**不确定度评定报告**

**项目名称:**pH值测定不确定度评定

**测试单位:**扬子江药业集团有限公司

**工作人员: 日期:**

**编写: 日期:**

**审核: 日期:**

**批准: 日期:**

**pH值测定结果的不确定度评定**

**一、测量方法与原理**

依据《中国药典》2015年版四部pH测定法和公司检验操作规程Y-SOP-QC-G-063《培养基采购、使用和销毁管理规程》（4.0版），采用Seven Excellence型pH计测定沙氏葡萄糖液体培养基（SDB）灭菌前的pH值，对结果进行不确定度评定，检测方法如下：

用适宜的标准缓冲液校正pH计后，称取沙氏葡萄糖液体培养基干粉15g，加入500ml纯化水中，微温溶解，依Y-SOP-QC-T-165《pH值测定法》（1.0版）测定培养基灭菌前的pH值，每批读取三次，取三次平均值，即得供试品的pH值。共配制3批，分别测量并计算每批培养基的pH值。

**二、测量模型和不确定度传播率**

2.1.测量模型

pH=pH示值

式中：pH——沙氏葡萄糖液体培养基（SDB）的pH

 pH示值——pH计示值

2.2．不确定度传播率

根据不确定度传播率公式得出：

$$U\left（D\right）rel=\sqrt{U²（m）rel+U²（n）rel+U²（x）rel+U²（y）rel}$$

根据测定过程的各个不确定度分量的评定，计算出测定过程中的不确定度，并评估了合成标准不确定度和扩展不确定度。由于目前尚无有证标准物质可用于评价化验室的操作，因此所有可能的影响因子均需考虑，pH测定，采用pH测定法，不确定度的来源涉及测量的人员、环境、方法等，即样品称量引入的标准不确定度U（m）、标准溶液引入的不确定度U（n）、pH测定引入的不确定度U（x）、pH重复测定引入的不确定度U（y），在标准方法规定的条件下，温度、湿度等影响可忽略不计，得出不确定度数学模型：

$U^{2}（D）rel$=$U^{2}（m）rel$+$U^{2}（n）rel$+$U^{2}（x）rel$+$U^{2}（y）rel$

**三、不确定度主要来源**

经过分析，沙氏葡萄糖液体培养基（SDB）pH值测定的不确定度主要由下面几个方面组成：

1. 样品称量引入的相对标准不确定度U（m）
2. 标准溶液引入的不确定度U（n）
3. pH测定引入的不确定度U（x）
4. pH重复测定引入的不确定度U（y）

**四.输入量的不确定度评定**

* 1. 天平称量引入的不确定度

主要来源于天平称量的重复性、偏载及天平示值不确定度，均属于B类不确定度。

1. 称量重复性

沙氏葡萄糖液体培养基的称量涉及重复多次称量，称量3份样品，每份样品称量3次，测量结果及计算数据见表1。

|  |
| --- |
| 表1 样品称量值结果 |
| 样品名称 | 样品编号 | 称量值结果/g |
| 沙氏葡萄糖液体培养基(SDB)干粉 | 1 | 15.0 |
| 2 | 15.0 |
| 3 | 15.0 |

由称量值结果计算算数平均值为:$\overbar{W}$=$\frac{\sum\_{i=1}^{3}Xi}{3}$=15.0

测量标准差为：

*U*$m1=\sqrt{\frac{1}{n（n-1）}\sum\_{}^{}(xi-\overbar{W)}^{2}}$=0

称量测定引入的相对标准测量不确定度：

$U$m1rel=$\frac{Um1}{\overbar{W}}$=0

1. 偏载

电子天平进行偏载校准时，用最大量程1/3的砝码，放置在1/4秤台面积中，最大值与最小值一般不会超过相应称量的允许误差示值，即0.5g，半宽为0.5g。一般取其误差为偏载校准时的1/3，并服从均匀分布，包含因子k=$\sqrt{3}$，可得该天平偏载不确定度为：

