętać, że wartości mierzonych wielkości zależą od wielu czynników wpływających na uzyskane sygnały analityczne. Wpływ tych czynników należy niwelować w celu odzyskania kontroli statystycznej nad procesem pomiarowym. Dalsze wnioskowanie w modelowaniu statystycznym prowadzone jest najczęściej w oparciu o regresję liniową stanowiącą kombinację zmiennych parametrów dopasowujących model do danych. W konsekwencji po opracowaniu adekwatnej postaci modelu dla prowadzenia wnioskowania istnieje możliwość uzyskania wiarygodnego i użytecznego wyniku pomiaru i obliczenia maksymalnych błędów. Ze względów bezpieczeństwa wzorcowanie i/lub adiustacja powinna być wymagana przed wykonaniem każdej odpowiedzialnej ekspozycji nurkowej.

Nadzorowanie jakości czynników oddechowych może być realizowane przez różnego rodzaju urządzenia pomiarowe zakwalifikowane do nadzorowania procesu nurkowania i/lub ekspozycji hiperbarycznej. Należy pamiętać, że warunki prowadzenia nurkowań wpływają na wysokie wymagania stawiane urządzeniom pomiarowym. Z powyższego względu

1 eksploatacyjnych w oparciu o zweryfikowane metrologicznie systemy pomiarowe

2 elementy wykonawcze

3 jednokrotny pomiar laboratoryjny co 3 miesiące lub 50 roboczo godzin zgodnie z wymaganiami NO-07-A005

przed zastosowaniem odpowiednich urządzeń i systemów pomiarowych w odpowiedzialnych systemach nurkowych należy przeprowadzić ich badania walidacyjne pod kątem przydatności do nadzorowania procesu (np. nurkowań saturowanych). W celu zmniejszenia objętości pracy wiele wzorów umieszczono w tekście przenosząc partie wzorów pomiędzy wierszami.

Sytuacja problemowa

Występujący w czynnikach oddechowych tlen jest składnikiem koniecznym do funkcjonowania organizmu ludzkiego. Jednakże w warunkach hiperbarii może stać się źródłem potencjalnych zagrożeń dla bezpieczeństwa nurków, jak i eksploatowanej techniki nurkowej. Monitorowanie zawartości tlenu w atmosferze obiektu hiperbarycznego odbywa się za pomocą systemów przeznaczonych do jego kontroli⁴. Obecnie dostępne systemy pomiarowe umożliwiają identyfikację potencjalnych zagrożeń natury toksykologicznej i technicznej występujących podczas ekspozycji hiperbarycznych. Zagrożenia te nie będą przytaczane, gdyż zostały już opisane (2) (3) (4). Wykorzystanie wiarygodnego systemu pomiarowego do wykonywania pomiarów tlenu za pomocą zestawu chromatografu gazowego Agilent 6850 z detektorem *TCD* ma na celu zminimalizowanie ryzyka występowania tych zagrożeń. System pomiarowy należy oceniać względem nadzorowanego procesu/produktu z uwzględnieniem zakresu zmienności obserwowanego stężenia tlenu w atmosferze komory hiperbarycznej. Typowy zakres zmienności w atmosferze habitatu w trakcie saturowanej ekspozycji hiperbarycznej⁵ można określić jako $C_{O_2} \in [2 \div 21]\%$. Natomiast w odniesieniu do wykorzystywanych w trakcie ekspozycji mieszanin oddechowych⁶ znajduje się on w przedziale $C_{O_2} \in [2 \div 60]\%$. Odpowiada to tolerancji dla produktu $T \in [0,5 \div 1]\%$ ⁷ **tab. 1**.

Zadaniem analizowanego systemu jest nadzór procesu ekspozycji hiperbarycznej (w tym saturowanej) poprzez kontrolę zawartości tlenu w czynniku oddechowym⁸. Wedle przyjętych założeń każdy system powinien być użytkowany w sposób zapewniający utrzymanie zdolności pomiarowej adekwatnej do wymagań metrologicznych. Wnioskowanie o przebiegu procesu wymaga prawidłowej analizy i interpretacji wykonywanych pomiarów dokonanych za pomocą zdolnych systemów pomiarowych. Kierując się wymaganiami (5) efektywny system zarządzania pomiarami zapewnia jego przystosowanie do zamierzonego użycia oraz osiągnięcie celów dotyczących jakości produktu⁹ i procesu¹⁰. System ten musi być wiarygodny i użyteczny, a zatem powinien prowadzić pomiar w warunkach eksploatacyjnych z dokładnością zbliżoną do wymagań określonych w (1) (6). Zapewnienie poprawno-

4 tzw. *error proofing system*

5 saturowanej

6 produktu

7 dla helioksu o zawartości $C_{O_2} > 10 \leq 20\%$

8 analizy chromatograficzne będą rozstrzygającymi w przypadkach wątpliwych

9 procesy pomiarowe muszą być metrologicznie potwierdzone

10 ten powinien być uregulowany, tj. stabilny, wycentrowany i pod kontrolą, jeśli spełnione zostaną krytyczne wymagania jakościowe CTQ wynikające z NO-07-A005:2010

ści i precyzji systemów pomiarowych determinują potrzebę wykonywania okresowej oceny zdolności zakwalifikowanych systemów wykorzystując w tym celu certyfikowany materiał odniesienia (wzorce robocze¹¹).

Tabela 1 Wymagania dla mieszaniny helioksowej

Lp.	Składniki podstawowe i domieszki szkodliwe		Zawartość wymagana lub dopuszczalna	Dopuszczalny względny błąd oznaczenia zawartości dopuszczalnej
				%
1.	Woda, w mg·m ⁻³ , nie więcej niż		20	10
2.	Dwutlenek węgla, w ppm _v , nie więcej niż		10	10
3.	Tlenek węgla, w ppm _v , nie więcej niż		1	20
4.	Suma węglowodorów w przeliczeniu na metan (CH ₄), w ppm _v , nie więcej niż dla (< C6)		30	10
5.	Oleje w mg·m ⁻³ , nie więcej niż dla (≥ C6)		0,1	20
6.	Wodór, w ppm _v , nie więcej niż		10	nie oznacza się
7.	Tlen ≤ 10% _v , w % _v , nie więcej niż		(10 ± 0,25)% _v	0,5
8.	Tlen > 10 ≤ 20% _v , w % _v , nie więcej niż		(20 ± 0,5)% _v	0,5
9.	Tlen > 20% _v , w % _v , nie więcej niż		(od 20 ± 0,5)% _v	0,5
10.	Hel, w % _v , nie więcej niż		reszta	0,5
11.	Gazy szlachetne	Tlen ≤ 10% _v , w % _v , nie więcej niż	0,1	nie oznacza się
12.	Gazy szlachetne	Tlen > 10 ≤ 20% _v , w % _v , nie więcej niż	0,2	nie oznacza się
13.	Gazy szlachetne	Tlen > 20% _v , w % _v , nie więcej niż	0,5	nie oznacza się
14.	Zapach		bez zapachu	–

UWAGA 1 Wszystkie wartości odnoszą się do ciśnienia atmosferycznego równego 101,3 kPa (1 013mbar) i temperatury otoczenia równej 20°C.

UWAGA 2 W celu ograniczenia możliwości pojawienia się zanieczyszczeń (np. z wewnętrznej powierzchni zbiorników, kolektorów itp.) pomiędzy źródłem zasilania a napełnianą butlą w miejscu jak najbliższym napełnianego zbiornika umieszcza się filtr dokładnego oczyszczenia o filtracji 5 µm.

UWAGA 3 Przy ocenie zapachu mieszanin oddechowych o zawartości tlenu ≤ 12%, należy zwrócić szczególną uwagę na warunki bezpieczeństwa osób dokonujących oceny celem zapobiegania wystąpieniu hipoksji.

źródło: opracowanie własne na podstawie NO-07-A005:2020 (4)

11 wzorzec roboczy – wzorzec pomiarowy, który używany jest stale do wzorcowania (kalibracji) lub weryfikacji (sprawdzenia) przyrządów pomiarowych lub układów pomiarowych. Wzorce pomiarowe robocze powinny być poddawane kontroli metrologicznej w akredytowanych Wojskowych Laboratoriach Metrologicznych i laboratoriach wzorcujących działających w oparciu o aktualne wydanie międzynarodowej normy PN-EN IEC 17025 lub w uzasadnionych przypadkach w NMI (National Metrology Institutes – ang. Krajowe Instytuty Metrologiczne).

Dla potrzeb walidacji systemu pomiarowego powinno się m.in. uwzględnić precyzję (odtwarzalność i powtarzalność) wykonywania pomiarów w tym zmienność pochodzącą od systemu pomiarowego i operatorów, liniowość, dokładność, granicę wykrywalności i oznaczalności oraz ustalić zakres stosowania wybranej metody analitycznej (7), (8).

Celem pracy

Zastosowanie chromatografu gazowego Agilent 6850 z detektorem TCD będącego elementem zestawu spektrometru masowego Agilent MSD 5973 do nadzorowania procesu helioksovej ekspozycji hiperbarycznej i/lub oceny ilościowo jakościowej mieszanin dwuskładnikowych mieszanin tlenu i helu stosowanych do realizacji nurkowań saturowanych wymaga weryfikacji adekwatności tzw. „dokładności” zastosowanej metody rozumianej jako oczekiwany poziom poprawności i precyzji wykonywanych pomiarów. Celem zastosowania systemów pomiarowych jest znalezienie odpowiedzi czy dany czynnik oddechowy mieści się w zdefiniowanych granicach specyfikacji czy też nie. Nieefektywny lub błędnie zakwalifikowany system pomiarowy prowadzi do nieświadomego podejmowania nieodpowiednich decyzji i uniemożliwia prawidłowe zarządzanie jakością mieszaniny oddechowej i w konsekwencji może prowadzić nawet do wypadku nurkowego. Każdy system pomiarowy posiada zmienność, której źródłem mogą pochodzić z samego systemu pomiarowego, operatora, środowiska wzorców, produktu. Źródła te należy zidentyfikować, zrozumieć, skwantyfikować a następnie kompensować i kontrolować, aby prawidłowo zinterpretować wyniki pomiarów należy je uzyskać za pomocą użytecznych i wiarygodnych systemów pomiarowych. Z oczywistych względów Po kwalifikacji systemu należy wdrożyć skuteczny system zarządzania pomiarami zapewniający ich przystosowanie do zamierzonego użycia. Oczekiwany stanem procesu jest poprawny i precyzyjny system pomiarowy.

Im bardziej poprawne i precyzyjne są pomiary stężenia analitu otrzymane z zastosowaniem danej metody tym bardziej dokładny będzie wynik pojedynczego pomiaru wykonanego dla interesujących nas mieszanin nurkowych. Przykładowo w celu zabezpieczenia potrzeb ekspozycji saturowanej realizowanej na głębokość $H = 37,0 \text{ mH}_2\text{O}$ na etapie kompresji wykorzystujemy startową mieszaninę helioksową do osiągnięcia planowanej głębokości kompresji $h = 24,50 \text{ mH}_2\text{O}$ na której dokonujemy zmiany czynnika zasilającego kontynuując sprężanie czystym He do głębokości plateau saturacji z wybraną szybkością kompresji $v \in [0,3 - 0,5 - 1,0] \text{ mH}_2\text{O} \cdot \text{min}^{-1}$ tak aby na głębokości plateau osiągnąć planowane ciśnienie cząstkowe w kompleksie hiperbarycznym $p_{\text{O}_2} = (44-48) \text{ kPa}$ ¹². W przykładowym scenariuszu kompresji oprócz mieszaniny helioksovej Hx 0,083 wykorzystywanej od ok. 2 mH_2O do kompresji na głębokość zmiany rodzaju gazu tj. $h = 24,5 \text{ mH}_2\text{O}$ (dla 44kPa) z szybkością¹³ $[0,3 - 0,5$

12 nie wyklucza to stosowania innych metod kompresji z użyciem np. kombinacji mieszanin $\text{Hx} - \text{Hx}$, $\text{Hx} - \text{He}$, $\text{Pow} - \text{Hx} - \text{He}$

13 prędkość zalecana kompresji: odpowiednio: $v \in [0,15 - 9,0] \text{ mH}_2\text{O} \cdot \text{min}^{-1}$ dla $H = 0 - 18,2 \text{ mH}_2\text{O}$ oraz $v \in [0,15 - 3,0] \text{ mH}_2\text{O} \cdot \text{min}^{-1}$ dla $H = 18,2 - 75 \text{ mH}_2\text{O}$

– 1,0] mH₂O min⁻¹ oraz czystego helu He do zabezpieczenia nurkowania stosujemy szereg mieszanin awaryjnych¹⁴ **tab. 2**, leczniczych¹⁵ **tab. 3** i zabezpieczających¹⁶ **tab. 4**. Funkcjonowanie kompleksu hiperbarycznego w zakresie utrzymania adekwatnych parametrów składu atmosfery zarówno w fazie kompresji, pobytu na plateau, realizowanych wycieczek w strefie saturacji (zazwyczaj z dekompresją bezpośrednią) i dekompresji do warunków normobarycznych wymaga wykonania rzetelnych analiz.

