

## МОНГОЛ УЛСЫН СТАНДАРТ

Ангилалтын код **03.120.20; 67.020**

Хүнсний бүтээгдэхүүн – Хроматографийн аргаар пестицидийн үлдэгдэл, органик бохирдлын тоон агууламжийг тодорхойлох болон шалгалт тохируулга хийх удирдамж	MNS CEN/TS 17061:2025
Foodstuffs - Guidelines for the calibration and quantitative determination of pesticide residues and organic contaminants using chromatographic methods	CEN/TS 17061:2017

Стандарт, хэмжил зүйн газрын даргын 2025 оны дугаар сарын -ны өдрийн дугаар тогтоолоор батлав.

Энэ стандарт нь 2025 оны дугаар сарын -ны өдрөөс эхлэн хүчинтэй.

### 1 Хамрах хүрээ

Энэхүү “Техникийн шаардлага” нь үлдэгдлийн шинжилгээнд пестицид болон органик бохирдуулагчийг тодорхойлох хроматографийн процедурын шалгалт тохируулга, тоон үнэлгээг гүйцэтгэх удирдамжийг өгөхөөс гадна шалгалт тохируулгад тавигдах үндсэн шаардлагуудыг тодорхойлсон болно.

Шинжилгээний үр дүнг харьцуулах боломжийг олгохын тулд аналитик процедурын шалгалт тохируулга болон шинжилгээний үр дүнгийн үнэлгээг нэгдмэл зарчмын дагуу хийх шаардлагатай (аналитик шинжилгээний өөр өөр аргуудыг хэрэглэж байгаа тохиолдолд ч гэсэн). Эдгээр нь аливаа аргын баталгаажуулалт, лабораторийн чанарын баталгааны үндэс суурийг бүрдүүлж [1], [2], [3] өгнө.

Уг “Техникийн шаардлага” нь таньж тодорхойлох/чанарын шинжилгээ болон, хандлалтын бүтээмжийг авч үзээгүй болно.

### 2 Норматив ишлэл

Энэхүү стандартад норматив эшлэл байхгүй.

### 3 Нэр томъёо, тодорхойлолт

Тус стандартад нэр томъёо болон тодорхойлолтууд байхгүй.

ISO болон IEC-ын зүгээс стандартад ашиглахад зориулсан нэр томъёоны мэдээллийн сан нь доорх цахим хаягт байрлана. Үүнд:

- IEC Электропедиа нь: <http://www.electropedia.org/> цахим хаягт
- ISO -ийн цахим хайлтын платформ нь: <https://www.iso.org/obp> цахим хаягт тус тус байршиж байна.

### 4 Зарчим

Энэхүү стандартаар хроматографийн ажиллагааны шалгалт тохируулга явуулах аргачлалыг тайлбарлана. Дараах шалгалт тохируулгын төрлүүдийн дэлгэрэнгүйг доорх тайлбараас үзнэ үү. Үүнд:

- Шугаман тохируулгын функц бүхий гадаад шалгалт тохируулга

- Квадрат тохируулгын функц бүхий гадаад шалгалт тохируулга
- Дотоод стандарт болон шугаман функц бүхий шалгалт тохируулга
- Дотоод стандарт болон квадрат функц бүхий шалгалт тохируулга
- Тогтвортой изотопын тэмдэглэгээтэй (изотопын шингэрүүлэлтийн шинжилгээ) стандартын шалгалт тохируулга
- Эцсийн ханданд стандартыг нэмэх
- Дээжид стандартыг нэмэх

Дээрх зорилгоор, шалгалт тохируулгын функц болон сонголтын нөхцөлүүдийг жишээн дээр тулгуурлан үзүүлж байна. Шинжилгээ хийхэд бэлэн болсон эцсийн ханданд томъёог ашиглаж тооцооллыг хийнэ (шинжлэх уусмал).

Хроматографийн системийн чадамж, эсвэл чанарын хяналтын карт зэрэг баталгаажуулалтын гол хэрэгслүүдээр тодорхойлолт баталгаажна.

## **5 Ерөнхий мэдээлэл**

Системийн шалгалт тохируулга гэж хэмжигдсэн хэмжигдэхүүн болон агууламж хоорондын хамаарлыг хэлнэ. Шалгалт тохируулгын төрөл нь авч үзэж буй асуудлаас хамаарах ба хэмжилтэд тулгуурласан тодорхой алхмууд бүхий дараалалтайгаар тооцоолол хийгдэнэ.

Үндсэн шалгалт тохируулга нь тодорхой хэмжлийн төхөөрөмжөөр шинжлэгдэхүүнийг анх удаа тодорхойлсон үед хамаарлын функц хэлбэрээр тодорхойлогдох бөгөөд авч үзэж буй хэмжилтийн утгууд дээр үндэслэсэн байна.

Авч үзэж буй асуудал болон ашиглаж буй уусмалын төрлөөс хамааран шалгалт тохируулга нь дараах байдлаар ангилагдана:

- гадаад стандарттай шалгалт тохируулга
- дотоод стандарттай шалгалт тохируулга
- нэмэлт стандарттай шалгалт тохируулга
- нийт явцыг хамарсан шалгалт тохируулга

Гадаад стандарттай шалгалт тохируулгын үед, шалгалт тохируулгын уусмалыг цэвэр уусгагчтай (уусгагчид найруулсан стандарт) эсвэл илрүүлэх гэж буй хэмжигдэхүүнийг тийм ч их хэмжээгээр агуулаагүй дээжийн хандны (матрицад нийцүүлсэн стандарт) аль нэгтэй шалгалт тохируулгын уусмалыг бэлдэнэ.

Агууламжийн утга болон хэмжилтийн утгын хооронд шугаман хамаарлыг тодорхойлоход “Энгийн шугаман регресс” хэрэглэг ба шугаман эсэх шалгуурыг график болон тоон үзүүлэлтээр шалгана.

Манделийн нийцтэй байдлын үзүүлэлт эсхүл үлдэгдлийн шинжилгээ зэрэг тоон үзүүлэлтийг тооцох болно. Үлдэгдэл гэдэг нь регрессийн утга болон хэмжилтийн утгын зөрүү (9.1. Жишээ 1) байна.

## **6 Шалгалт тохируулгын алхмууд болон тооцоолол**

### **6.1 Суурь ойлголт / ухагдахуун**

#### **6.1.1 Ажлын муж**

Хэмжилтийн дээд болон доод утгуудаар тодорхойлогдох агууламжийн муж нь ажлын боломжит мужыг тодорхойлно. Зөвхөн энэ мужид хэмжилтийн утгууд хүчинтэй байх ба аналитик агууламжийг тооцоход хэрэглэж болно. Дээд болон доод утгууд дээр тооцооллын алдаа их байх бөгөөд хамгийн сайн нягтаршил бүхий утгууд нь ажлын мужын голд олдоно.

Хэмжилтийн багажаар аналитикийн агууламжийн хэмжээг тооцоолох хэмжилтийн утга нь ажлын мужид багтах ёстой ба үүнээс хэтэрсэн дээжийг шингэлэх хэрэгтэй. Хэрвээ шалгалт тохируулгыг матрицад нийцүүлсэн уусмалаар хийж байгаа бол матрицын уусмалыг шингэлэх (5-ыг хар) шаардлагатай.

Шалгалт тохируулгын муж нь бодит дээжин дэх үлдэгдэлийн агуулга дээр үндэслэн тодорхойлогдох ба 100 дахин их утга хүртэлх завсарыг авч үзэх шаардлагатай. Боломжтой бол шалгалт тохируулгын уусмалаар хэд хэдэн тохируулгын функцийг байгуулсан байх ёстой.

Бодит ажлын мужын хамгийн доод хязгаар нь шалгалт тохируулгын хамгийн доод түвшинг заана (5-ыг хар). Энэ нь Тайлагнах хязгаар (RL)-тай адилхан эсвэл бага байх ёстой. RL нь Тодорхойлох хязгаар (LOQ)-аас бага байх ёсгүй.

## **6.1.2 Шалгалт тохируулгын цэгүүдийн тоо**

### **6.1.2.1 Ерөнхий**

Шалгалт тохируулгын функцийн ажлын муж тогтоохын тулд өөр өөр концентрац бүхий пестицидийн эсвэл бохирдуулагчийн уусмалыг бэлтгэдэг (шаардлагаас хамаарч гурваас таван шалгалт тохируулгын цэг) ба эдгээр концентрацын хэмжээ аль болох ажлын мужид ижил зайд байхаар сонгоно. Концентрацын хэмжээ нь практикаар тодорхойлогдох хамгийн бага мужаас эхэлнэ. Хэрвээ ажлын муж нь доод утгаас 10 дахин их утга хүртэл тооцох бол дор хаяж гурван цэг байгуулах шаардлагатай бөгөөд харин доод утгаас 100 дахин их утга хүртэл тооцох бол дор хаяж таван цэг хэрэгцээтэй (хамарч байгаа концентрацын хязгаараас хамаарч өөрчлөгдөх ба жишээлбэл хамгийн доод утгаас 1, 3, 10, 30, 100 дахин их гэх мэт) болно.