$Um2rel=\frac{0.5e}{3×√3}=\frac{0.5}{3×√3}$=0.09623g

1. 天平示值

该电子天平实际分度值d=0.1g，区间半宽a=d/2=0.05g，服从均匀分布，k=$\sqrt{3}$，该天平示值引入的标准不确定度为：

$Um3rel=\frac{a}{k}=\frac{0.05}{√3}=$0.02887g

因此称量引入的相对不确定度为：

$$Umrel=\sqrt{\left（U^{2}m1rel+U^{2}m2rel+U^{2}m3rel\right）}$$

$$=\sqrt{\left（0^{2}+0.09623^{2}+0.02887^{2}\right）}$$

=0.1005

* 1. 标准溶液引入的不确定度Un

由标准物质定值证书知其不确定度为0.01pH，包含因子k=2，则按正态分布计算标准溶液不确定度为Unrel=$\frac{0.01}{2}=$0.005pH。

* 1. pH值测定允许误差引起的标准测量不确定度U（x）

pH测定的不确定度主要由电极的性能及pH计配套部分特性引入，分别进行评定。

（1）pH计检定仪引入的标准不确定地U（x1）

由pH计检定仪校准证书知允许误差A=0.02pH（k=2），则按正态分布计算：

Ux1rel=$\frac{0.02}{2}$=0.01pH

（2）被校pH的分度值引入的标准不确定度U（w2）

pH计分度值为0.01pH，其半宽为0.005pH（k=$\sqrt{3}$），按照均匀分布计算，则：

Ux2rel=$\frac{0.005}{\sqrt{3}}$=0.00289pH

因此，pH测定允许误差引起的标准测量不确定度：

$$Uxrel=\sqrt{（U^{2}x1rel+U^{2}x2rel）}$$

$$=\sqrt{（0.01^{2}+0.00289^{2}）}$$

=0.01041

* 1. pH重复测定引入的不确定度Uy

样品混合均匀程度、培养基混合均匀程度、仪器设备的分辨率和稳定性、实验人员操作技能等是影响测定结果的重要因素，样品含量重复测定的相对标准不确定度综合体现了样品均匀度、质量测定、体积测量、仪器测量中重复性的随机影响。平行测定样品3次，每份样品测定3次，测定结果及计算数据见表2。

|  |
| --- |
| 表2样品pH值测试结果 |
| 样品名称 | 样品编号 | 测试次数 | 平均值 | pH值结果 |
| 1 | 2 | 3 |
| 沙氏葡萄糖液体培养基(SDB) | 1 | 6.31 | 6.33 | 6.33 | 6.32 | 6.3 |
| 2 | 6.35 | 6.35 | 6.35 | 6.35 | 6.4 |
| 3 | 6.35 | 6.34 | 6.35 | 6.35 | 6.4 |

由pH测定结果计算算数平均值为:$\overbar{W}$=$\frac{\sum\_{i=1}^{3}Xi}{3}$=6.34

测量标准差为：

U$(yw)=\sqrt{\frac{1}{n（n-1）}\sum\_{}^{}(xi-\overbar{W)}^{2}}$=0.03830

pH重复测定引入的相对标准测量不确定度：

$U$yrel=$\frac{U(yw)}{\overbar{W}}$=0.006041

**五、各分量不确定度统计表**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 不确定度来源 | 类型 | 概率分布 | 包含因子 | 相对不确定度 |
| 符号 | 数值 |
| 1 | 称量天平称量引入的不确定度 | Umrel | 0.1005 |
| 天平称量测定引入的相对标准测量不确定度 | A | N/A | N/A | Um1rel | 0 |
| 偏载 | B | 正态 | $$\sqrt{3}$$ | Um2rel | 0.09623 |
| 天平示值 | B | 正态 | $$\sqrt{3}$$ | Um3rel | 0.02887 |
| 2 | 标准溶液引入的不确定度 | B | 正态 | 2 | Unrel | 0.005 |
| 3 | pH测定允许误差引起的标准测量不确定度 | Uxrel | 0.01041 |
| pH计检定仪引入的标准不确定度 | B | 正态 | 2 | Ux1rel | 0.01 |
| 被校pH计的分度值引入的标准不确定度 | B | 均匀 | $$\sqrt{3}$$ | Ux2rel | 0.00289 |
| 4 | pH重复测定引入的相对标准测量不确定度 | A | N/A | N/A | Uyrel | 0.006041 |

**六、合成标准不确定度**

故将上述数据合成的沙氏葡萄糖液体培养基（SDB）pH测定结果的不确定度：

U（D）=$\sqrt{U^{2}mrel+U^{2}nrel+U^{2}xrel+U^{2}yrel }$

=$\sqrt{(0.1005)^{2}+(0.005)^{2}+(0.01041)^{2}+(0.006041)^{2}}$

 =0.1013

**七、扩展不确定度**

依据JJF1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》，取K=2，则：

Uc=0.1013×2=0.2026≈0.20

**八、测量结果**

根据《中国药典2015年版（四部）》通则0631pH值测定法的测试方法，结果报告为：pH=6.34±0.20，第二项为扩展不确定值，k=2。