Tabela 2 Skład awaryjnych mieszanin Hx w funkcji głębokości.

Zakres głębokości		Skład awaryjnego Hx
[mH ₂ O]	[fsw]	
0 – 68	0 – 224	16% _v O ₂ /He
30 – 304	99 – 998	4% _v O ₂ /He

źródło – opracowanie własne na podstawie (9)

Tabela 3 Skład leczniczych mieszanin Hx w funkcji głębokości.

Zakres głębokości		Hx	Przyłącze
[fsw]	[mH ₂ O]		
0–60	0–18	100% _v O ₂	butle
60–100	18–30	Hx 0,60 O ₂	Zb.22
100–200	30–60,5	Hx 0,36 O ₂	Zb.13
200–350	60,5–106	Hx 0,21 O ₂	Rak

źródło – opracowanie własne na podstawie (9)

Tabela 4 Skład zabezpieczających mieszanin Hx na czas dekompresji i pobytu na plateau w funkcji głębokości.

Gazy do wentylacji komory				
[mH ₂ O]	Mieszanina podstawowa Hx	Zbiornik nr	Gaz zapasowy	p _{O₂} = [44 – 48] kPa dla h _{max}
0–12,8	Hx 0,21	21	He	[19,29 – 21]
12,8–18	Hx 0,15	8		[21 – 17,1]
18–30	Hx 0,123	16		[12 – 17,1]
30–37	Hx 0,083	6 i 7		[9,36 – 12]

źródło – opracowanie własne na podstawie (9)

14 jako Hx mieszaninę awaryjną należy stosować mieszaniny dla których ciśnienie cząstkowe tlenu p_{O₂} ∈ [16, 125] kPa.

15 w zależności od aktualnej głębokości: mieszaniny lecznicze należy utrzymywać w gotowości do użycia w zakresie dozwolonych ciśnień cząstkowych p_{O₂} ∈ [150, 280] kPa

16 podczas dekompresji należy być w gotowości do zasilania DGKN-120 roboczym czynnikiem oddechowym. na wypadek konieczności prowadzenia wentylacji komory w sytuacjach awaryjnych. Zmiany zawartość tlenu w kompleksie podczas dekompresji np. z głębokość 37,0 mH₂O do warunków normobarycznych znajdują się w granicach C_{O₂} ∈ [10,21÷21] %_v.

W zależności od głębokości nurkowania saturowanego na etapie przygotowania ekspozycji hiperbarycznej należy przygotować kilkanaście różnego rodzaju gazów oddechowych w tym mieszanin helioksowych, których skład powinien być znany. Krytycznym z punktu widzenia nurkowania jest oznaczenie składnika głównego tj. stężenia tlenu w mieszaninie helioksowej przy założeniu, że została ona sporządzona na bazie komponentów gazów czystych i nie powinna zawierać innych krytycznych (szkodliwych) składników śladowych. Zastosowany do pomiaru chromatograf gazowy jest elementem redundantnego stanowiska pomiarowego dedykowanego do pomiaru zawartości tlenu w kompleksie DGKN-120. Ocenę systemu przeprowadzono pod kątem jego kwalifikacji do nadzorowania procesu ekspozycji hiperbarycznej z zastosowaniem mieszanin Nx i Hx . Przedmiotem postępowania była weryfikacja metrologicznych cech jakościowych oraz ewaluację możliwości dokonywania pomiarów w środowisku hiperbarycznym¹⁷ z uwzględnieniem wymaganych uwarunkowań prawnych i normatywnych obowiązujących w SZ RP (1) (10). Wiarygodność systemu zbadano analizując eksperymentalne dane empiryczne, uzyskane w trakcie pomiarów wstępnych¹⁸.

Material i metoda

Przy eksperymentalnym wyznaczaniu stosunku osiąganey precyzji pomiarowej do tolerancji T należy dążyć do równomiernego pokrycia wzorcami zakresu pomiarowego (w GLP¹⁹ to 50÷150%²⁰). Zazwyczaj randomizowany plan badań z replikacją $n = 3 \div 5$ pomiarów dla kilku etalonów $m = 6 \div 7$ z uwzględnieniem wpływu operatora pozwala na adekwatne wnioskowanie o stanie analizowanego procesu. Jakość zastosowanych wzorców należy potwierdzić atestem a ich skład nie powinien wpływać na wykonane oznaczenie analitu (tlenu) jako składnika głównego analizowanej mieszaniny helioksowej. Kalibrację wykonano z użyciem standardowych etalonów w postaci wzorców zewnętrznych mieszanin helioksowych o ustalonym udziale objętościowym tlenu x_{O_2} i helu x_{He} (dla $k = 2$, $P = 0,95$) zakupionych w Linde Gaz Polska. W ramach oceny wpływu wzorca odniesienia na rezultat badań potwierdzono ich spójność porównując wykonane za pomocą różnych metod kalibracyjne krzywe wzorcowe dla tlenu. Niezależnie od metody dozowania krzywe otrzymane poprzez wielokrotne nastrzykiwanie czystego tlenu strzykawką czy też wzorcowych mieszanin helioksowych poprzez zawór dozujący łatwo dostrzec, że etalony są koherentne (tj. tworzą wewnętrznie spójną całość) a wyniki oznaczeń pokrywają się bez względu na metodę dozowania próbki, **rys. 1**.

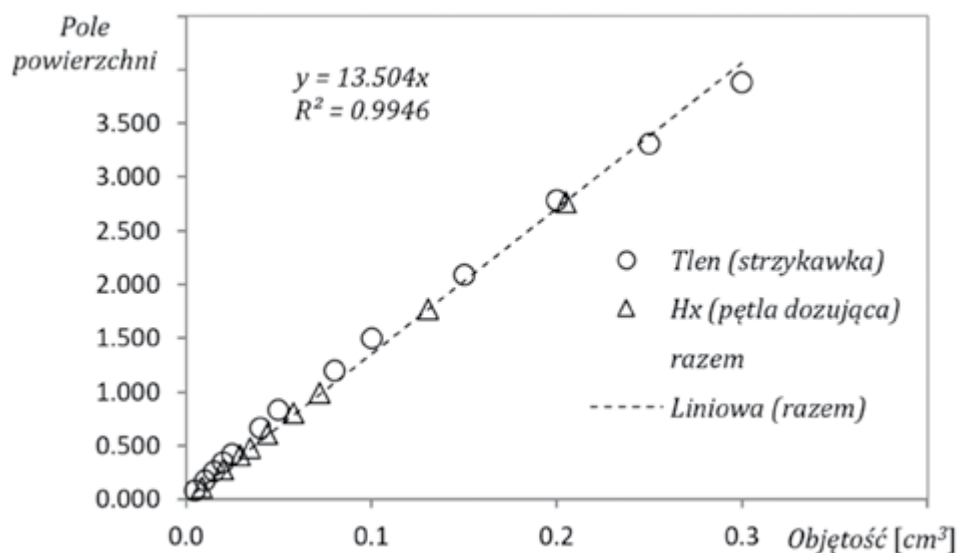
17 próbka kontrolna rozprężona do warunków normobarycznych

18 tzw. *primers*

19 ang. good laboratory practice

20 wartości nominalnej

Rys. 1. Kalibracyjna linia regresji z wymuszeniem punktu [0,0] otrzymana dla różnych metod dozowania tlenu i wzorców helioksowych przy $n = 3$ replikacjach oraz $m = 8$ etalonach.



źródło: R. Kłos. Charakterystyka detektora TCD. Możliwości użycia gazów czystych jako wzorców zawartości głównych składników czynników oddechowych w ilościowej analizie chromatograficznej. Gdynia: KTPP AMW, 2023 (11)

Rys 2–3. Chromatograf gazowy z detektorem TCD i spektrometr masowy w zestawie AGILENT GC 6850/MSD 5973 w KTPP AMW.



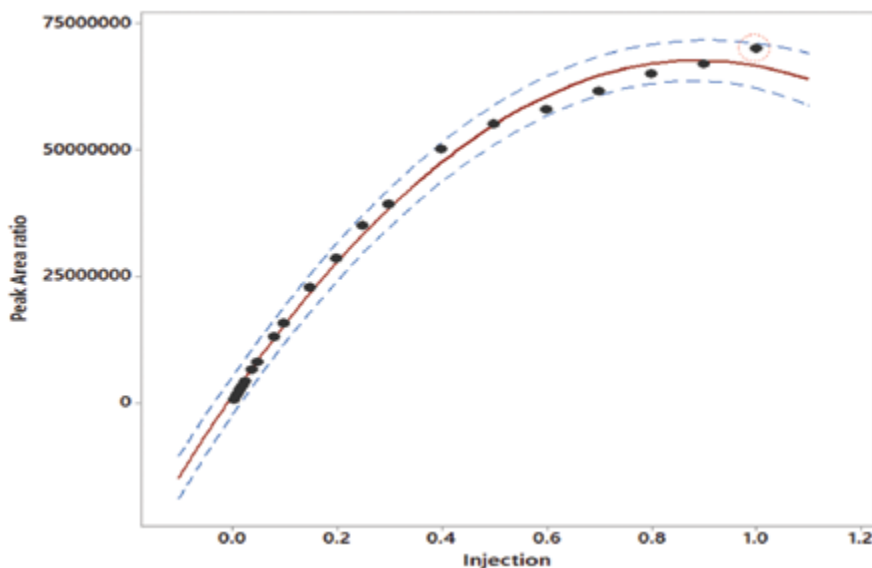
źródło: opracowanie własne

Przed rozpoczęciem badań w celu sprawdzenia jak odtwarzana jest prosta regresji określono charakterystykę detektora TCD²¹ za pomocą nastrzyku różnych objętości czystego tlenu kl. 6.0. W analizowanym zakresie pomiarowym otrzymana charakterystyka detektora nie

²¹ cieplno-przewodnościowy

jest funkcją liniową rys. 4. Zjawisko to należy uwzględnić na etapie badań przed rozpoczęciem wykonywania odpowiedzialnych pomiarów chromatograficznych mieszanin helioksowych. Ze względu na charakterystykę detektora w każdym przypadku należy dokonać adekwatnej kalibracji chromatografu gazowego zapewniając dla wybranego zakresu zmienności procesu satysfakcjonujące odwzorowanie funkcyjne z wysoką wartością współczynnika determinacji r^2 . Przy pomiarach należy dążyć do ograniczenia oznaczenia zawartości tlenu w mieszaninie helioksowej do granic stężeń od punktu o współrzędnych (0;0) do zawartości około $30 \div 40\%$ ²². Należy zwrócić uwagę na wartości r^2 dla krzywej korelacji drugiego stopnia, która zależna jest od dodania punktu (0;0) definiującego początek układu współrzędnych²³. Na rozkładzie można dostrzec, że jeden z punktów danych ma dużą resztę i nie jest dobrze dopasowany do równania funkcji. Nietypowe dane mogą mieć duży wpływ na rezultaty pomiarów, zazwyczaj należy zidentyfikować przyczynę ich niezwykłego charakteru, w konsekwencji dokonać weryfikacji wyników pomiarów. Zawsze należy rozważyć usunięcie danych powiązanych z przyczynami specjalnymi i ponowić analizę. W rozpatrywanym przypadku nie podjęto działań korekcyjnych za wyjątkiem ponownej weryfikacji wyniku pomiaru, która potwierdziła rezultat oznaczenia. Rozkład danych serii pomiarowych wynika z charakterystyki detektora TCD a uzyskana korelacja pomiędzy wielkością piku chromatograficznego a nastrzykiem jest istotna statystycznie, $p\text{-value} < 0,05$.

Rys. 4. Krzywa korelacji $y = 1164878 + 1.49E + 08 x - 83957166 x^2$ integracji powierzchni piku chromatograficznego do nastrzyku tlenu kl.6.0 o współczynniku determinacji $r^2 = 99,6$ wraz z przedziałem ufności dla $\alpha = 0,05$, $p\text{-value} < 0,001$.