### **6.1.2.2 Нэг цэгт шалгалт тохируулгыг хүлээн зөвшөөрөх боломж**

Хэрвээ шалгалт тохируулгын функцийн шугаман байдлыг урт хугацаанд шалгаж тогтвортой гэдгийг нь үнэлж тогтоосон мөн хоосон утгууд (blank value) болон тогтмол байх утга хангалттай бага байгаа тохиолдолд нэг цэгээр шалгалт тохируулгыг хийж болно. Ажлын мужын дээд хэсэгт концентрацын түвшин байх ёстой. Хэрвээ шинжилгээний уусмалыг зөвхөн нэг цэгт шалгалт тохируулгын утгатай харьцуулж буй тохиолдолд авч үзэж буй утгууд Европын Эрүүл мэнд, хүнсний аюулгүй байдлын ерөнхий нарийн бичгийн комиссын газар (цаашид DG SANTE гэх)-аас санал болгосон мужид багтаж байх ёстой (илүү дэлгэрэнгүйг 5 аас хар). Гэхдээ шинжилгээний өдөр бүр үндсэн шалгалт тохируулгыг хийж байх ёстой бөгөөд

төлөөлөх нэгдлийн хамгийн бага цэгийн хэмжилтүүдийг зайлшгүй хийх (5-ыг харах) шаардлагатай.

### 6.1.3 Хэмжилтийн утгын зөвшөөрөгдөх тооцоолол (пикийн талбай эсвэл пикийн өндөр ба пикийн харьцаа)

Хэмжилтийн багажаар тодорхойлогдох аналитын пикийн утга нь пикийн өндөр эсхүл талбай бүхий хэсгийг тоон байдлаар үнэлж болно. Онолын түвшинд пикийн өндөр болон талбай бүхий хэсэг нь уусмалын концентрац болон масстай харгалзсан хамааралтай байдаг. Пикийн өндөр нь пикийн суурь болон дээд цэг хоорондох зай байна.

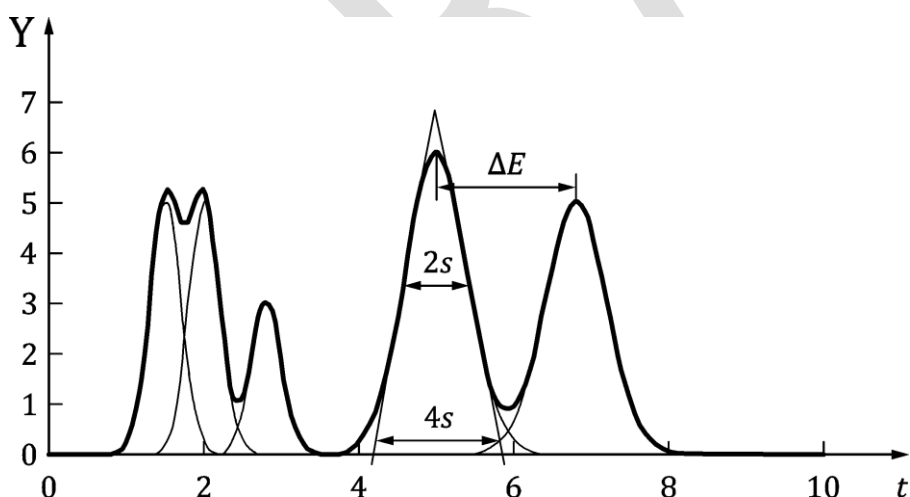
Маш сайн сарниагүй пикийн өндөр нь уусмалын концентрацтай пропорциональ хамааралтай байна.

Пикийн өндрийн үнэлгээг зөвхөн хагас өндөрт (хагас өргөн) давтагдах оргил хэлбэр, тогтмол өргөнтэй тохиолдолд л хийх ёстой бөгөөд 1,25-аас муу утгатай тодорхой бус хоёр пик нь дээрх зайг тооцоход хүндрэл үүсгэдэг.

Нягтаршил  $R$ -ыг  $\Delta E$  утга болон далайцын өргөн  $4s$ -ээр (Зураг 1 болон Томьёо 1-ийг харах) тодорхойлогдоно. Давтамжийн зай  $4s$ -ийг стандартын хазайлт  $s$  эсвэл давтамжийн шүргэгчдийн суурь шугам дээрх зайгаар тодорхойлно.

$$R = \frac{\Delta E}{4 \times s} \quad (1)$$

Пик нь сарниагүй үед пикийн талбайн хэмжээ нь уусмалын концентрацтай шууд хамааралтай. Пикийн өндрөөс ялгаатай нь пикийн талбайн хэмжээ тэгш хэмгүй пик дээр ч гэсэн илүү үнэн зөв үр дүнг гаргадаг. Пикийн талбайг тодорхойлоход тавигдах үндсэн шалгуур нь суурь шугамыг оновчтой тодорхойлох юм.



#### 1-р зураг. Нягтаршлыг (resolution) тодорхойлох нь

Түлхүүр

$t$  – баригдах хугацаа

$Y$  – сигналын эрчим

Пикийн харьцааны тооцоо нь дотоод стандарттай шалгалт тохируулга (ISDT)-д ашиглагдана. Жишээ нь EN 15662 (QuEChERS)-д, тогтвортой изотопууд (stable isotopes) бүхий дотоод стандарттай шалгалт тохируулга зэрэгт ашигладаг. Энэ

шалгалт тохируулгыг гүйцэтгэхэд наад зах нь шинжлэх гэж буй дээж болон шалгалт тохируулгын стандартад нэмсэн дотоод стандартын хэмжээнүүдийн харьцааг мэдэж байх шаардлагатай.

#### **6.1.4 Шалгалт тохируулгын функцүүдийн тогтворжилт**

Шалгалт тохируулгын стандартыг дээж авалтын эхэнд болон төгсгөлд нэмэх шаардлагатай (зааглагдсан шалгалт тохируулга). Хэрэв хоёр шалгалт тохируулгын хоорондох зөрүү нь DG SANTE-ийн тодорхойлсон хязгаараас хэтэрч байвал ялгаж авсан пестицидийн үлдэгдэл эсхүл органикийн агууламж бүхий зааглагдсан дээжийг дахин шинжлэх шаардлагатай.

Түүнчлэн шалгалт тохируулгын утга тайлагнах хязгаар  $RL$  тооцогдох боломжгүй бол дээжийг (дэлгэрэнгүй мэдээллийг [5]-аас үзнэ үү) дахин шинжилнэ.

### **6.2 Шалгалт тохируулгын функц**

#### **6.2.1 Оновчтой шалгалт тохируулгын функцийг сонгох нь**

Шалгалт тохируулгын функц нь шугаман, логарифмын, экспоненциал болон квадрат тэгшитгэл байж болно. Боломжтой үед хялбар хэлбэрийн шалгалт тохируулагч функц хэрэглэх нь зүйтэй. Тэр дундаа шугаман регрессийн төрлийг (жишээлбэл:  $1/x$  эсвэл  $1/x^2$  хэсэгт) ашиглахыг зөвлөдөг.

Уусмалын агуулга (эсхүл масс)-ыг хэвтээ тэнхлэгт, хэмжилтийн багажийн пикийн өндөр эсхүл пикийн талбайн утгыг босоо тэнхлэгт байх графикийг хэмжилтийн функц нь нэгэн утгатай төлөөлөл байна.

Шалгалт тохируулгын функцийн төрлийг тогтоох болон шугаман хамааралтайг шалгахын тулд эхлээд хазайлтын нэгэн төрлийнх байгаа эсэхийг шалгах нь суурь нөхцөл болно.

Хазайлт нь нэгэн төрлийн болохыг шалгахдаа гурваас арвын хооронд ялгаатай концентрацын түвшинд шалгалт тохируулгын уусмалыг бэлтгэж тус бүрд хоёроос зургаан хэмжилтийг хийнэ. Эсхүл ажлын мужын хамгийн бага болон хамгийн их утга бүхий концентрацтай 10 стандарт дээжийг тусад нь шинжилж болно. Ажлын мужын захын утгууд дээр хазайлтын ялгаатай эсэхийг энгийн  $F$  тест (simple  $F$  test for variance) -ээр шалгана.

$F$  тестээр хазайлт хоорондын утга ялгаатай болох нь тогтоогдвол дараах гурван алхмыг авч хэрэгжүүлж болно:

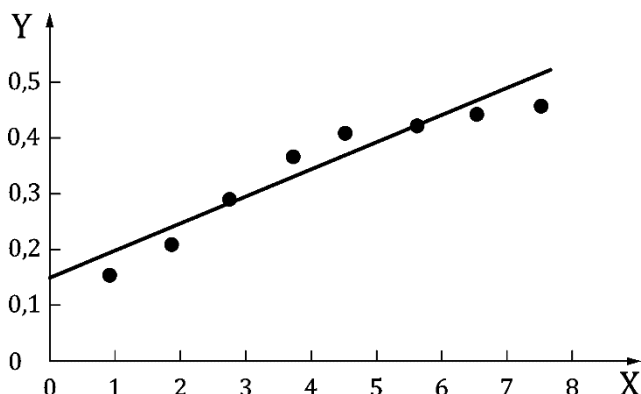
- Ажлын мужыг илүү нарийсгах;
- Жинлэсэн регрессийг хэрэглэх;
- Ялгаатай муруйнуудаар шалгалт тохируулгын функцийг тодорхойлох.

Нэгэн төрлийн бус хазайлттай үед, шалгалт тохируулга хэмжилтийн утгууд алдаа ихтэй байж, итгэлтэй байдлын муж өргөн болно.

Шалгалт тохируулгын функц шугаман хэлбэртэйг шалгахдаа шугаман хамаарал байгаа эсэхийг тестээр шалгана. Үүний тулд Манделийн нийцтэй байдлын үзүүлэлт, эсхүл үлдэгдлийн шинжилгээ зэрэг тоон үзүүлэлтийг ашиглах нь зүйтэй (9.2-ын жишээ 2-ыг харах).

### 6.2.2 Шугаман хэлбэртэй шалгах график тест

Хялбар тохиолдолд шалгалт тохируулгад ашиглах түүвэр болон шугаман тохируулгын функцийн графикийг харьцуулан шинжлэх замаар хэлбэрийг тогтоож болно. Хэрэв шугаман биш байгааг харуулж байгаа тохиолдолд (Зураг 2-ыг харах) статистикийн тестийг хийхгүй байж болно. Харин тодорхой бус нөхцөлтэй тохиолдолд статистикийн тестээр шалгаж болно [3].



Шалгалт тохируулгын функцийн график координатын эх (0,0) цэгийг дайрахгүй байж болно. Нэмэлт жишээнүүдийг (жишээ 9) харж болно.

#### Түлхүүр

**X** концентрац

**Y** Хэмжилтийн утгууд

2-р зураг. Шалгалт тохируулгын график

### 6.2.3 Математик аргаар шугаман байдлыг шалгах

Лабораторийн хэмжилтэд шугаман хамаарлыг шалгах статистикийн аргачлал нь хоёрдугаар зэргийн ач холбогдолтой ба тухайлсан жишээг Жишээ 1, 2 болон [6]-аас харна уу.

Шугаман хамаарлын чухал нэг шалгуур тодорхойлолтын коэффициент  $R^2$ -ыг өргөн ашигладаг. Гэхдээ тодорхойлолтын коэффициент нь шугаман хамаарлын статистик ач холбогдлын тухай хангалттай мэдээлэл болохгүй ба давхар үлдэгдлийн шинжилгээг хийхийг зөвлөдөг. Хэрвээ үлдэгдлийн утга DG-SANTE-ийн тодорхойлсон хүлээн зөвшөөрөх түвшнээс хэтэрч байвал шалгалт тохируулгын өөр функц ашиглах нь зүйтэй [5].

### 6.2.4 Шалгалт тохируулга интерполяцийн функц

Хэд хэдэн аргачлалаар хэмжигдсэн дохио, агуулгын концентрац болон нэгдлийн хэмжээ нь хоорондоо шугаман бус хамааралтай нь тогтоогдвол шугаман регрессийг ашиглах тохиромжгүй ба квадрат тэгшитгэл нь ихэвчлэн тохируулгын тоон үзүүлэлтэд илүү тохиромжтой байдаг.

Шугаман шалгалт тохируулгын функцтэй адил квадрат тэгшитгэлд итгэлтэй байдлын мужыг тооцож болно. Гэсэн ч функцийн хэлбэр төвөгтэй байдаг учраас энэхүү үйлдлийг гүйцэтгэхэд компьютер тооцоолуур ашиглагддаг.

Шугаман бус шалгалт тохируулгын функцийг тодорхойлоход шаардлагатай шалгалт тохируулгын цэгүүдийн тоо нь хүссэн нарийвчлал болон тооцоололд зарцуулах хугацаанаас хамаарна. Шалгалт тохируулгыг илэрхийлэх нэг хэлбэрт бичигдэх интерполяцийн функц байгуулах нь хэрэгцээтэй боловч нийцтэй байх нь ховор, ихэвчлэн хамаарлыг буруу гаргадаг. Тиймээс дараалласан шалгалт тохируулгын цэг бүрийн хооронд ялгаатай боловч оновчтой интерполяцийн функцууд байгуулах нь зүйтэй. Үүн дээр үндэслэн шалгалт тохируулгын функцийн утгыг тооцоходоо өгөгдсөн сигналын утгаас хамаарах ялгаатай функцүүд ашиглана.

Хэрэв шалгалт тохируулгын интерполяцийн функц олон гишүүнт бол шалгалт тохируулгын графикийг мөн чухалчилж сонгоно. Тухайн тохиолдолд урвуу хамаарлыг тодорхойлох шаардлагатай бол эхлээд хэвтээ тэнхлэг болон босоо тэнхлэгийн утгуудыг сольж шалгалт тохируулгын функцийг сонгодог.

Шалгалт тохируулгын функцийг цэг бүрийн хооронд хэсэгчлэн сонгох үед түүврийн утгууд дээр хугарал үүсэхээс зайлсхийж сплайн функцүүдийг сонгож болно. Түүнчлэн функцийн уламжлал нь хэрэгцээтэй үед тодорхой хэсэгт (шалгалт тохируулгын цэгүүд дээр) тасралттай байна.

### **6.3 Матрицын нөлөөллийг шалгах**

Матрицын нөлөөллийг шалгахдаа цэвэр уусгагч болон матриц (матрицад нийцүүлсэн стандарт) дахь стандартын шалгалт тохируулагч шугамтай харьцуулах аргыг хэрэглэдэг (Зураг 11-ыг харах). Матрицын шалгалт тохируулагын дохио нь мэдэгдэхүйц дээгүүр эсвэл доогуур байх нь матрицын нөлөөлөл байгааг илтгэнэ (9.3 – ын Жишээ 3 харах).

Матрицад нийцүүлсэн стандартыг бэлтгэхдээ стандартыг уусгагчид бэлдэж байгаатай адилхан аргаар хийнэ. Ихэвчлэн байнгын дээж бэлтгэдэг аргачлал (ихэнхдээ дотоод стандарт хэрэглэхгүй)-ын дагуу органик уусгагчийн оронд пестицидийн үлдэгдэлгүй сорьцын хандыг хийнэ. Хийн хроматограф болон шингэний хроматографийн шинжилгээний үед матрицын нөлөөллийг гаргаж ирэхийн тулд дээрх аргаар бэлтгэсэн матрицад нийцүүлсэн стандарт  $\geq 80\%$  (V/V) шинжилгээний хяналтын сорьцод агуулж байх ёстой. Адилхан бүтээгдэхүүний пестицидгүй дээжийг хоосон сорьц (алимыг алимын сорьцтой гэх мэт) болгон ашиглаж матрицын нөлөөллийг тооцоход хэрэглэнэ.

Матрицад нийцүүлсэн стандартуудын тогтвортой байдал органик уусгагчид найруулсан стандартуудаас муу байж болох учраас тодорхой хугацаанд шалгаж байх хэрэгтэй.

Хэрвээ тоон үнэлгээ хийхэд хандлалтын явцад цуг хандлагдсан дагалдах нэгдлүүдийн улмаас пикүүд нь давхардаж, тоон утга тодорхой биш болох тохиолдолд харьцуулалт хийхийн тулд тухайн дээжтэй ижил пестицидийн үлдэгдэл агуулаагүй хоосон сорьцыг багажид хэд хэдэн удаа тарьж оруулна.

### **6.4 Үндсэн шалгалт тохируулга ба гадаад стандарттай шалгалт тохируулга**

### 6.4.1 Үндсэн шалгалт тохируулга

Үндсэн шалгалт тохируулгыг хэмжилтийн системийн зохистой ажиллагааг шалгахад ашиглана. Тухайлбал хандлах, задлах, цэвэрлэгээ зэрэг сорьц бэлтгэлийн үе шатуудад ашиглахгүйгээр зөвхөн стандарт уусмалд дүн шинжилгээ хийхэд ашиглана.

Үндсэн шалгалт тохируулгыг хийхийн тулд тохирох концентрацтай ижил хэмжээний шалгалт тохируулгын уусмалыг ашиглан хэмжсэн пикийн талбай/өндрийн утгыг шалгалт тохируулгын уусмалын концентрацтай харьцуулна (9.4, Жишээ 4-ийг үз). Үнэлгээг хамгийн тохиромжтой шалгалт тохируулгын функцээр гүйцэтгэнэ. Хэмжилтийн багажийн сигналын эрчим болон аналитын концентрацын хоорондын тасралтгүй давтагдсан хамаарлыг олж авах нь чухал юм.