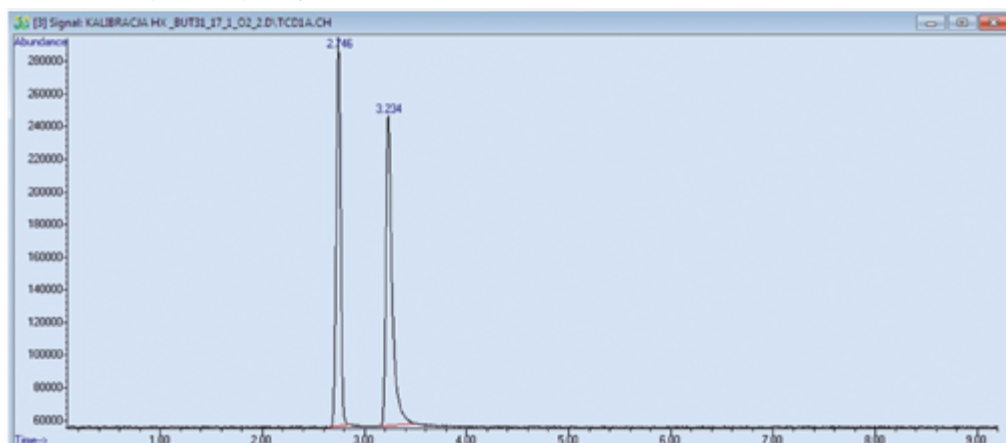
źródło: opracowanie badania własne opracowane w Minitab (11).

²² rozkład prostoliniowy

²³ przy zachowaniu tych samych parametrów kalibracji, odłożona prostej regresji dla par sygnałów przy obu kalibracjach powinna przechodzić przez początek układu współrzędnych (0,0), czyli oszacowany wyraz wolny powinien wynieść $a = 0$. Zaś współczynnik kierunkowy powinien być identyczny z wartością $b = 1$ (14)

Zasadnicze oznaczenie próbki kontrolnej mieszaniny helioksowej realizowano po przestoju chromatografu co determinowało konieczność powtórnego wyznaczenia funkcji kalibracyjnej przed wykonaniem badania. Na etapie oznaczenia zawartości tlenu w mieszaninie helioksowej dozowanie próbki realizowano automatycznie poprzez pętlę chromatografu gazowego z sześcioprostoporowym zaworem dozującym podłączonym do etalonu. Ułatwiło to znacznie kalibrację detektora TCD, którą wykonano z użyciem metody kalibracji bezwzględnej (z użyciem wzorca zewnętrznego) dla $m = 8$ etalonów i $n = 3$ replikacji przy zachowaniu warunku randomizacji. Taki sposób dozowania w ustalonej metodzie badania analitycznego sprzyja otrzymaniu lepszej powtarzalności i odtwarzalności dozowania, w konsekwencji dokładniejszych wyników analizy w porównaniu z nastrzykiem próbki za pomocą strzykawki gazoszczelnej (12). Objętość pętli dozującej w ustawionej metodzie badawczej $V = 1.000\text{ mL}$. Otrzymane chromatogramy składników głównych tlenu i helu oceniano za pomocą oprogramowania Agilent MSD ChemStation²⁴, **rys. 5** i Agilent Mass Hunter Quantitative Analysis, **rys. 6 i 7**. Przykładowy rozkład chromatogramów w oknie czasowym monitorowanych składników głównych przedstawiono poniżej. Do analizy ilościowej zawartości tlenu w mieszaninie wykorzystano uzyskane wielkości powierzchni zintegrowanych pików chromatograficznych poszczególnych replikacji próbki kontrolnej.

Rys. 5. Chromatogram dla mieszaniny helioksowej Hx $17,1 \pm 0,171\%$ (tlen i hel) uzyskany AGILENT GC 6850 opracowany w Agilent MSD Chem Station.



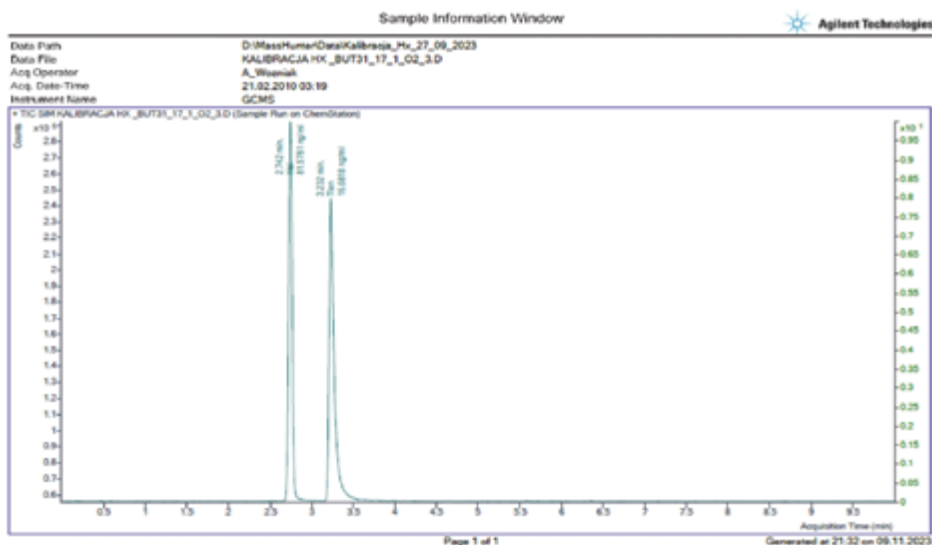
źródło: opracowanie własne

Próbki gazu analizowano na kolumnie Agilent CP7534I5, CP-Molsieve 5A ($30\text{ m} \times 0.32\text{ mm} \times 0,45\text{ mm}$). Kolumna kapilarna z warstwą absorbentu PLOT pokryta sitem molekularnym, specjalnie przystosowana do separacji gazów stałych o wysokiej rozdzielczości. Jako gaz nośny zastosowano wodór $kl.5.0$ (99.999%) ustawiając przepływ w kolumnie $V_k = 1,5\text{ mL/min}$. Całkowity przepływ wynosił $V_c = 158.8\text{ mL/min}$ a współczynniki podziału strumienia w dozowniku split wynosił odpowiednio 100:1 przy *split flow* $V_{sf} = 149,7\text{ mL/min}$. *Saver flow*: $V_{sfl} =$

24 Agilent G1701EA MSD Productivity Chem Station Familiarization Guide Agilent Technologies

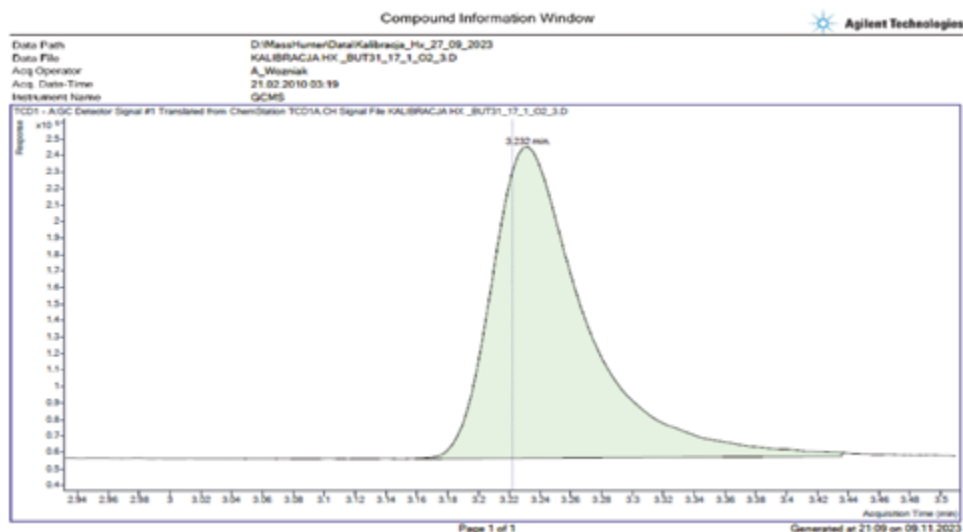
20.0 mL/min i *saver time*: 2.00 min. Stężenie tlenu i helu mierzono w warunkach izotermicznych dozownika w temperaturze $T_D = 30^\circ\text{C}$. Temperaturę pieca utrzymywano na poziomie $T_p = 30^\circ\text{C}$ w czasie analizy $t = 10$ min. Temperaturę detektora ustawiono na $T_{TCD} = 150^\circ\text{C}$. Przepływ referencyjny: $V = 15.0\text{ mL/min}$. Tlen i hel monitorowano w czasie analizy od $2,50 \div 5,00$ minuty.

Rys. 6. Chromatogram dla dwuskładnikowej mieszaniny helioksowej $Hx\ 17,1 \pm 0,171\%$, uzyskany AGILENT GC 6850 i opracowany w Agilent Mass Hunter Quantitative Analysis.



źródło: opracowanie własne

Rys. 7. Chromatogram dla dwuskładnikowej mieszaniny helioksowej $Hx\ 17,1 \pm 0,171\%$, uzyskany dla AGILENT GC 6850 i opracowany w Agilent Mass Hunter Quantitative Analysis.



źródło: opracowanie własne

Wyniki badań

W tab. 5, przedstawiono uzyskane zestaw danych pomiarowych etalonów mieszanin helioksowych Hx w zakresie zawartości tlenu w określonej próbce x_{O_2} wzorca²⁵ i uzyskanego wyniku pomiaru y_{O_2} . Do wykonania krzywej kalibracji użyto $m = 8$ etalonów helioksowych wykonując po $n = 3$ replikacje pomiaru dla każdego danego stężenia tlenu w mieszaninie Hx. Do otrzymania zależności sygnału analitycznego od stężenia analitu w postaci empirycznej (wykres kalibracyjny) użyto etalonów (próbek wzorcowych) zewnętrznych w analogicznych warunkach wykonywania oznaczeń jak dla weryfikowanej próbki kontrolnej. Następnie uzyskany wykres kalibracyjny wykorzystano do wyznaczenia stężenia analitu w badanej próbce.

Tabela. 5²⁶ Rezultaty pomiarów próbek wzorcowych wraz z obliczeniami mieszaniny helioksowej.

Butla Nr	Nr próbki	x_{O_2}	y_{O_2}	$\bar{y}_{O_2}$	$x_{O_2} - m_{x_{O_2}}$	$(x_{O_2} - m_{x_{O_2}})^2$	$y_{O_2} - m_{y_{O_2}}$	$(y_{O_2} - m_{y_{O_2}})^2$	$x_{O_2} - m_{x_{O_2}} \cdot y_{O_2} - m_{y_{O_2}}$
30	1	5,91	2843688	2841903,3	-14,06	197,543025	-6520561,208	42517718471621,500	91646487,783
	2	5,91	2870401		-14,06	197,543025	-6493848,208	42170064552874,100	91271036,568
	3	5,91	2811621		-14,06	197,543025	-6552628,208	4293693643645,700	92097189,468
8	4	38,40	18090225	18078497	18,44	339,840225	8725975,792	76142653516752,700	360863363,219
	5	38,40	18102309		18,44	339,840225	8738059,792	76353688922741,700	361086132,259
	6	38,40	18042956		18,44	339,840225	8678706,792	75319951575721,100	359991959,704
10	7	12,90	6237873	6254091	-7,07	49,914225	-3126376,208	9774228196032,710	22087847,912
	8	12,90	6257857		-7,07	49,914225	-3106392,208	9649672551994,050	21946660,952
	9	12,90	6260543		-7,07	49,914225	-3097706,208	9595783753146,880	21885294,362
11	10	21,20	10138939	10136447	1,24	1,525225	774689,792	600144273312,542	956741,893
	11	21,20	10155133		1,24	1,525225	790883,792	625497171921,042	976741,483
	12	21,20	10115268		1,24	1,525225	751018,792	564029225436,459	927508,208
12	13	2,50	1136806	1135371	-17,47	305,026225	-8227443,208	67690821746350,300	143692295,634
	14	2,50	1131916		-17,47	305,026225	-8223233,208	67771310053027,800	143777699,484
	15	2,50	1137391		-17,47	305,026225	-8226858,208	67681195980021,600	143682078,609
23	16	8,51	4076022	4069254,3	-11,46	131,217025	-5288227,208	27965347006957,000	60576642,671
	17	8,51	4084050		-11,46	131,217025	-5280239,208	27880926097220,600	60485140,131
	18	8,51	4047731		-11,46	131,217025	-5316518,208	28265365859539,900	60900716,076
24	19	60,20	27679456	27612812	40,24	1618,855225	18315206,792	335446799821511,000	736912345,263
	20	60,20	27607811		40,24	1618,855225	18243561,792	332827546846360,000	734029708,688
	21	60,20	27551170		40,24	1618,855225	18186920,792	330764087882357,000	731750758,053
27	22	10,10	4789203	4785618,3	-9,87	97,318225	-4575046,208	20931047808185,200	45132830,845
	23	10,10	4791819		-9,87	97,318225	-4572430,208	20907118010079,200	45107024,005
	24	10,10	4775833		-9,87	97,318225	-4588416,208	21053563300896,100	45264725,895
Sumy		479,16	224741981,00		0,00	8273,75	0,00	1735435499060910,00	377048929,67

źródło: opracowanie na podstawie badań własnych.