Хэрэв матрицын нөлөөлөл нь уусмалд хэмжсэн сигналын утгыг мэдэгдэхүйц ихэсгэх эсвэл багасгахад хүргэдэггүй нь батлагдсан бол үндсэн шалгалт тохируулгын функцийг гадаад стандарттай шалгалт тохируулгын бататгах нөхцөл болгон ашиглаж болно.

### 6.4.2. Гадаад стандарттай шалгалт тохируулгын функцийг сул гишүүнгүй шулууны тэгшитгэлээр илэрхийлэх нь

Тоон шинжилгээ нь пикийн өндөр (пикийн талбай)-ийг тооцож, уусмалын концентрацтай харьцуулснаар хийгдэнэ. Энэ үед адил хэмжээтэйгээр шинжилгээний уусмал болон шалгалт тохируулгын уусмалыг хроматографийн багажид уншуулна. Хэрэв шинжилгээний сигнал нь шугаман хэлбэртэй байгаад координатын эх (0,0) цэгийг дайрч байвал уусмалын концентрацыг дараах хялбар томъёогоор(2) тооцож болно:

$$\rho_A = \frac{y_A}{b} \quad (2)$$

Үүнд:

$\rho_A$  – шинжилгээний уусмалын концентрац [мкг/мл];

$y_A$  – шинжилгээний уусмалд хэмжсэн пикийн өндөр (пикийн талбай) [хэмжигдэхүүн];

$b$  – шалгалт тохируулгын функцийн налалтын коэффициент [хэмжигдэхүүн · мл/мкг].

### 6.4.3 Гадаад стандарттай шугаман шалгалт тохируулгын функцийн тооцоолол

Хэрэв шинжилгээний сигнал нь шугаман хэлбэртэй боловч координатын эх (0,0) цэгийг дайрхааргүй байвал шинжилгээний уусмалын концентрацын өмнөх томъёог хувиргаж авснаар тодорхойлогдоно.

$$\rho_A = \frac{(y_A - c)}{b} \quad (3)$$

Үүнд:

$\rho_A$  – шинжилгээний уусмалын концентрац [мкг/мл];

$y_A$  – шинжилгээний уусмалд хэмжсэн пикийн өндөр (пикийн талбай) [хэмжигдэхүүн];

$b$  – шалгалт тохируулгын функцийн налалтын коэффициент [хэмжигдэхүүн мл/мкг].

$c$  – шалгалт тохируулгын функцийн суурь утга [хэмжигдэхүүн].

#### **6.4.4 Гадаад стандарттай квадратлаг шалгалт тохируулгын функцийн тооцоолол**

Үлдэгдэлийн шинжилгээ болон статистикийн тестүүдээр шугаман шалгалт тохируулгын функцийг сонгох боломжгүй бол квадрат олон гишүүнтээр шалгалт тохируулгын функцийг сонгож болно. Энэ үед уусмалын концентрацын утга нь дараах 2 утгын нэг нь байна:

$$\rho_A = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4a(c - y_A)}}{2a} \quad (4)$$

Үүнд:

$\rho_A$  – шинжилгээний уусмалын концентрац [мкг/мл];

$y_A$  – шинжилгээний уусмалд хэмжсэн дээд утга (хамгийн их талбай)[хэмжигдэхүүн];

$a$  – шалгалт тохируулгын функцийн квадратлах гишүүний налалтын коэффициент [хэмжигдэхүүн·мл<sup>2</sup>/мкг<sup>2</sup>];

$b$  – шалгалт тохируулгын функцийн шугаман гишүүний налалтын коэффициент [хэмжигдэхүүн·мл/мкг];

$c$  – шалгалт тохируулгын функцийн суурь утга [хэмжигдэхүүн].

#### **6.4.5 Гадаад стандарттай шугаман бус (эсхүл жинлэсэн регрессийн) шалгалт тохируулгын функцийн тооцоолол**

Хэрэв шугаман бус (жишээ нь экспоненциал эсвэл логарифм) шалгалт тохируулгын функц шаардлагатай тохиолдолд боломжит тоон тооцоолуур программ ашиглах нь зүйтэй. Ийм программ хангамжийг ашиглахын өмнө тохирох жишээнүүдийг харна уу. Түүнчлэн жинлэсэн регрессийн аргаар шалгалт тохируулгын функцийг тооцоолоход мөн хамаарна.

### **6.5 Дотоод стандарттай шалгалт тохируулга**

#### **6.5.1 Ерөнхий**

Дотоод стандарт нь шинжилгээнд хамрагдах бодисын бүлэгт хамаарахгүй бөгөөд шинжилгээний дээжид байх ёсгүй нэгдэл байвал зохимжтой. Энэ нь төхөөрөмжид хангалттай сигнал үзүүлэх байх ба тусад нь илрүүлэх боломжтой байх хэрэгтэй.

Нэг шинжилгээнд дээж бэлтгэх (цэвэрлэгээ) болон хэмжилтийн явцад гарах алдааг илрүүлэх, шаардлагатай бол нөхөх зорилгоор хэд хэдэн дотоод стандарт ашиглаж болно. Дотоод стандартыг аналитик шинжилгээний үе шатын өөр өөр үеүүдэд төрөл бүрийн шалтгааны улмаас нэмж болно [7]: Үүнд:

- дээжийг задалж хандлахын өмнө хүртэлх бүх алхмуудын алдааг нөхөхийн тулд (шинжлэх бодисын концентрацыг тооцоолох залруулгын стандарт, өөрөөр хэлбэл тоон агууламж тодорхойлох дотоод стандарт);
- дээжийг задалж хандлахын өмнө хүртэлх бүх алхмуудад зөвхөн ялган авал хянах зорилгоор (чанарын баталгаажуулалтын стандарт эсвэл орлуулагч стандарт);
- дээж бэлтгэл ажил дууссаны дараа багаж хэмжилт эхлэхээс өмнө багажийн мэдрэмжийн хэлбэлзэл нэмэлтээр хийсэн уусмалаар үүсэх өөрчлөлтийг тогтворжуулах (залруулгын стандарт) болон ялган авалтын хувь хэмжээг тооцоолоход тус тус ашиглана.

Цаашид зөвхөн залруулгын стандартын хэрэглээг авч үзнэ. Уусмалын дотоод стандарт нь бэлтгэх, илрүүлэх явцтай харьцуулахад яг ижил түвшинд байгаа тохиолдолд энэ аргачлал нь үндэслэлтэй юм. Тогтвортой изотопын тэмдэглэгээтэй нэгдлүүдийг дотоод стандарт болгон ашиглах нь давуу талтай.

Шинжилгээний уусмалд агуулагдах үлдэгдлийг тодорхойлохдоо эхлээд тэдгээрийн шинжилгээний хугацааг харгалзах дотоод стандартын хугацаанд харьцуулна. Гэхдээ үүнээс өмнө дотоод стандартыг тохируулгын функцэд нэмж тодорхойлох шаардлагатай. Хэмжилтийн утгаар тохируулга хийх болон шугаман хамааралтай эсэхийг шалгахдаа уусмалын дээд утга болон дотоод стандартуудын харьцааг агууламжийн харгалзах утга болон дотоод стандартуудын харьцаагаар (9.5, Жишээ 5-ыг үз) ашиглана.

#### **Боломжит алдаа:**

Хэрэв үлдэгдлийг тооцоолоход дотоод стандартыг ашигладаг бол хэмжилтийн сигналын/дохионы эрчим нь бүх тоон утга, улмаар шинжилгээний нягтаршилд нөлөөлдөг. Тодорхойгүй хүчин зүйлүүд нь дотоод стандартын эрчмийг өөрчилж, улмаар үлдэгдэл тооцоолоход алдаа гаргахад хүргэдэг. Тиймээс түүвэр дээжийг цэвэршүүлэх эсвэл сонгомол сигнал бууруулах (матрицын нөлөөгөөр) үед дотоод стандартын алдагдал нь үлдэгдлийн агууламжийн утгыг илүү тооцоолоход хүргэдэг. Эсрэгээрээ матрицын нөлөөллөөс болж дотоод стандартын сигналыг саармагжуулсны үр дүнд илэрсэн бүх уусмалын агуулгыг багасгаж тооцоолоход хүргэдэг. Ийм матрицын нөлөөлөл нь дээжийн бүрэлдэхүүн хэсгүүдийн нэгдлээс үүсдэг бөгөөд ихэвчлэн тодорхой цөөн тооны матрицуудад нэмэгддэг.

Ихэнх тохиолдолд дотоод стандартыг дээр дурдсан алдааны эх үүсвэрийг аль болох бага байлгахар (утгын илүү тооцоолол, матрицын нөлөөлөл гэх мэт) сонгоно.