W pierwszej kolejności oszacowano środek ciężkości dla x_{O_2} i y_{O_2} , który wyniósł odpowiednio $m_{x_{O_2}} = 19,97$, $m_{y_{O_2}} = 9364249,21$ a ns. obliczono współczynnik korelacji pomiędzy stężeniem tlenu w etalonie x_{O_2} a polem integracji y_{O_2} ²⁷ dla poszczególnych pomiarów wzorca przy $m = 3$ replikacjach. Obliczony współczynnik korelacji liniowej dla funkcji z wymuszeniem punktu [0,0] Pearsona z wzoru:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n [(x_i - m_{x_{O_2}})(y_{O_2} - m_{y_{O_2}})]}{\sqrt{[\sum_{i=1}^n (x_i - m_{x_{O_2}})^2][\sum_{i=1}^n (y_{O_2} - m_{y_{O_2}})^2]}} = 0,9998 \cong 1, p - value = 0 \text{ dla } P = 0,95 \text{ i } \alpha = 0,05$$

Wartość współczynnika korelacji w analizie instrumentalnej powinna być bardzo wysoka co wraz z wykresem korelacyjnym daje przekonanie o uzyskaniu użytecznej zależności

25 stężenie analitu w próbce jest znane
26 kolorem czerwonym w tabeli oznaczono mieszaniny hiperoksyczne, które wg. wymagają zachowania odpowiednich warunków bezpieczeństwa wykonywania pomiaru analitycznego.
27 ang. Peak Area Ratio – chromatogram analitu po integracji

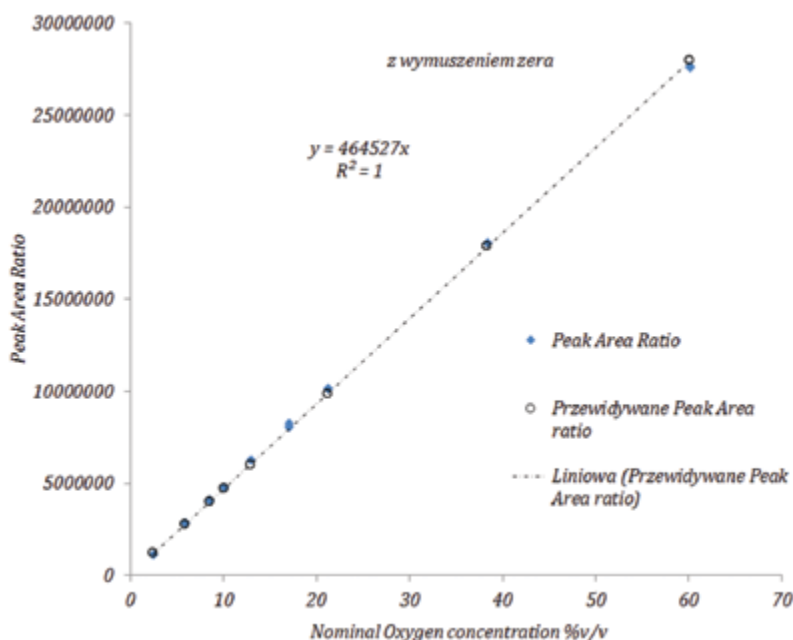
liniowej wykresu kalibracyjnego. Analiza potwierdziła istotności korelacji co jest szczególnie ważne przy otrzymaniu mniejszych wartości r . Obliczona wartość statystyki testowej

$$t = \frac{|r|\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} \approx \frac{|0,9998|\sqrt{24-2}}{\sqrt{1-0,9998^2}} = 235,05 \text{ jest większa od wartości krytycznej dla testu dwustronnego}$$

$t > t_{kr} = 2,064$ dla $\alpha = 0,05$ i $n = 24 - 2 = 22$ stopni swobody (13). W konsekwencji należy odrzucić testowaną hipotezę zerową $H_0: \rho = 0$ (brak korelacji liniowej) na korzyść alternatywnej $H_1: \rho \neq 0$ (istnieje istotna korelacja pomiędzy obserwowanymi zmiennymi) (14). Rozkłady reszt wraz z linią regresji z wymuszaniem punktu $[0,0]$ przedstawiono na **rys. 8-9**.

W tym przypadku obliczony współczynnik determinacji dla wyznaczonej funkcji liniowej z wymuszeniem punktu $[0,0]$ wynosi $r^2 = 0,99971 \approx 1,0$ ²⁸. Uzyskano tym samym wysoką jakość predykcji a wartość r^2 oznacza bardzo dobre dopasowanie do modelu prostej regresji²⁹. Im większy jest stosunek wariancji z próby dla wartości resztkowych wokół linii regresji do całkowitej wariancji (zmienności całkowitej) tym lepsza jakość predykcji³⁰.

Rys. 8. Linia regresji dla kalibracji z użyciem mieszanin Hx dla $n = 3$ replikacji oraz $m = 8$ wzorców z wymuszeniem punktu $[0,0]$.



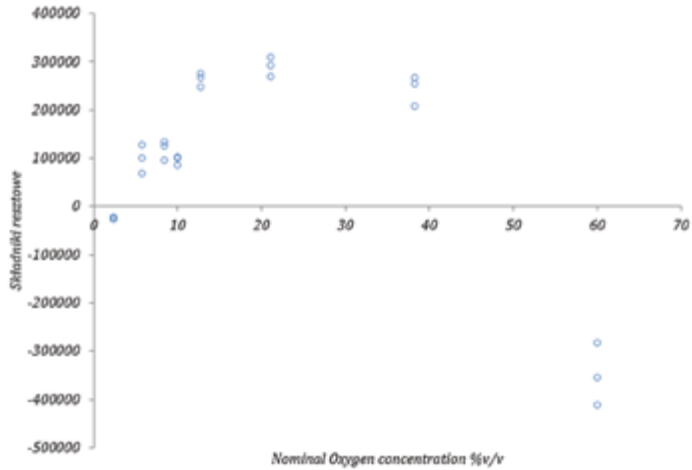
źródło: opracowanie własne w Excel

28 w analizowanym przypadku blisko 99,9997% obserwowanej zmienności y_{O_2} zostało wytłumaczone przez regresję, a niemal 0,01% pozostało w zmienności resztkowej

29 $r^2 = \frac{ss}{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n}} = 0,99971 \approx 1,0$ można określić jako stosunek zmienności wyjaśnionej przez model regresji do zmienności całkowitej.

30 dla małej próby wartość r^2 może być zawyżona

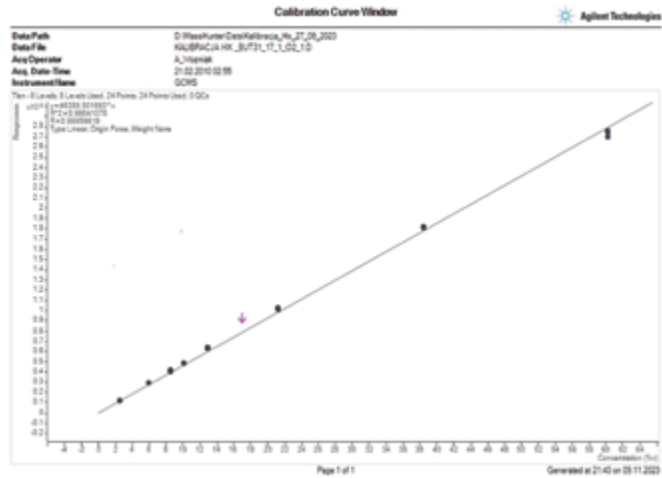
Rys. 9. Rozkład reszt analizowanego rozkładu dla kalibracji z użyciem mieszanin Hx dla $n = 3$ replikacji oraz $m = 8$ wzorców z wymuszeniem punktu $[0,0]$.



źródło: opracowanie własne w Excel

Ten sam zestaw danych empirycznych użytych w arkuszu Excel dla wyników integracji z ang. Peak Area Ratio uzyskanych z Agilent MSD Chem Station naniesiono w Agilent Mass Hunter Quantitative Analysis otrzymując alternatywny wykres kalibracyjny, **rys.10**. Postać funkcji liniowej $y = 46389,50x$ z wymuszeniem punktu $[0,0]$ oraz wartość współczynnika determinacji $r^2 = 0,9984 \approx 1,0$ jest większa względem pierwotnie obliczonej wartości $r^2 = 0,99971$. Widać zatem efekt różnicujący predykcji otrzymanych modeli, który jest spowodowany zastosowaniem różnych metody integracji.

Rys. 10. Linia regresji dla kalibracji z użyciem mieszanin Hx dla $n = 3$ replikacji oraz $m = 8$ wzorców z wymuszeniem punktu $[0,0]$.



źródło: opracowanie własne w Agilent Mass Hunter Quantitative Analysis³¹

31 uwaga funkcja odwołuje się do rezultatów integracji uzyskanych w Mass Hunter Quantitative Analysis

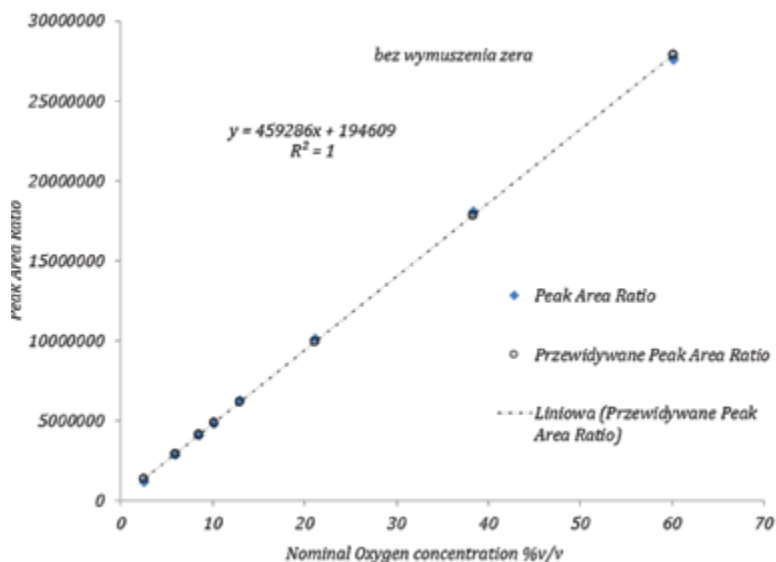
Regresja liniowa

Obliczoną wcześniej funkcję regresji y_{O_2} na x_{O_2} dla kalibracji z użyciem mieszanin Hx dla $n = 3$ replikacji oraz $m = 8$ wzorców z wymuszeniem punktu $[0,0]$ dla funkcji $y = a + bx$, gdzie

współczynnik b obliczono z wzoru: $b = \frac{\sum_{i=1}^n [(x_{O_2} - m_{x_{O_2}})(y_{O_2} - m_{y_{O_2}})]}{\sum_{i=1}^n (x_{O_2} - m_{x_{O_2}})^2} = 464527$ oraz wyraz wolny

$a = m_{y_{O_2}} - b \cdot m_{x_{O_2}} = 0$ ostatecznie można zapisać w postaci $y = 464527x$, **rys. 8**. Funkcja regresji liniowej dla tego samego zestawu danych empirycznych bez wymuszenia punktu $[0,0]$ przyjmuje odpowiednio postać: $y = 459286x + 194609$, gdzie $r^2 = 0,9996$, **rys. 11**. Na podstawie prostych regresji z i bez wymuszenia przejścia przez punkt $[0,0]$ obliczono współczynniki determinacji, które wynoszą odpowiednio $0,99971 \cong 1,0 > r^2 = 0,9996 \cong 1,0$. Należy zatem uznać, że proste regresji w sposób adekwatny wyjaśniają analizowane zjawisko. Obliczona funkcja regresji liniowej dla tego samego zestawu danych empirycznych wskazuje, że współczynnik determinacji r^2 dla kalibracji z wymuszeniem $[0,0]$ jest większy niż bez wymuszenia, co jest sytuacją pożądaną z teoretycznego punktu widzenia³². Na podstawie obserwowanych różnic można wysnuć wniosek, że w tym przypadku nie zależy on istotnie od tego, czy funkcja przechodzi przez punkt $[0,0]$, czy też nie.

Rys. 11. Linia regresji dla kalibracji z użyciem zewnętrznych wzorcowych mieszanin Hx dla $n = 3$ replikacji oraz $m = 8$ wzorców bez wymuszenia punktu $[0,0]$.



źródło: opracowanie własne

Poniżej na **rys. 12-13**, przedstawiono wyniki analizy regresji liniowej dla obu wykresów kalibracyjnych.

³² prostej regresji powinna przechodzić przez początek układu współrzędnych zatem oszacowany wyraz wolny powinien wynieść $a = 0$. Zaś współczynnik kierunkowy powinien być identyczny z wartością $b = 1$ (12).

Rys. 12. Wyniki analizy regresji dla wykresu kalibracyjnego z użyciem mieszanin Hx dla n = 3 replikacji oraz m = 8 wzorców z wymuszeniem punktu [0; 0].

PODSUMOWANIE - WYŚCIE								
Statystyki regresji								
Wielokrotność R		0,999855354						
R kwadrat		0,999710689						
Dopasowany R kwadrat		0,956232429						
Błąd standardowy		219777,1133						
Obserwacje		24						
ANALIZA WARIANCJI								
	df	SS	MS	F	Istotność F			
Regresja	1	3,83886E+15	3,83886E+15	79476,33839	1,2262E-40			
Resztkowy	23	1,13095E+12	48301979547					
Razem	24	3,83998E+15						
	Współczynniki	Błąd standardowy	t Stat	Wartość-p	Dolne 95%	Górne 95%	Dolne 95,0%	Górne 95,0%
Przecięcie	0	#N/D	#N/D	#N/D	#N/D	#N/D	#N/D	#N/D
Nominal Oxygen concentration %v/v	464527,3454	1647,753843	281,9154809	3,3274E-42	461118,7066	467936	461118,707	467935,984

źródło: opracowanie własne w Excel

Rys. 13. Wyniki analizy regresji dla wykresu kalibracyjnego z użyciem mieszanin Hx dla n = 3 replikacji oraz m = 8 wzorców bez wymuszenia punktu [0; 0].

PODSUMOWANIE - WYŚCIE								
Statystyki regresji								
Wielokrotność R		0,99980096						
R kwadrat		0,99960196						
Dopasowany R kwadrat		0,999583867						
Błąd standardowy		177196,943						
Obserwacje		24						
ANALIZA WARIANCJI								
	df	SS	MS	F	Istotność F			
Regresja	1	1,73474E+15	1,73474E+15	55248,83509	6,68448E-39			
Reszkowy	22	6,90773E+11	31398756616					
Razem	23	1,73544E+15						
	Współczynniki	Błąd standardowy	t Stat	Wartość-p	Dolne 95%	Górne 95%	Dolne 95,0%	Górne 95,0%
Przecięcie	194609,3366	93199,29618	3,658118633	0,001383259	84280,74905	304938	84280,749	304937,924
Nominal Oxygen concentration %v/v	459285,7436	1953,985795	235,0507075	6,68448E-39	455233,4251	463338	455233,43	463338,062

źródło: opracowanie własne w Excel

W kolejnym etapie testem F zweryfikowano istotność obserwowanych różnic wariancji obu postaci modelu. Testowano wartość hipotezy zerowej $H_0: F = \frac{\sigma^2_{y=bx}}{\sigma^2_{y=bx+a}}$ względem alternatywnej $H_1: F \neq \frac{\sigma^2_{y=bx}}{\sigma^2_{y=bx+a}}$. Wartość statystyki testowej porównano z wartością krytyczną rozkładu F_{kr} dla przyjętego poziomu istotności $\alpha = 0,05$ oraz obliczonych liczb stopni swobody $f_1 = n_1 - 1; f_2 = n_2 - 1$ grup równolicznych zbiorów wyników dla: $y = bx$ i $y = bx + a$. Jeżeli $F \geq F_{kr}$, to można założyć, że obliczone wartości odchylenia standardowego nie różnią się w sposób statystycznie istotny. Ponieważ: $F = \frac{\sigma^2_{y=bx}}{\sigma^2_{y=bx+a}} = 0,8571 < F_{kr}(P, f_1, f_2) = 4,2037$ należy zaakceptować H_0 i uznać, że wariancje nie różnią się w sposób istotny. W takim przypadku do dalszego wnioskowania należy przyjąć preferowaną z punktu widzenia teoretycznego (13) uproszczoną formę funkcji $y = bx$ w postaci $y = 464527x$ (11). Otrzymana prosta regresji $y = 464527x$ posłuży w praktyce do oszacowania poprzez interpolację stężenia tlenu w testowanej mieszaninie helioksowej.

Na etapie wnioskowania istotnym jest dokonanie oceny błędów losowych współczynników kierunkowego i wyrazu wolnego równania prostej. Błąd losowy liczony wzdłuż osi y należy

obliczyć ze statystyki $S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}}$ ^{33, 34}. Różnica $y_i - \hat{y}_i$ jest różnicą pomiędzy warto-

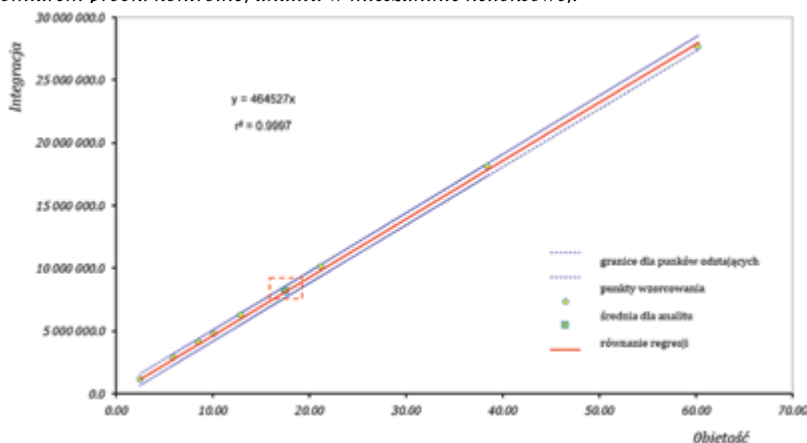
ścią zmierzonego i -tego sygnału a wartością obliczoną na podstawie równania regresji dla i -tego etalonu próbki kalibracyjnej i zależności $y = 464527x$ ³⁵. Uzyskana różnica jest miarą dopasowania prostej do serii danych empirycznych. Na tej podstawie można obliczyć odchylenie standardowe

nachylenia $S_b = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_{02} - m_{x02})^2}}$ oraz wyrazu wolnego z zależności $S_a = S_{y/x} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_{02}^2}{n \sum_{i=1}^n (x_{02} - m_{x02})^2}}$

na podstawie danych z **tab. 5-6**³⁶. Wartości odchyłeń standardowych dla współczynników a i b można wykorzystać do wyznaczenia granic przedziału ufności odpowiednio dla współczynnika kierunkowego $b \pm t_{n-2} \cdot S_b$ oraz $a \pm t_{n-2} \cdot S_a$, gdzie t_{n-2} jest wartością statystyki dla rozkładu t -studa na poziomie istotności $\alpha = 0,05$ i $f = n - 2$ liczbach stopni swobody.

Oszacowania wariancji wykorzystano do wyznaczenia granic przedziału ufności dla predykcji prowadzonej na podstawie prostej regresji przy wykorzystaniu dwustronnego rozkładu t -Studenta, **rys. 14**. Na wykresie oznaczono również średnią wartość integracji pomiarów tlenu (analitu) w próbce kontrolnej mieszaniny helioksowej.

Rys. 14. Linia regresji wraz z przedziałem ufności dla $P = 0,95$ i $\alpha = 0,05$ dla kalibracji z użyciem mieszanin Hx dla $n = 3$ replikacji oraz $m = 8$ wzorców z wymuszeniem punktu $[0, 0]$ i naniesionym pomiarem próbki kontrolnej analitu w mieszaninie helioksowej.



źródło: opracowanie na podstawie danych własnych opracowany w arkuszu Excel (11)

33 we wzorze należy zwrócić uwagę na zmianę liczby stopni swobody na $n - 2$.

34 w przypadku kalibracji jednopunktowej kalibracji dla funkcji $y = bx$ współczynnik b można wyliczyć dzieląc m_{y0} przez wartość x . Jest to metoda mniej pracochłonna, wtedy odchylenie standardowe regresji $S_{y/x} \approx S$ odchyleniu standardowemu z serii pomiarów z n replikacji (13).

35 inaczej ujmując przewidywane Peak Area Ratio

36 jeżeli dotyczy

Tabela. 6 Rezultaty pomiarów próbek wzorcowych wraz z obliczeniami dla mieszaniny helioksowej

Observacja	$\hat{y}_i$	$y_i - \hat{y}_i$	$(y_i - \hat{y}_i)^2$	x_{O_2}	$x_{O_2}^2$
1	2745356,611	98331,38896	9669062054	5,91	34,9281
2	2745356,611	125044,389	15636099209	5,91	34,9281
3	2745356,611	66264,38896	4390969244	5,91	34,9281
4	17837850,06	252374,9384	63693109527	38,40	1474,56
5	17837850,06	264458,9384	69938530094	38,40	1474,56
6	17837850,06	205105,9384	42068445963	38,40	1474,56
7	5992402,755	245470,2449	60255641145	12,90	166,41
8	5992402,755	265454,2449	70465956150	12,90	166,41
9	5992402,755	274140,2449	75152873889	12,90	166,41
10	9847979,722	290959,2785	84657301737	21,20	449,44
11	9847979,722	307153,2785	94343156485	21,20	449,44
12	9847979,722	267288,2785	71443023816	21,20	449,44
13	1161318,363	-24512,36339	600855958,8	2,50	6,25
14	1161318,363	-29402,36339	864498972,7	2,50	6,25
15	1161318,363	-23927,36339	572518718,6	2,50	6,25
16	3953127,709	122894,291	15103006769	8,51	72,4201
17	3953127,709	130882,291	17130174106	8,51	72,4201
18	3953127,709	94603,29103	8949782674	8,51	72,4201
19	27964546,19	-285090,1903	81276416627	60,20	3624,04
20	27964546,19	-356735,1903	1,2726E+11	60,20	3624,04
21	27964546,19	-413376,1903	1,7088E+11	60,20	3624,04
22	4691726,188	97476,81192	9501728862	10,10	102,01
23	4691726,188	100092,8119	10018570998	10,10	102,01
24	4691726,188	84106,81192	7073955811	10,10	102,01

$$\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 = 1,11095E+12$$

$$\sum_{i=1}^n x_{O_2}^2 = 17790,1746$$

źródło: opracowanie na podstawie badań własnych

Oznaczenie stężenia tlenu i błędu losowego

Po wyznaczeniu wartości współczynnika kierunkowego i wyrazu wolnego bardzo prosto na zasadzie interpolacji można obliczyć stężenie analitu odpowiadające zmierzonej wartości sygnału chromatografu gazowego. W takim przypadku niezbędną koniecznością staje się oszacowanie wielkości błędu związanego z oszacowaniem poszukiwanego stężenia próbki

kontrolnej. Średnia z nominalnych stężeń $m = 8$ etalonów $\bar{m}_{x_{O_2}} = \frac{\sum_{x=1}^n x_{O_2}}{n} = 19,97\%_v$ oraz

średniej wartości integracji $m_{Y_{O_2}} = 9364249,208$ **tab. 5**. Obliczenie wartości pomiaru x_0 otrzymano na podstawie uproszczonego³⁷ równania w celu wyliczenia odchylenia standardowego

$$S_{x_0} = \frac{s_{y/x}}{b} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(\hat{y}_0 - m_{y_{O_2}})^2}{b^2 \sum_i (x_{O_2} - m_{x_{O_2}})^2}}$$

Ze względu na replikację pomiaru próbki kontrolnej

wielu etalonów ostatecznie zastosowano do obliczeń po otrzymaniu odczytu wartości sygnału

instrumentalnego modyfikację ww. zależności w postaci:

$$S_{x_0} = \frac{s_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(\hat{y}_0 - m_{y_{O_2}})^2}{b^2 \sum_i (x_{O_2} - m_{x_{O_2}})^2}}$$

gdzie: y_0 – wynik pomiaru sygnału dla próbki, w której określamy stężenie analitu x_0 . Dla do-

37 z pominięciem wielkości łącznego błędu losowego związanego z oszacowaniem stężenia

konania wielokrotnego odczytu wartości sygnału instrumentalnego należy przyjąć wartość średnią z tych odczytów jako $\bar{y}_0$. S_{x_0} – obliczone odchylenie standardowe wyliczonego stężenia x_0 , $S_{y/x}$ – statystyka opisująca błąd losowy liczony wzdłuż osi y .