Дээр дурдсан алдаанаас зайлсхийхийн тулд дотоод стандартын сигналын эрчмийг дарааллуулан шалгаж, шаардлагатай бол хоёр дахь дотоод стандартын эрчимтэй харьцуулж болно. Түүвэр дээж хооронд сигналын эрчим мэдэгдэхүйц хазайлттай тохиолдолд чанарын баталгаажуулалтын нэмэлт арга хэмжээ авах шаардлагатай. Хэрэв тухайлсан ялгаатай утгатай дээж дээр дотоод стандартын сигналыг багаар тооцогдсон бол хоёрдох дотоод стандарттай харьцуулах эсхүл дотоод стандартгүй уусмалтай харьцуулна. Матрицийн нөлөөллийг мөн тухайлсан ялгаатай дээжүүд дээр тест уусмал дахь дотоод стандартын хамгийн их талбайн утгыг адил дотоод стандарттай тохируулалтын уусмалын утгуудтай харьцуулан тодорхойлж болно.

### 6.5.2 Дотоод залруулгын стандартаар тооцоо хийх

Дотоод стандарт бүхий тохируулгын уусмалыг бэлтгэхдээ тогтмол эзлэхүүнтэй дотоод стандартыг ( $V_{ISTD}^{cal}$ ) хувьсах эзлэхүүн бүхий шинжлэх уусмал дээр тодорхой эзлэхүүн ( $V_{cal}$ ) хүртэл шингэлэх замаар бэлтгэнэ.

Дотоод стандартын нэмж үүсгэсэн уусмалын концентрацыг стандарт концентрац ( $\rho_{ISTD}^{cal}$ ) гэж тэмдэглэх бөгөөд тест уусмал дахь дотоод стандартын концентрац ( $\rho_{ISTD}$ ) ойролцоолох утга болно.

Концентрацыг тодорхойлохдоо түүвэр дээжийн сүүлийн ханд дахь дотоод стандартын үнэмлэхүй дээд хэмжээний утга нь дотоод стандарттай тохируулгын үнэмлэхүй дээд хэмжээний 80%-аас 120% -ийн хооронд байна (5):

$$\rho_{ISTD} \approx \rho_{ISTD}^{cal} = \frac{V_{ISTD}^{cal} \cdot \rho_{ISTD}^{stock}}{V_{cal}} \quad (5)$$

Үүнд:

$\rho_{ISTD}^{cal}$  - тохируулгын стандарт дахь дотоод стандартын концентрац [жнь. мкг/мл];

$\rho_{ISTD}$  - шинжилгээний уусмал дахь дотоод стандартын ойролцоолох концентрац [мкг/мл];

$V_{ISTD}^{cal}$  - тохируулгын стандартыг бэлтгэхэд ашигласан дотоод стандартын уусмалын хэмжээ [мл];

$\rho_{ISTD}^{stock}$  - тохируулгын стандартыг бэлтгэхэд ашигласан артындотоод стандарт уусмалын концентрац [мкг/мл];

$V_{cal}$  - хэмжилт хийхэд бэлэн болсон шинжилгээний бодис болон дотоод стандартыг агуулсан шалгалт тохируулгын стандартын хэмжээ [мл].

Тохируулгын функцийг (f) тодорхойлох график нь бэлтгэсэн тохируулгын уусмалд хэмжилсэн давтамжийн дээд утга ( $y_A^{cal}$ ) болон дотоод стандарттай нэмсэн үеийн утга ( $y_{ISTD}^{cal}$ ) хоорондын харьцааг  $\rho_{ISTD}^{cal}$  болон уусмалын концентрацтай ( $\rho_A^{cal}$ ) хоорондын харьцаатай жишиж байгуулагдана (томъёо 6)-г үзнэ үү:

$$y_A^{cal} / y_{ISTD}^{cal} = f(\rho_A^{cal} / \rho_{ISTD}^{cal}) \quad (6)$$

Загварын шинж чанараас хамааран шугаман эсвэл квадрат тохируулгын функцийг ашиглана. Шинжилгээний уусмал дахь концентрацын ( $\rho_A$ ) -г 6.4.3 ба 6.4.4-т өгөгдсөн томъёоллоор тооцно. Гэхдээ энэ хоёр тэгшитгэлд хэмжилтийн дээд утга ( $y_A$ ) нь ( $y_A/y_{ISTD}$ ) харьцаагаар солигдох шаардлагатай.

Шугаман тохируулгын функцийн хэлбэр

$$\rho_A = \frac{(y_A / y_{ISTD} - c)}{b} \times \rho_{ISTD} \quad (7)$$

Квадратлаг тохируулгын функцийн хэлбэр

$$\rho_A = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4a(c - y_A / y_{ISTD})}}{2a} \times \rho_{ISTD} \quad (8)$$

Үүнд:

$\rho_A$  - шинжилгээний уусмалын концентрац [мкг/мл];

$\rho_{ISTD}$  - туршилтын уусмал дахь дотоод стандартын тооцоолсон концентрац [мкг/мл];

$y_A$  - шинжилгээний уусмалд хэмжсэн агууламжийн сигналын хамгийн их тайлбай (эсвэл дээд утга) [давтамж];

$y_{ISTD}$  - туршилтын уусмалд хэмжсэн дотоод стандартын хамгийн их тайлбай (эсвэл дээд утга) [давтамж];

$a$  - тохируулгын функцийн квадратлах гишүүний налалтын коэффициент [нэгж бичихгүй];

$b$  - тохируулгын функцийн шугаман гишүүний налалтын коэффициент [нэгж бичихгүй];

$c$  - тохируулгын функцийн суурь утга [нэгж бичихгүй].

Шугаман тохируулгын функцийн тогтоох жишээг 9.5-ийн 5-р жишээнд үзүүлэв. Тохируулгын уусмал ба шинжилгээний уусмалд дотоод стандарт ижил концентрацтай ( $\rho_{ISTD}^{cal} = \rho_{ISTD}$ ) тохиолдолд тохируулгын функцийг хялбарчилж

болно. Энэ тохиолдолд тохируулгын уусмал дахь агууламжийн концентрац ( $\rho_A^{cal}$ )-ийг  $y_A^{cal}/y_{ISTD}^{cal}$ -тэй хамаарлыг тодорхойлох замаар тохируулгын функцийг олно.

Тиймээс шугаман тохируулгын функцийн хэлбэр дараах байдлаар өөрчлөгдөнө.

$$\rho_A = \frac{(y_A / y_{ISTD} - c)}{b} \quad (9)$$

Мөн квадратлаг тохируулгын функцийн хэлбэр дараах байдлаар өөрчлөгдөнө.

$$\rho_A = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4a(c - y_A / y_{ISTD})}}{2a} \quad (10)$$

### 6.5.3 Тогтвортой изотоптой стандарт нэмэлтүүд

Дээж уусмалын изотоп ( $^1\text{H}$ -ийн оронд  $^2\text{H}$ -г эсвэл  $^{12}\text{C}$ -ийн оронд  $^{13}\text{C}$  г.м)-ыг дотоод стандарт болгон хандлахаас өмнө нэмэх нь матрицын нөлөөг нөхөх боломж бий болгохоос гадна хандлалт болон цэвэрлэгээний явц дахь агууламжийн алдагдлыг мөн нөхөж өгдөг. Энэ нь уусмал болон стандартуудын физик болон химийн шинж чанар бараг адил байгаатай холбоотой.

Хэрэв хэмжээ нь мэдэгдэх тогтвортой изотопын стандартыг мэдэгдэх хэмжээ нь тодорхой шинжилгээний дээжид нэмбэл шинжилгээг гүйцэтгэх, задлан шинжлэгдэх бодисын концентрацыг тооцоолох нь мэдэгдэхүйц хялбар болж, уусгагчийн тохируулга тодорхойлох боломжтой болно. Энэ төрлийн тоон аргачлалыг изотопын шингэрүүлэлтийн шинжилгээ гэж бас нэрлэдэг.

Энэхүү аргыг хэрэглэхийн тулд:

- тодорхойлох гэж буй уусмал тогтвортой изотопын тэмдэглэгээтэй нэгдэл (ихэвчлэн маш үнэтэй) байх ёстой;
- тогтвортой изотопын стандарт дахь концентрац бага байх;
- масс спектрометрийн детектор (mass-selective detector)-ыг тус тус ашиглана.

Хэрэв эдгээр шаардлагыг хангасан бол ялгах хэмжээ, аликвотын хэмжээ (aliquot quantities), шингэрүүлэх хүчин зүйл, матрицын нөлөө болон бусад концентрацыг тодорхойлохгүйгээр энгийн тохируулгын тусламжтайгаар уусмалын концентрацыг тооцож болно. Үндсэндээ тогтвортой изотопын стандартууд нь изотоп солилцох үйл явц ба энэхүү изотопын солилцоог тооцохгүй байхаар стандартыг сонгож авна. Гэвч хоёр стандартын хэмжилтийн сигнал нь бие биедээ мэдэгдэхүйц нөлөө үзүүлэхгүй байхыг баталгаажуулах шаардлагатай хэвээр байна.