Granice przedziału ufności x_0 obliczono z: $x_0 \pm t_{n-2} S_{x_0}$, gdzie obliczone $\sum_i (x_i - \bar{x})^2 \equiv \sum_i (x_{O_2} - m_{x_{O_2}})^2 = 8223,75$ **tab. 5-6**. Dla próbki kontrolnej mieszaniny helioksowej Hx o zawartości tlenu $x_{wzO_2} = 17,1 \pm 0,171\%_{\nu} O_2$ ($k = 2$, $P = 0,95$) uzyskano wyniki dla $n = 3$ pomiarów przy automatycznym dozowaniu próbki kontrolnej do chromatografu w analogicznych warunkach wykonywania pomiaru uzyskując średnią wartość integracji tlenu $\bar{y}_0 = 8141072$. Z równania $y = 464527x$ obliczono poszukiwane stężenie tlenu $C_{O_2} = 17,53\%_{\nu}$ i oszacowano

przedział ufności z zależności: $S_{x_0} = \frac{S_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{y}_0 - m_{y_{O_2}})^2}{b^2 \sum_i (x_{O_2} - m_{x_{O_2}})^2}} = 0,29$. Dla rozkładu t -Studenta

o poziomie istotności $\alpha = 0,05$ oraz $f = n - 2 = 22$ stopni swobody, znaleziona wartość statystyki testowej $t_{(n-2)} = 2,074$ zatem przedział ufności dla obliczonego stężenia tlenu w próbce kontrolnej można zapisać jako: $x_0 \pm t_{(n-2)} \cdot S_{x_0} \rightarrow C_{O_2} = 17,53 \pm 0,60\%_{\nu}$. Najprostszą metodą redukcji błędu oszacowania jest zwiększenie ilości wykonanych replikacji pomiarów kontrolnych próbki z $n = 3$ do 5 przy utrzymaniu minimum $m \geq 6 - 7$ punktów kalibracyjnych w zakresie prostoliniowej charakterystyki czujnika TCD . Obliczone granice przedziału ufności $t_{(n-2)} \cdot S_{x_0}$ dla n replikacji i m etalonów wskazują, że z prawdopodobieństwem 95% wartość rzeczywista wielkości mierzonej znajduje się w granicach od $t_{(n-2)} \cdot S_{x_0} < x_0 < t_{(n-2)} \cdot S_{x_0}$. W konsekwencji: $x_{wz} = 17,1 \pm 0,171\%_{\nu} \in C_{O_2} = [16,93 \div 18,13]\%_{\nu}$. Uzyskany wynik oznaczenia zawartości tlenu w helioksie pomimo, że jest wiarygodny w praktyce nie jest w pełni użyteczny. Ze względu na obserwowaną poprawność wyniku pomiaru względem weryfikowanej wartości nominalnej oraz niepewność większą niż $0,1 \cdot T$ bezsporne podjęcie decyzji o kwalifikacji mieszaniny do nurkowania jest dość kłopotliwe lub wręcz niemożliwe.

W uzyskanym wyniku pomiaru niepewność jego wyznaczenia oszacowano na podstawie funkcji $y = 464527x$ opisanej współczynnikiem determinacji $r^2 = 0,99971$ ³⁸. Należy dostrzec, że obserwowane dane kalibracyjne wskazują na rozproszenie wokół linii regresji i to właśnie rozrzut, a nie liniowość funkcji regresji jest używana do oszacowania błędu w obrębie dowolnej interpolowanej wartości na podstawie danych kalibracji **rys. 8-9**. Obserwowana różnica między wyznaczonym stężeniem tlenu w próbce kontrolnej $\bar{x}_{O_2} = 17,53 \pm 0,60\%_{\nu}$ ($k = 2,074$ i $P = 0,95$) a nominalną wartością stężenia tlenu w etalonie $x_{wzO_2} = 17,1 \pm 0,171\%_{\nu}$ ($k = 2$, $P = 0,95$) mogłaby świadczyć o występowaniu błędu systematycznego *bias*. Mając na uwadze, że niepewność oszacowania stężenia tlenu w etalonie jest równa rozszerzonej niepewności po-

dzielonej przez współczynnik rozszerzenia obliczono: $\frac{U}{k} = \frac{0,171}{2} = 0,0855\%_{\nu} O_2$ a ns.

porównano wyznaczoną wartość stężenia tlenu $\bar{x}_{O_2} = 17,53\%_{\nu}$ z wartością referencyjną³⁹

³⁸ Na wynik pomiaru wpływają obliczone składniki resztkowe funkcji regresji liniowej.

³⁹ certyfikowanego materiału odniesienia

$x_{wzO_2} = 17,1\%$, oraz zweryfikowano hipotezę H_0 : bias = 0 wobec alternatywnej H_1 : bias $\neq 0$ (14),

(16). Obliczona wartość statystyki testowej $t = \frac{\bar{x}_{O_2} - x_{wzO_2}}{s_{x_0}} \sqrt{n} = \frac{17,53 - 17,1}{0,29} \sqrt{24} = 7,26$ jest większa

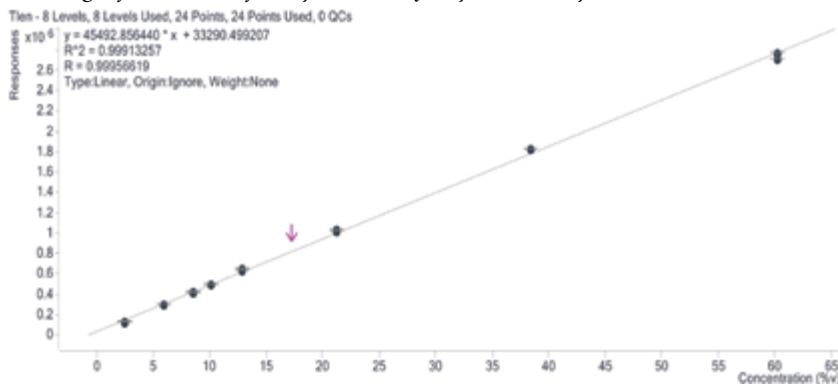
od wartości krytycznej $t = 7,26 > t_{kr} = 2,064$ dla $f = n - 1$ i poziomu istotności $\alpha = 0,05$, gdzie $p\text{-value} = 0$. Dlatego odrzucono hipotezę H_0 na rzecz alternatywnej H_1 , przyjmując, że pomiar jest obciążony występowaniem istotnego statystycznie błędu systematycznego $bias = 0,43\%$. Następnie uwzględniono wpływ niepewności wyznaczenia wzorca i pomiaru. Porównano wynik $\bar{x}_{O_2} = 17,53\%$ serii pomiarów z wartością etalonu $x_{wz} = 17,1\%$ z uwzględnieniem odpowiednio wartości niepewności⁴⁰ serii pomiaru $u_x = 0,60$ (dla $k = 2,074$, $P = 0,95$) oraz wzorca $u_{xwz} = 0,171$ (dla $k = 2$, $P = 0,95$)⁴¹.

Obliczenia wykonano z zależności: $\Delta = |\bar{x}_{O_2} - x_{wz}| < 2\sqrt{u_x^2 + u_{xwz}^2}$, zatem

$U_\Delta \rightarrow |17,53 - 17,1| < 2\sqrt{0,6^2 + 0,0855^2} = 0,43 < 1,212$ potwierdzono tym samym, że po uwzględnieniu wartości niepewności wyznaczenia wzorca i pomiaru wynik pomiaru jest zgodny z wartością odniesienia a obserwowana różnica nie jest statystycznie istotna (14).

W konsekwencji braku możliwości podjęcia jednoznacznej decyzji co do kwalifikacji mieszaniny helioksovej do nurkowania zdecydowano o wykonaniu obliczeń dla tego samego empirycznego zestawu danych pomiarowych z użyciem odmiennej metody integracji w programie Agilent Mass Hunter Quantitative Analysis⁴² wykreślając funkcję kalibracyjną, rys. 15 oraz analizę regresji, rys. 16.

Rys. 15. Linia regresji dla kalibracji z użyciem zewnętrznych wzorcowych mieszanin Hx dla $n = 3$



źródło: opracowanie własne z użyciem Agilent Mass Hunter Quantitative Analysis⁴³

40 do obliczeń niepewność wartości odniesienia jest równa rozszerzonej niepewności podzielonej przez współczynnik rozszerzenia: $\frac{U}{k} = \frac{0,212}{2} = 0,106\%$

41 z atestu wzorca nr 1495569 z dnia 27.09.2017 roku wydane przez Linde Gaz Polska.

42 analiza ilościowa Mass Hunter dzieli się na trzy kategorie integratorów, w sumie siedem typów zautomatyzowanych integratorów. Zastosowano metodę integracji Agile 2. Agile2 – bezparametrowy integrator trzeciej generacji z ulepszonymi liniami bazowymi i wyższą czułością na mniejsze piki – zalecany dla typów danych GC/MS. Kompatybilny z poprzednimi integratorami Agilent w oprogramowaniu do analizy danych MSD Chem Station.

43 uwaga funkcja odwołuje się do nieco innych rezultatów integracji uzyskanych w Mass Hunter Quantitative Analysis, które nie są identyczne jak w Agilent MSD Chem Station

Rys. 16. Wyniki analizy regresji dla wykresu kalibracyjnego z użyciem mieszanin Hx dla $n = 3$ replikacji oraz $m = 8$ wzorców bez wymuszenia punktu $[0; 0]$

PODSUMOWANIE - WYŚCIE								
Statystyki regresji								
Wielokrotność R	0.999566391							
R kwadrat	0.999132371							
Dopasowany R kwadrat	0.999091142							
Błąd standardowy	25916.25113							
Obserwacje	24							
ANALIZA WARIANCJI								
	df	SS	MS	F	Istotność F			
Regresja	1	1.70199E+13	1.70199E+13	25340.29694	3.52E-35			
Resztkowy	22	14776345597	671652072.6					
Razem	23	1.70346E+13						
	Współczynniki	Błąd standardowy	t Stat	Wartość p	Dołna 95%	Górna 95%	Dołna 95.0%	Górna 95.0%
Przecięcie	33290.4992071	7780.756801	4.278568275	0.000365539	17154.19723	49426.80119	17154.19723	49426.80119
Nominal Oxygen concentration %v/v	45492.8564403	285.7636355	159.1863591	3.52E-35	44900.17746	46085.53543	44900.17746	46085.53543

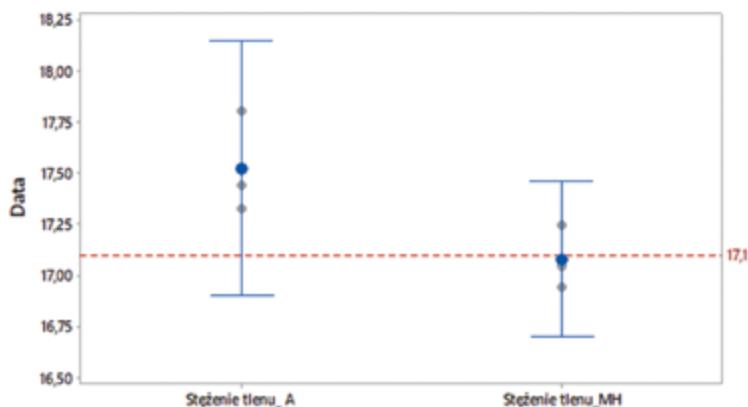
źródło: opracowanie własne w Excel

Dla tej samej próbki kontrolnej mieszaniny helioksovej $x_{wzO_2} = 17,1 \pm 0,171\%$ ($k = 2$, $P = 0,95$) uzyskano wyniki dla $n = 3$ replikacji przy automatycznym dozowaniu próbki kontrolnej do chromatografu w analogicznych warunkach wykonywania pomiaru uzyskując średnią wartość integracji tlenu $\bar{y}_0 = 810305,061227$ z równania $y = 45492,856440x + 33290,499207$ obliczono stężenie tlenu $C_{O_2} = 17,0799 \approx 17,08\%$ ns. oszacowano przedział ufności z wzoru

$$S_{x_0} = \frac{s_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{y}_0 - m y_{O_2})^2}{b^2 \sum (x_{O_2} - m x_{O_2})^2}} = 0,35. \text{ W konsekwencji dokonano wyboru współczynnika}$$

rozszerzenia z tablic rozkładu t -Studenta dla poziomu istotności $\alpha = 0,05$ i $f = n - 2 = 22$ stopni swobody. Znalazona wartość statystyki testowej $t_{(n-2)} = 2,074$ zatem przedział ufności dla obliczonego stężenia tlenu w próbce kontrolnej można zapisać jako $x_0(x_{O_2}) \pm t_{(n-2)} \cdot S_{x_0} = 17,08 \pm 0,72\%_v \approx x_{wzO_2} = 17,1 \pm 0,171\%_v$, **rys.17**.