Тохируулгын уусмалыг тогтвортой изотоп бүхий тогтмол эзлэхүүн ( $V_{ISTD}^{cal}$ )-тэй дотоод стандарт уусмалыг үндсэн шинжлэх уусмал дээр нэмж тодорхой эзлэхүүн ( $V_{cal}$ )- тэй болтол шингэлэх замаар бэлтгэнэ. Дээжинд агуулагдах дотоод стандартын

концентрац ( $\rho_{ISTD}$ ) нь тохируулгын уусмал дахь дотоод стандартын концентрац ( $\rho_{ISTD}^{cal}$ )-гээр ойролцоо тодорхойлогдох ба концентрацын зөрүүг нарийн мэдэх шаардлагагүй боловч дээжийн эцсийн ханд дахь тогтвортой изотоп бүхий стандартын концентрац тохируулгын стандарт дахь дотоод стандартын концентрацын 30% -аас 300%-ийн хооронд байна.

$$0,30 \times \rho_{ISTD}^{cal} \leq \rho_{ISTD} \leq 3,0 \times \rho_{ISTD}^{cal} \quad (11)$$

Үүнд:

$\rho_{ISTD}^{cal}$  - тохируулгын стандарт дахь тогтвортой изотоп бүхий дотоод стандартын концентрац [жнь. мкг/мл];

$\rho_{ISTD}$  - шинжилгээний уусмал дахь дотоод стандартын концентрац [жнь. мкг/мл];

Тохируулгын шугаман функцийг уусмалын болон тогтвортой изотоп бүхий дотоод стандартын харгалзах хэмжилтийн сигналын хамгийн их талбайн утга ( $y_A^{cal}$ ) ба ( $y_{ISTD}^{cal}$ )-уудын харьцааг тэдгээрийн харгалзах уусмалын хэмжээ ( $m_A^{cal}$ ) ба тогтвортой-изотоптой дотоод стандартын хэмжээ ( $m_{ISTD}^{cal}$ )-ний харьцаатай жишиж байгуулсан графикаар (Томьёо 12-ыг үзнэ үү) тодорхойлно.

$$y_A^{cal} / y_{ISTD}^{cal} = b \times m_A^{cal} / m_{ISTD}^{cal} + c \quad (12)$$

Хэрэв уусмалын болон тогтвортой изотоп бүхий дотоод стандартын харгалзах хэмжилтийн сигналын хамгийн их талбайн утга ( $y_A^{cal}$ ) ба ( $y_{ISTD}^{cal}$ )-уудын харьцаа тохируулгын ажлын мужид байвал дээж уусмалын агуулгын хэмжээг (13) томьёогоор тооцоолно.

$$m_A = \frac{(y_A / y_{ISTD} - c)}{b} \times m_{ISTD} \quad (13)$$

Үүнд:

$m_A$  - шинжилгээний уусмалд агуулагдах (цэвэр) хэмжээ [жнь.  $\mu$ g];

$y_A$  - шинжилгээний уусмалд хэмжсэн сигналын хамгийн их талбай (эсвэл дээд утга) [жнь. давтамж];

$y_{ISTD}$  - шинжилгээний уусмалд хэмжсэн тогтвортой изотоптой стандартын сигналын хамгийн их талбай (эсвэл дээд утга) [жнь. давтамж];

$m_{ISTD}$  – шинжилгээний уусмалд нэмсэн тогтвортой изотоптой стандартын хэмжээ [жнь:  $\mu$ g];

$b$  - тохируулгын функцийн шугаман гишүүний налалтын коэффициент [нэгж бичихгүй];

$c$  - тохируулгын функцийн суурь утга [нэгж бичихгүй].

Энэ тохиолдолд туршилтын дээжид агуулагдах үлдэгдэл буюу шинжлэгдэх бодисын массын хувийг ( $w_A$ ) томьёо (14)-ийн дагуу туршилтын дээжийн мэдэгдэж буй хэмжээ ( $m_{\text{sample}}$ ) -гээр шууд тодорхойлно.

$$w_A = \frac{m_A}{m_{\text{sample}}} \quad (14)$$

Дараа нь дээж боловсруулалтын дагуу харгалзах хандлалт ба аликвотын хэмжээг ашиглан задлан шинжилж буй бодисын концентрацын тооцоог хийж болно. Тогтвортой изотоптой стандарт бүхий шалгалт тохируулгын тооцооны жишээг (Жишээ 6-г үз) 9.6-д үзүүлэв.

## 6.6 Нэмэлт стандарттай тохируулга

### 6.6.1 Ерөнхий

Нэмэлт стандартаар шинжилгээний дээж эсвэл түүний агуулгыг тодорхойлохын тулд өөр өөр хэмжээтэй уусмалаар баяжуулдаг. Дээжин дэх агуулгын хэмжээг тодорхойлохдоо баяжуулсан уусмал (spiked) болон баяжуулаагүй (unspiked) уусмалын хэмжилтийн үр дүнгүүдийг харьцуулан гаргаж авдаг.

Стандарт нэмэлтийг ашиглахын тулд шаардагдах зүйлс [7]:

- Баяжуулалтын түвшинг зохих ёсоор тохируулахын тулд дээжид агуулагдах аналитын барагцаалсан агууламжийн талаар мэддэг байх;
- Баяжуулсан дээж дэх шинжилгээний бодисын концентрац нь шугаман тохируулгын функцийн ажлын мужид байх.

### 6.6.2 Нэмэлт стандартыг эцсийн ханд дээр хийх

Нэмэлт стандартыг эцсийн ханд дээр хийхдээ эцсийн ханд дээр агууламж нь мэдэгдэж байгаа ( $m_{\text{add}}^{\text{aliquot}}$ ) нэмэлтээр баяжуулах ба эдгээр нэмэлтүүдийн концентрацыг дараалсан (жишээ нь 1 : 2 : 3) байхаар сонгоно. Бүх баяжуулагч нэмэлтүүдийг ижил эзлэхүүнтэй ( $V_{\text{End}}$ ) болтол уусгагч нэмж болгоно. Үүний дараа баяжуулсан болон баяжуулаагүй шинжилгээний уусмалын хэмжилтийн сигналын хамгийн их талбай ( $y_A$ )-г тодорхойлж, шугаман регрессийг 15 дугаар томьёогоор тооцоолно.

$$y_A = b \times m_{\text{add}}^{\text{aliquot}} + c \quad (15)$$

Үүнд:

$y_A$  - шинжилгээний уусмалд хэмжсэн сигналын хамгийн их талбай (эсвэл дээд утга)  
[жнь. давтамж];

$m_{add}^{aliquot}$  – баяжуулагч нэмэлт стандартад нэмсэн шинжлэгдэх бодисын хэмжээ [жнь.  $\mu\text{g}$ ];

$b$  - тохируулгын функцийг шугаман гишүүний налалтын коэффициент [давтамж/  $\mu\text{g}$ ];

$c$  - тохируулгын функцийг суурь утга [давтамж].

Эцсийн хандан дах шинжлэгдэх бодисын хэмжээ ( $m_a$ ) нь томьёо 16-д заасны дагуу регрессийн шугамын абсцесс огтлолцлын тоон утгаар тодорхойлогдоно.

$$m_a = \frac{c}{b} \quad (16)$$

Мөн түүнчлэн шинжилгээний дээжийн эцсийн ханданд агуулагдах шинжлэгдэх бодисын концентрацыг 17 дугаар томьёогоор тооцоолно.

$$\rho_a = \frac{m_a}{V_{\text{End}}} \quad (17)$$

Энэ процедур нь зөвхөн хэмжилтийн систем дэх нөлөөллийг, ялангуяа дээж дэх дагалдах бодисуудаас үүсэх матрицын нөлөөг нөхдөг ба шинжилгээний дээжид агуулагдах бодисын хэмжээг регрессийн шугамаар тооцоолдог болохыг 9.7-д байгаа 7-р жишээ (Хүснэгт 10, Зураг 15)-нд дүрслэн харуулав.