Rys. 17. Wyniki pomiarów stężenia tlenu dla próbki kontrolnej mieszaniny helioksovej Hx o zawartości tlenu $x_{wzO_2} = 17,1 \pm 0,171\%$ ($k = 2$, $P = 0,95$) przy różnych metodach integracji oraz kalibracji dla $n = 3$ replikacji pomiaru i $m = 8$ etalonów kalibracyjnych



źródło: opracowanie własne w Minitab

Na podstawie rezultatu pomiaru można intuicyjnie wnioskować, że pomiar nie jest obciążony występowaniem istotnego statystycznie błędu systematycznego bias a wynik dobrze odwzorowuje wartość próbki kontrolnej. Bez wątpienia metoda kalibracji oraz odwzorowanie funkcji z i bez wymuszenia punktu $[0; 0]$ oraz integracji chromatogramów wpływa na rezultat uzyskanego pomiaru. Różnica pomiędzy oznaczonym stężeniem tlenu a wartością nominalną w próbce kontrolnej w drugim przypadku wynosi $\Delta = 17,08 - 17,1 = 0,02\%$, O_2 .

W celu zwiększenia użyteczności wyniku należy dążyć do zmniejszenia przedziału ufności pomiarów i poprawy precyzji oszacowania. Przy zwiększeniu replikacji błąd wyznaczenia stężenia z zależności S_{x_0} istotnie maleje wraz ze wzrostem liczności analiz n i punktów kalibracyjnych m . Ze względu na nakład pracy w stosunku do osiągniętej skali poprawy wykonanie $n = 3 - 5$ pomiarów przy zastosowaniu $n = 5 - 6$ etalonów powinno być wystarczające w większości przypadków⁴⁴. W praktyce kalibracja osiąga najlepsze wyniki, gdy sygnał instrumentalny odpowiada punktowi położonemu blisko środka ciężkości danych kalibracyjnych (15).

W trakcie badań dokonano również określenia stabilności pomiaru w czasie. Po wykonaniu kalibracji i nieprzerwanej pracy chromatografu w okresie 30 dni, ponownie odłożono wartości integracji jako odpowiedzi na te same objętości próbek etalonów wykreślając funkcje. Dla obu rozkładów z i bez wymuszenia punktu $[0; 0]$ współczynniki determinacji przed i po 30-dniowym okresie wynoszą $r^2 = 0,9979$ i $r^2 = 0,998$, zatem w obu przypadkach funkcje modelują adekwatnie obserwowane zjawisko. Wniosek przy stałej pracy chromatografu krzywe wzorcowania odtwarzają z dostateczną dokładnością wartości wzorców z porównywalną precyzją w czasie do 30 dni. W przypadku wyłączenia chromatografu wykonanie ponownej kalibracji jest koniecznością. Wyniki tych badań nie będą przytaczane, gdyż zostały już opisane (11).

W celu monitorowania jakości dokonanej kalibracji użytecznym jest zastosowanie kart kontrolnych *Shewarta*⁴⁵ dla poszczególnych metod oznaczenia składników mieszanin. Karta ta pozwala na obserwowanie zmienności w czasie i ocenę jakości kalibracji przy jednoczesnym oszacowaniu odchylenia standardowego⁴⁶. Zaleca się użycie 2 materiałów referencyjnych niepokrywających punktów kalibracyjnych, które są mierzone w regularnych odstępach czasu. Na etapie szacowania stężenia analitu wykorzystujemy wykonany wcześniej wykres kalibracyjnych. Ujawnione różnice pomiędzy faktyczną zawartością analitu w etalonie a oszacowaną wartością stężenia nanosimy na kartę kontrolną obserwując uzyskany rozkład zmienności. Odchylenia od rozkładu mogą świadczyć o wpływie przyczyn deterministycznych na pomiar i utracie kontroli statystycznej nad procesem pomiarowym (15).

Zastosowanie kart ułatwia również prowadzenie wnioskowania w zakresie aktualnej i potencjalnej zdolności procesu⁴⁷ względem granic jego tolerancji. W celu oceny zdolności procesu pomiarowego do spełnienia krytycznych normatywnych wymagań jakościowych

44 dla małych m maleje liczba stopi swobody a zatem i wzrasta wartość statystyki testowej T we wzorze na obliczenie granic przedziału ufności

45 ang. control charts

46 wymaga wykonania większej ilości pomiarów wartości referencyjnej w czasie

47 krótko i długoterminowej

CTQ zastosowano wskaźniki zdolności urządzenia pomiarowego C_g^{48} oraz C_{gk}^{49} . Ich wartości powinny być większe $C_g, C_{gk} > 1,33^{50}$. Analizowanie wskaźników daje możliwość identyfikacji występowania zakłóceń deterministycznych, które powodują niestabilność procesu pomiarowego. Wskaźnik rozrzutu systemu pomiarowego C_g wyrażający potencjalną zdolność urządzenia pomiarowego do wypełnienia krytycznych wymagań jakościowych CTQ obliczono z za-

leżności: $C_g = \frac{k}{6 \cdot s_g} \cdot T$, gdzie: s_g – odchylenie standardowe wyników pomiarów⁵¹, T – tolerancja

procesu tj. $T = 1$ ponieważ dokładność sporządzenia mieszaniny helioksowej zgodnie z wymaganiami SZRP w granicach od 10 – 20%_v wynosi $\pm 0,5\%$ _v (1), (17). Wskaźnik wycentrowania C_{gk} wskazujący zdolność rzeczywistą procesu, uwzględniający jego aktualne wypośrodkowa-

nie i rozrzut obliczono z zależności: $C_{gk} = \frac{(\frac{k}{200} \cdot T) - |\bar{x} - x_{wz}|}{3 \cdot s_g}$, gdzie $\bar{x}$ – wartość średnia procesu,

x_{wz} – wartość referencyjna wzorca. Wynika z tego, że wskaźniki odnoszone są do granic $k = 0,1 \div 0,2 T = 0,1 \div 0,2$ (USL-LSL).

Uproszczonym roboczym sposobem sprawdzenia skuteczności dokonanej kalibracji przy ciągłej pracy chromatografu jest wykonanie oznaczenie zawartości badanego związku w certyfikowanej próbce o stężeniu zbliżonym do spodziewanego w próbkach badanych w co najmniej $n = 2 - 3$ powtórzeniach. Jeżeli rozstęp wyników $R = \max(x_i) - \min(x_i)$ nie przekracza 5% względnych ($R_{\%} = 100 \cdot R / \bar{x}$), to jako wynik ostateczny należy przyjąć wartość średnią wyników z dwóch powtórzeń $\bar{x} = (x_1 + x_2)/2$. Obliczoną wartość średnią $\bar{x}$ należy porównać z wartością certyfikowaną $x_{wz} \pm U$ (18) (16). Ten sposób podejścia uwzględnia wartość certyfikowaną, wynik pomiaru i związane z nimi niepewności, które są następnie łączone a niepewność rozszerzona jest porównywana ze zidentyfikowaną różnicą między wartością średnią $\bar{x}$ i wartością certyfikowaną x_{wz} ⁵². W tym celu należy obliczyć bezwzględną różnicę między średnią wartością zmierzoną i wartością certyfikowaną x_{wz} można jako $\Delta = |\bar{x} - x_{wz}|$. Oszacować S_x w próbie na podstawie rozstępu wyników R : $S_x \approx R/4$ ⁵³ (18). Obliczyć niepewność wartości średniej (nie-pew-

ność standardową) $u_{\bar{x}} = \frac{S_x}{\sqrt{2}}$. Obliczyć niepewność Δ z niepewności wartości certyfikowanej u_{wz} i niepewności wyniku pomiaru $u_{\Delta} = \sqrt{u_{\bar{x}}^2 + u_{wz}^2}$ ⁵⁴, następnie obliczyć niepewność rozszerzo-

48 wskazujący możliwości systemu pomiarowego ze względu na precyzję.

49 wskazujący możliwości systemu pomiarowego ze względu na precyzję i poprawność.

50 w procesach zaleca się, o ile to możliwe, aby wartość wskaźnika wynosiła $C_{pk} > 1,33$. Wszędzie, gdzie jakość produktu jest priorytetowa, przyjmuje się wartość wskaźników zdolności na poziomie co najmniej $C_p, C_{pk} > 1,67$.

51 przyjmuje się również niekiedy wartość $5,15 s_g$ zamiast przyjętej $6 \cdot s_g$ wynika to z faktu, że w tym zakresie powinno mieścić się 99% z wszystkich wyników pomiarów.

52 w celu sprawdzenia czy uzyskana w skutek pomiaru wartość nie różni się w sposób statystycznie istotny od wartości certyfikowanej (oczekiwanej) można zastosować test t-Studenta, metodę obliczania stosunku otrzymanych wyników i niepewności ich wyznaczenia $R \pm U$, metodę porównania wartości obliczonych. Należy uwzględnić niepewność wyznaczenia certyfikowanego materiału odniesienia (etalonu).

53 estymator odchylenia standardowego dla danych pomiarowych podlegających rozkładowi normalnemu

54 np. niepewność wartości materiału odniesienia $x_{wz} = 600 \pm 1$ ppm (dla $k = 2$) jest równa rozszerzonej niepewności podzielonej przez współczynnik rozszerzenia: $U/k = 1/2 = 0,5$ ppm.

ną U_{Δ} , odpowiadająca poziomowi ufności około $P = 0,95\%$ i poziomowi istotności $\alpha = 0,05$, dla współczynnika rozszerzenia $k = 2$, $U_{\Delta} = 2 \cdot u_{\Delta}$. Porównanie wyniku pomiaru z wzorcem z uwzględnieniem wartości niepewności jego wyznaczenia $\Delta = |\bar{x} - x_{wz}| < 2\sqrt{u_x^2 + u_{wz}^2} = U_{\Delta}$. Jeżeli $\Delta \leq U_{\Delta}$ to oznacza, że nie ma istotnej różnicy między wynikiem pomiaru i wartością certyfikowaną⁵⁵. W przeciwnym przypadku, gdy $\Delta \geq U_{\Delta}$ ⁵⁶, należy wykonać pełną kalibrację metody a następnie zweryfikować jej skuteczność.

Należy pamiętać, że aby wnioskować o przebiegu procesu należy prawidłowo analizować i interpretować wykonywane pomiary dokonane za pomocą zdolnych⁵⁷ systemów pomiarowych. Zgodnie z wymaganiami PN-EN ISO 10012 (5) skuteczny system zarządzania pomiarami (19) powinien zapewnić ich przystosowanie do zamierzonego użycia oraz mają istotny wpływ na osiąganie celów dotyczących jakości produktu⁵⁸ i procesu⁵⁹(20).

Podsumowanie

Uzyskany wynik oznaczenia zawartości tlenu w helioksie pomimo, że wiarygodny w pewnych przypadkach może nie być użyteczny. Obserwowana rozbieżność wyniku pomiaru względem wartości nominalnej oraz duża niepewność pomiaru utrudnia podjęcie ostatecznej decyzji⁶⁰ o kwalifikacji mieszaniny do nurkowania.

Wykonane pomiary posiadają dość dużą niepewność, która w pewnych warunkach może być nie akceptowalna jak np. w trakcie nurkowań saturowanych, gdzie na etapie kompresji wykorzystujemy ubogą mieszaninę Hx 2,5%. W takim przypadku stosując metodę kompresji za pomocą dwu helioksów o różnym składzie wykonywanie obliczeń może być dość problematyczne, możemy napotkać trudności interpretacyjne związane ze zmianą głębokości przełączenia mieszaniny startowej np. $Hx_1 = Hx$ 8,0% na kolejną użytą do kompresji na plateau saturacji $Hx_2 = Hx$ 2,5%. W konsekwencji po osiągnięciu plateau ciśnienie cząstkowe może leżeć poza granicami przyjętych założeń $p_{O_2} \approx 44\text{--}45\text{kPa}$. Oczywiście nie stanowi to istotnego problemu, gdyż w fazie kompresji kontroluje się stale parametry w szczególności p_{O_2} minimum co 3 mH₂O zgodnie z harmonogramem sprężania. Nie zmienia to faktu, że wiele czynników ma wpływ na homogenizację atmosfery a w przypadku przeszacowania składu mieszanin może to doprowadzić do konieczności podjęcia działań polegających na wykonaniu korekty ciśnienia cząstkowego tlenu p_{O_2} . W takiej sytuacji dobrą praktyką wydaje się przyjęcie kryterium najgorszych okoliczności tj. przyjęcie do obliczeń większego stężenia tlenu w mieszaninie (w granicach niepewności oznaczenia) a w konsekwencji niedoszacowanie ciśnienia cząstkowego tlenu. Zawsze

55 wynik jest uznawany za zgodny z wartością odniesienia z uwzględnieniem niepewności jej wyznaczenia

56 to wynik jest uznawany za niezgodny z wartością odniesienia wraz z niepewnością jej wyznaczenia

57 zdolność oznacza spełnienie przez system pomiarowych następujących cech jakościowych: rozdzielczość, niepewność, dokładność, powtarzalność, odtwarzalność, powtarzalność i stabilność w czasie.