### 6.6.3 Нэмэлт стандартыг дээж хандлахын өмнө хийх

Энэ төрлийн нэмэлт нь дээж хандлахаас өмнө шинжлэх уусмал дээр агууламж нь мэдэгдэж байгаа ( $m_{add}^{sample}$ )-г нэмэлтээр баяжуулах ба эдгээр нэмэлтүүдийн концентрац дараалласан (жишээ нь 1 : 2 : 3) байхаар сонгоно. Баяжуулсан болон баяжуулаагүй дээжийг энэхүү аргачлал дээр ялгаатайгаар авч үзэхгүй. Туршилтын дээж дэх шинжлэгдэх бодисын хэмжээг ( $y_A$ ) томьёо 18-д заасны дагуу шугаман регрессээр тооцоолно.

$$y_A = b \times m_{add}^{sample} + c \quad (18)$$

$y_A$  - шинжилгээний уусмалд хэмжсэн сигналын хамгийн их талбай (эсвэл дээд утга)  
[жнь. давтамж];

$m_{add}^{sample}$  - шинжилгээний уусмалд нэмэлтээр хийсэн шинжлэгдэх бодисын хэмжээ  
[жнь.  $\mu\text{g}$ ];

$b$  - тохируулгын функцийг шугаман гишүүний налалтын коэффициент [давтамж/  $\mu\text{g}$ ];

$c$  - тохируулгын функцийг суурь утга [давтамж].

Шинжлэгдэх бодисын хэмжээ ( $m_A$ ) нь томьёо 19-д заасны дагуу регрессийн шугамын абсцесс огтлолцлын тоон утгаар тодорхойлогдоно.

$$m_A = \frac{c}{b} \quad (19)$$

Мөн түүнчлэн  $m_{sample}$  хэмжээ бүхий дээжийн агууламжийн харьцааг 20-р томьёогоор тооцоолно.

$$w_A = \frac{m_A}{m_{sample}} \quad (20)$$

Энэ процедур нь дээжийг хандлах, цэвэрлэх явцад матрицын нөлөөлөл болон ялгах үеийн алдагдлыг нөхдөг. Гэвч дараах нөхцөл тохиолдвол:

- Хэрэв матрицад-тохирох стандартад хэмжилтийн дээж (шинжилгээний дээжтэй ижил пестицидийн үлдэгдэлгүй дээж) байхгүй бол [5]

- Хэрэв ялгаж авах хэмжээ нь хамгийн бага төвшнөөс доогуур байвал (<70%).

Дээж боловсруулалтын дагуу харгалзах хандлалт ба аликвотын эзлэхүүнийг ашиглан аналитын концентрацын тооцоог хийж болно.

## 6.7 Шаталсан тохируулга

Хэсэгчлэн сонгосон ялгах аргын тохируулгаас ялгаатай нь нийт явцыг хамарсан шалгалт тохируулга нь хандлах, өтгөрүүлэх, гидролизжуулах, цэвэршүүлэх зэрэг шинжилгээний бүх үе шатыг багтаадаг ба эдгээрээс үүссэн бүх арга алхмын алдааг бас багтаадаг. Хэдий тийм ч энэхүү арга нь илүү болон дутуу тооцоолсон тохируулгын алдааг засаж өгдөг. Нийт явцыг хамарсан шалгалт тохируулга нь гадаад болон дотоод стандартыг ашиглан хийж болно.

Нийт явцыг хамарсан шалгалт тохируулгыг хийхдээ шинжилгээний эхэнд тодорхойлох шаардлагатай дээжийг мэдэгдэж буй хэмжээг хэмжилтийн дээжид (пестицидийн үлдэгдэлгүй) нэмж өгөөд шинжилгээг тогтсон зааврын дагуу хийж гүйцэтгэнэ.

Дараа нь дээжийн хэмжилтийн сигналын эрчмийг баяжуулсан уусмалын хэмжээ (эсвэл хэмжээний харьцаа)-тэй эсрэг графикаар дүрслэн, хамаарлын хэлбэрээс шалтгаалан шугаман эсвэл квадрат тохируулгын функцийг ашигладаг. Дараа нь туршилтын дээж дэх агууламжийн хэмжээ эсхүл хэмжээний харьцааг 6.4.3 ба 6.4.4-т өгөгдсөн тэгшитгэлийн дагуу тооцоолно.

## 6.8 Химийн хувиргалтад орсон стандарттай тохируулга

Боломжтой бол шалгалт тохируулгын уусмалыг үндсэн дээжээр бэлтгэх хэрэгтэй. Амжилттай тохируулга тодорхойлохын тулд дараах шаардлагыг хангасан байх ёстой.

- эцсийн урвалж нь тогтвортой байх;
- ялган авалт (нөхөн сэргэлт) нь дээжийн агууламжаас үл хамааран дахин ажиглагдахуйц байх.

Шалгалт тохируулга хийхэд 6-р зүйлд заасан бүх процедурыг ашиглаж болно.

ЖИШЭЭ: Этефоныг (2-хлорэтилфосфоны хүчил) этилен болгон хувиргах ба этиленийг хийн хроматографийн аргаар тодорхойлох.

## **7. Чанарын баталгаа**

### **7.1 Хэсэгчилсэн чанарын шалгалт**

#### **7.1.1 Тоног төхөөрөмжийн шалгалт**

Тоног төхөөрөмжийн ажиллагааг шалгах нь шинжилгээний даалгаврын дагуу хийгддэг бөгөөд шинжилгээний тусгай шаардлагыг харгалзан үздэг. Үйл ажиллагааны (гүйцэтгэлийн) туршилтын төрөл, давтамж, стандарт (лавлагаа) утга ба хүлцэл нь үйлдвэрлэгчийн мэдээлэл эсвэл дотоод техникийн үзүүлэлтүүдийн дагуу тодорхойлогддог. Сонгосон дээжийг ялгах (багана) чадвар, мэдрэмж зэрэг шалгуурыг урьдчилан тодорхойлох шаардлагатай. Жишээлбэл: дараалласан дээжийн шинжилгээ эхлүүлэхээс өмнө төхөөрөмжийн хэвийн ажиллагааг хангахын тулд жишиг уусмалаар үйл ажиллагааг шалгах туршилтыг хийдэг. Хэрэв тогтоосон стандарт утгад хүрээгүй бол урьдчилан тодорхойлсон зохих арга хэмжээг авах шаардлагатай.

#### **7.1.2 Тохируулгын хугацааны хоцрогдол**

Төхөөрөмжийг тогтмол үйл ажиллагааны нөхцөлд, агууламж болон хэмжилтийн багажны сигналын хоорондын харьцааны хамаарлыг харуулсан тодорхой хугацааны завсарыг хугацааны хоцрогдол гэнэ. Энэ нь тодорхой хэмжилтийн цэгийг тодорхойлох сигналын мужын хувиар илэрхийлэгдэнэ. Тусгай зохицуулалтыг [5]-аас үзнэ үү.

#### **7.1.3 GC болон HPLC хэмжилтийн гүйцэтгэлийн шалгуур**

SANTE-Баримт бичигт дараах шалгуурын талаарх мэдэгдлүүд багтсан болно: Стандарт бодисын лавлагаа спектрийг ашигласан төхөөрөмжтэй хамт бүртгэх ёстой. Оношилгооны ионыг тодорхойлох тоон (чанарын) үзүүлэлтийг тодорхойлохдоо өгөгдсөн шалгуурыг хангасан байх ёстой. Ялгаатай спектрометрийн алхмууд нь өөр өөр түвшний шаардлагыг тавьдаг тул шаардлагад нийцүүлэн тохируулах хэрэгтэй. Ялангуяа хос баганын (dual-column) техникийг ашиглах явцад ЭБД (ECD), БФД (FPD), АФД (NPD), ДМД (DAD), флюоресценц гэх мэт сонгомол детекторуудыг хийн хроматографи эсвэл ӨМШХ (HPLC) төхөөрөмжтэй холбож ашиглах нь зүйтэй. Энд дээжийг өөр өөр туйл бүхий хоёр баганаар ялгаваржуулалт хийгдэнэ.

## **7.2 Нэгтгэсэн дүнг шалгах нь**

Компьютерийн тусламжтайгаар үнэлгээ хийхдээ холбогдох үр дүнг тодорхойлох сигналын дээд утгуудыг зөвөөр нэгтгэсэн эсэхийг оператор шалгана. Үүний тулд автоматаар нэгтгэсэн сигналын график мэдээллийг ялган шинжилж (хэсэгчлэн томсгон харж), нэгтгэсэн горим хэр үр дүнтэй нэгдсэн мэдээллийг харуулж байгааг дэлгэц дээр шалгах боломжтой. Баталгаажуулалтын сигналын хамгын их утга эсвэл дээд утгыг ашиглах гэх мэт ялгаатай алхмуудаар болон, эдгээрийн төрөл болох “Дээд утгуудын эхлэх болон төгсөх цэгийн хоорондын зай” (valley to valley), “Босоо харьцуулалт зурах” (drop line) эсвэл шүргэгчийн арга зэрэг төрөл бүрийн хувилбаруудын аргачлалаар гүйцэтгэж болно.