58 procesy pomiarowe muszą być metrologicznie potwierdzone.

59 Ten powinien być uregulowany, tj. stabilny, wycentrowany i pod kontrolą, jeśli spełnione zostaną krytyczne wymagania jakościowe CTQ wynikające z NO-07-A005:2010

60 kierownikowi nurkowania

z punktu widzenia praktycznego łatwiej jest podnieść w sposób kontrolowany poziom p_{O_2} do wymaganej wartości niż go obniżyć co jest oczywiście możliwe choć bardziej problematyczne i niezalecane.

W celu zwiększenia użyteczności wyniku należy dążyć do zmniejszenia oszacowania przedziału ufności i poprawy precyzji poprzez zwiększenia ilości punktów kalibracyjnych. Zaleca się wykonanie pomiarów dla $m = 5 \div 6$ wzorców pokrywających zakres zmienności analizowanego procesu przy wykonywaniu minimum $n = 3 \div 5$ replikacji pomiaru. Alternatywnie, jeżeli to konieczne dokonanie kalibracji jednopunktowej lub wieloprzedziałowej przy uwzględnieniu faktu, że kalibracja ta przynosi najlepsze efekty, jeżeli zmierzony sygnał instrumentalny odpowiada środkowi ciężkości danych kalibracyjnych. Szczególnie należy zwrócić uwagę na zakres liniowości charakterystyki kalibrowanego detektora. W celu oszacowania stężenia próbki kontrolnej mieszaniny helioksowej należy wykonać co najmniej $n \in [3 - 5]$ replikacji. Zmiany precyzji oszacowania są szczególnie istotne przy porównaniu małych licznosci do $n \leq 5$ pomiarów dalsze ich zwiększanie nie przynosi już tak skokowych zmian jakościowych dla zmniejszenia obliczonego przedziału ufności. Przy szacowaniu niepewności oprócz zastosowanego podejścia można określić niepewność wyniku analizy za pomocą jednej z metod zawartych w EA-4/02 M:2021 (21) (14).

Przy wykonywaniu odpowiedzialnych pomiarów w nurkowaniu należy dążyć do redundancji systemu pomiarowego tak aby zapewnić możliwość wykonania użytecznego i wiarygodnego pomiaru, który będzie stanowił podstawę do wnioskowania o stanie procesu wpływającego na bezpieczeństwo nurków. Jest to niezmiernie ważne dla falsyfikacji lub akceptacji przyjętych hipotez badawczych oraz bezpieczeństwa ekspozycji hiperbarycznych.

Wykonanie pomiarów chromatograficznych dla oznaczenia składników głównych mieszanin helioksowych szczególnie na etapie wytwarzania mieszanin oddechowych jest niezmiernie ważne. Implementacja metod instrumentalnych w KTPP AMW pozwoliła na kompensację ryzyka błędnej oceny składu mieszanin i ustanowienie pełnej kontroli w postaci dwupoziomowej detekcji. Na poziomie laboratoryjnym za pomocą metod instrumentalnych i eksploatacyjnym z wykorzystaniem wielogazowych sensorycznych systemów pomiarowych i wskaźnikowych. Badania eksploatacyjne choć mniej dokładne są idealnym uzupełnieniem kontroli laboratoryjnej (22).

Obserwowane wykonywanie pomiarów w technice nurkowej tylko za pomocą metod analizy chemicznej⁶¹ do ostatecznej oceny składu mieszanin nurkowych bez niepewności wyznaczenia wyniku pomiaru wartości wielkości mierzonej nie powinno być akceptowane. Proces wnioskowania o stanie procesu oparty na wynikach pomiarów uzyskanych przez wykwalifikowanych operatorów stosujących metody analizy instrumentalnej, nie należy porównywać do jakości pomiarów uzyskanych z zastosowaniem prostych analizatorów lub systemów wskaźnikowych. Systemy te nie mogą zastąpić pomiarów laboratoryjnych, ale są ich idealnym

61 wykorzystujących rurki wskaźnikowe jako wskaźniki progowe

uzupełnieniem. Ich kwalifikacja do nadzorowania procesu (np. ekspozycji hiperbarycznej) lub produktu (np. czynnika oddechowego) jest możliwa po walidacji potwierdzającej spełnienie metrologicznych cech jakościowych zgodnie z wymaganiami CTQ⁶².

Publikując niniejszy materiał chciałbym serdecznie podziękować Panu profesorowi AMW – dr hab. inż. Ryszardowi KŁOSOWI, za możliwość przeprowadzenia analiz czynników oddechowych i okazane wsparcie merytoryczne w ramach zadań realizowanych na potrzeby pracy naukowo-badawczej pk.: Tulipan V umowa Nr: DOB-BIO-12-03-001-2022, pt.: „Wpływ wysiłku bojowego i transportu lotniczego na bezpieczeństwo nurków bojowych w trakcie realizacji podwodnych działań bojowych”.

BIBLIOGRAFIA

32. NO-07-A005:2020. Nurkowanie w celach militarnych. Czynniki oddechowe Klasyfikacja, wymagania i badania. Warszawa : WCNJK.
33. 2. Woźniak A. Evaluation of the impact of air breathing pollution on the safety performance of hyperbaric exposure. Zeszyty Naukowe AMW. 2016, ISSN 860-899X, strony 101-111.
34. R Kłos. Możliwości doboru dekompresji dla aparatu nurkowego typu Amphora. Gdynia : Polskie Towarzystwo Medycyny i Techniki Hiperbarycznej, 2012. ISBN 978-83-924989-8-8.
35. ADivP-02(C). Allied Guide to Diving Medical Disorders. Bruksela : NSO, 2020.
36. PN-EN ISO 10012:2004. Wymagania dotyczące procesów pomiarowych i wyposażenia pomiarowego. Warszawa : PKN, 2004.
37. NO-52-A201:2012. Nurkowanie w celach militarnych Przyrządy pomiarowe Klasyfikacja i wymagania. Warszawa : WCNJK.
38. International Conference of Harmonization (ICH) of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use: Text of validation of Analytical Procedures, ICH-Q2A. Geneva : 1994.
39. Sałaciński. SPC statystyczne sterowanie procesami produkcji. Warszawa : Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2016. ISBN 978-83-7207-42-1.
40. R Kłos. Helioksove nurkowania saturowane – podstawy teoretyczne do prowadzenia nurkowań i szkolenia. Wydanie II (poprawione). Gdynia : Polskie Towarzystwo Medycyny i Techniki Hiperbarycznej, 2014. ISBN 978-83-938322-1-7.
41. Obwieszczenie Ministra Obrony Narodowej z dnia 4 października 2018 r. . w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu rozporządzenia Ministra Obrony Narodowej w sprawie warunków bezpieczeństwa wykonywania prac podwodnych w jednostkach organizacyjnych podległych I. Warszawa : brak nazwiska, 2018.

62 ang. critical to quality

42. R Kłos. Charakterystyka detektora *TCD*. Możliwości użycia gazów czystych jako wzorców zawartości głównych składników czynników oddechowych w ilościowej analizie chromatograficznej. Gdynia : KTHP AMW, 2023.
43. W.Wardencki Z.Witkiewicz. Chromatografia gazowa teoria i praktyka. Warszawa : PWN, 2018. ISBN 978-83-01-20065-7.
44. J. Miller J. Miller. Statystyka i chemometria w chemii analitycznej. Warszawa : PWN, 2016. ISBN 978-83-01-18303-5.
45. Namieśnik J. Konieczka P., Zygmunt B., Bulska E. Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych . Warszawa : WNT, 2017. ISBN 978-83-01-19444-4.
46. Linsinger T. Comparison of measurement result with certified value. Retieseweg Belgium : European Comission-Joint Research Centre Institute for Reference Material and Measurement (IRMM), 2010.
47. ADivP-04 (2013) Diving Gas Quality.
48. Stela Pudar Hozo Benjamin Djulbegovic & Iztok Hozo. Estimating the mean and variance from the median, range, and the size of a sample. BMC Medical Research Methodology. Article number: 13 (2005), 2005, Tom volume 5, doi:10.1186/1471-2288-5-13.
49. Sałaciński T. Inżynieria jakości w technikach wytwarzania. Warszawa : Oficyna wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2016. ISBN 978-83-7814-616-2.
50. W. Woźniak A. Kryszak. Analiza zdolności systemu pomiarowego zawartości tlenu w czynniku oddechowym dla nurków. Polish Hyberbaric Research. Vol. 74 Issue 1 pp. 7 – 22, PolHypRes 2021, ISSN: 1734-7009, e-ISSN: 2084-0535 DOI: 0.2478/phr-2021-0001.
51. EA-4/02 M:2021 Ocena niepewności pomiaru przy wzorcowaniu. Warszawa : GUM, 2021. ISBN 83-906546-2-8.
52. A. Woźniak. Zastosowanie systemu pomiarowego ditlenku węgla do kontroli procesu otrzymywania powietrza oddechowego na tlenowe warunki hiperbaryczne. Polish Hyberbaric Research. Vol.73, Issue 4(73)2020 , strony pp.7-26.

STRESZCZENIE:

Zapewnienie bezpieczeństwa nurkowania ze względu na skład czynnika oddechowego w tym mieszanin helioksoowych przeznaczonych do nurkowań krótkotrwałych i saturowanych jest bardzo istotne. Dla uzyskanego wyniku pomiaru za pomocą adekwatnych metod pomiarowych każdorazowo należy wyznaczyć niepewność pomiaru i porównać ją do tolerancji analizowanego procesu/produktu⁶³. Po speł-

63 najczęściej wynikających z wymagań normatywnych

nieniu tego warunku dla każdego z normowanych składników mieszaniny oddechowej można przeznaczyć ją do nurkowania. W artykule opisano proces kalibracji detektora *TCD*⁶⁴ chromatografu gazowego w zakresie oznaczenia tlenu w mieszaninie helioksowej z zastosowaniem metody wzorców zewnętrznych i regresji liniowej. W trakcie badań dokonano weryfikacji stabilności kalibracji detektora ciepłno-przewodnościowego w czasie. W opracowaniu nie uwzględniono sposobów eliminacji błędów grubych oraz systematycznych przyjęto założenie, że proces pomiarowy znajduje się pod kontrolą statystyczną, stąd przedziały ufności zostały oszacowane jedynie dla błędów przypadkowych. W artykule przedstawiono uproszczony sposób szacowania wielkości błędu losowego związanego z oznaczeniem stężenia tlenu w próbce kontrolnej mieszaniny helioksowej. Badania zrealizowano w KTHP AMW⁶⁵ na potrzeby zabezpieczenia DGKN – 120⁶⁶ i realizacji zadania projektowego.

SŁOWA KLUCZOWE: kalibracja, analiza instrumentalna, oszacowanie błędu, mieszaniny helioksove, analiza systemów pomiarowych

ABSTRAKT:

Ensuring diving safety is of vital importance due to the composition of the breathing medium, including heliox intended for short-term and saturation diving. For the measurement result obtained using adequate methods, the measurement uncertainty should be determined each time and compared to the tolerance of the analyzed process/product. Once this condition is met, each of the standardized components of the breathing mixture can be used for diving. The paper describes the process of calibration of the gas chromatograph *TCD* detector for the determination of oxygen in heliox using the external standard method and linear regression. In the course of the research, the stability of the calibration of the thermal conductivity detector was verified over time. The study does not take into account the methods of elimination of gross and systematic errors. It was assumed that the measurement process is under statistical control, hence the confidence intervals were estimated only for random errors. The paper presents a simplified method of estimating the size of the random error associated with the determination of oxygen concentration in a control heliox sample. The research was carried out at the Underwater Works Technology Department at the Mechanical and Electrical Faculty (KTHP AMW) for the purposes of securing DGKN – 120 and the implementation of the design task.

KEYWORDS: calibration, instrumental analysis, error estimation, heliox, measurement system analysis

64 ang. *TCD* – thermal conductivity detector tj. ciepłno – przewodnościowy

65 Katedra Technologii Prac Podwodnych AMW

66 Doświadczalny Głębokowodny System Hiperbaryczny