### **7.3 Зөвшөөрөгдөх мужын доод хязгаартай холбоотой агууламжгүй/хоосон уусмал**

Тоног төхөөрөмж, химийн бодис, туслах бодис, лабораторийн орчны нөхцөл нь дээжинд хийх хэмжилтийн сигналд өөрчлөлт оруулдаг. Тиймээс хэмжилтийн багажны зохистой ажиллаж байгааг шалгах чухал хэсэг бол агууламжгүй уусмалын (blank value) хэмжилтийн утгыг хянах явдал юм. Аливаа дээжийн авалт нь нэг цэвэр уусмалын шинжилгээг агуулсан байх ёстой бөгөөд энэ нь ерөнхийдөө хоосон урвалж гэсэн үг юм. Шинжилгээний үр дүнг энэхүү дээжийг оруулж үнэлгээг залруулга хийлгүйгээр тохируулгын функцийг тодорхойлох ба ихэвчлэн үр дүнд ашиглахгүй зөвхөн чанарын баталгааны арга хэмжээний үндэслэл болгодог.

Боломжит хувилбаруудаас Агууламжгүй уусмалын сигналын утгын хэмжилтийн диаграмм (хоосон диаграмм) нь дараах алдааг тодорхойлох боломжийг олгодог. Үүнд:

- Урвалж бодис дахь бохирдол;
- Сав, хэмжих хэрэгслийн бохирдол;
- Төхөөрөмжийн алдаа.

Мөн хөндлөнгийн нөлөөлөл нь дээжийн матрицаас (матрицын агуулгагүй уусмалын нөлөөллөөс) шууд үүсэж болно. Жишээлбэл байгалийн бүрэлдэхүүн хэсгүүд, урвалын бүтээгдэхүүн эсвэл бохирдуулагчаас гэх мэт. Эдгээр тохиолдолд үр дүнг зохих ёсоор үнэлэх эсвэл шинжилгээг өөрчлөх шаардлагатай. Тусгай зохицуулалтын талаар [5]-аас үзнэ үү.

Агууламжгүй уусмалын хэмжилтийн утга нь ерөнхийдөө хэвийн (Гауссын) тархалтыг харуулдаггүй ба сөрөг утгагүй байдаг. Боломжтой бол хэд хэдэн хоосон утгыг тодорхойлж, тэдгээрийн тархалтын хэлбэрээс хамааран дараагийн алхмыг тодорхойлох хэрэгтэй.

### **7.4 Тохируулгын давтамж**

Тохируулгын хүчинтэй байдлыг шинэ хэмжилт бүрд баталгаажуулна. Тодорхой хугацааны туршид пестицидийн цуврал хэмжилтийн тохируулга хийх давтамжийг зохицуулж өгсөн байна. Жишээлбэл: DG-SANTE дээрх зохицуулалт. Хэрэв шинэ

хэмжилтээр тодорхойлсон тохируулгын хэлбэр нь өмнө байснаасаа өөрчлөгдсөн тохиолдолд шалтгааныг тодруулж, залруулах эсвэл шинэ тохируулга тодорхойлно.

### **7.5 "Олон арга"-д зориулсан шалгалт тохируулга хийх аналитын тоо**

Тохируулга болон цуврал хэмжилтийг аль болох олон дээж уусмалд хийх шаардлагатай. Тодорхой тайлбарыг [5]-аас үзнэ үү.

### **7.6 Олон давталт бүхий сигналын утгатай агууламжуудтай харьцах нь**

Зарчмын хувьд тоон утгыг тодорхойлох хоёр боломж байдаг. Нэгдүгээрт: зөвхөн цор ганц агуулгын хэмжээг тодорхойлох, Хоёрдугаарт бүх (дан) агуулгын хэмжээг тодорхойлох юм. Эхний тохиолдолд шинжилгээний бодисын нийт концентрацыг тодорхойлохын тулд дундаж утгыг нэгж утгуудаас тооцно. Аль аргыг сонгох нь олон давталтын хэмжилтийн боломж болон хэмжилтийн сигналын эрчмээс ихээхэн шалтгаална. Стандарт болон дээжийн агууламжуудын хэмжилтийн сигналын эрчмүүдийн хооронд мэдэгдэхүйц ялгаа гарсан тохиолдолд үр дүнг зөвөөр тооцох боломжгүй ( жишээлбэл, үйлдвэрлэлийн явцад үүдсэн стандартын зөрүү) байдаг.

### **7.7 Чанарын шалгалтын график**

Чанарын шалгалтын график нь шинжилгээ, хэмжилтийн системийн өгөгдлийн чанарыг графикаар дүрслэх арга юм. Шалгалтын графикийг нь төрөл бүрийн зорилгоор ашиглаж болно. Жишээ нь: Нэгж утгын эсвэл дундаж утгын хяналтын график (single value or mean-value control chart), агууламжгүй уусмалын хэмжилтийн утга эсвэл ялган авалтын хяналтын график, хэмжилтийн хязгаарын шалгалтын график эсвэл стандарт хазайлтын хяналтын график гэх мэт ялгаатай (дэлгэрэнгүй мэдээллийг [5] ба [8]-аас үзнэ үү) байна. Лаборатори нь шинжилгээний ажилд чанарын шалгалт тавихад ямар төрлийн график хэрэгцээтэй болон шаардлагатайг тодорхойлно.

Чанарын шалгалтын үр дүн “Хяналтаас гарсан” тохиолдолд шинжилгээ, хэмжилтийн шалгалтыг нэн даруй эхлүүлнэ. Зорилтот утгын хяналтын график (статик хяналтын график) ба Шеухартын (Shewart) хяналтын график (динамик хяналтын график) хоорондын ялгааг

3-р зураг-аас үзнэ үү.

Аль аль нь дараах зүйлсийг тодорхойлно:

- Сонгосон утгын чанарын шаардлага хангах утгууд (дээжийн чанарын хяналтын стандарт утга);
- Чанарын шаардлага хангах хязгаар.

### **Зорилтот утгын хяналтын графикууд:**

Зорилтот утгын хяналтын графикт хяналтын шинжилгээний зөвшөөрөгдөх далайцыг параметрээр тодорхойлдог. Зорилтот утгын хяналтын графикийн хамгийн энгийн

хэлбэр нь зөвхөн дээд ба доод хязгаартай байдаг. Хяналтын утгын хязгаар нь адил нөхцөлтэй ижил утгууд байх ба илүү урт хугацаанд ашиглах боломжийг олгодог.

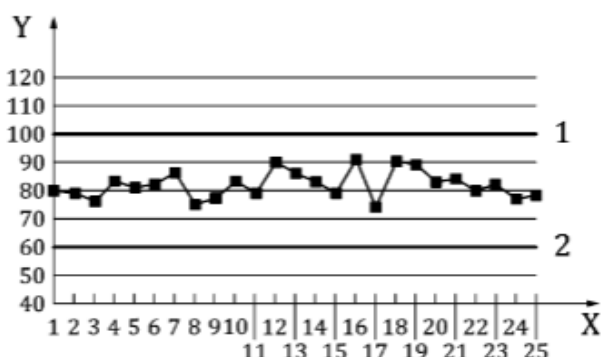
### Шеухартын хяналтын график:

Шеухартын хяналтын графикууд нь "Урьдчилсан үе" гэж нэрлэгддэг хяналтын хэмжилтийн статистик дүн шинжилгээнд үндэслэсэн бөгөөд ихэвчлэн илүү төвөгтэй бүтэцтэй байдаг.

Зарчмын хувьд тэдгээр нь дараах зүйлийг агуулна. Үүнд:

- Тодорхойлсон дундаж утга. Энэ нь зорилтот утга эсвэл арифметик дундаж байж болно;
- Хяналтын шинжилгээнд анхааруулгын хязгаар байх ба энэ хязгаараас давж болох ч, давсан тохиолдолд анхаарал хандуулах шаардлагатай;
- Хяналтын хязгаар нь байж утгуудын дээд болон доод заагдалт бөгөөд хэтрүүлсэн буюу дутсан тохиолдолд нэн даруй засаж залруулах арга хэмжээ авах шаардлагатай.

"Урьдчилсан үе"-д нэг буюу хэд хэдэн хяналтын дээжийг шинжилгээний цуврал бүрд тогтмол шинжилдэг. Хяналтын дээжийн төрлийг лаборатори тодорхойлох ёстой бөгөөд ялгах туршилт эсвэл цэвэр стандарт хэмжилт дээр үндэслэсэн байж болно. Эдгээр хяналтын шинжилгээний үр дүн эсвэл тэдгээрээс гаргаж авсан статистик мэдээллийг диаграммд тасралтгүй оруулдаг. Хяналтын утгуудын дарааллыг (цаг хугацааны цуваа) шууд уншиж болох ба хяналтын графикийн дүрслэл нэмэлт хэмжилт бүрд шинэчлэгддэг. Хэрэв хяналтын график нь хяналтад байгаа шинжилгээний процедурын хяналтаас гарсан нөхцөл байдлыг (out-of-control situation) харуулж байвал алдааны эх үүсвэрийг илрүүлж, арилгасны дараа л ердийн шинжилгээг үргэлжлүүлэхийг зөвшөөрнө.

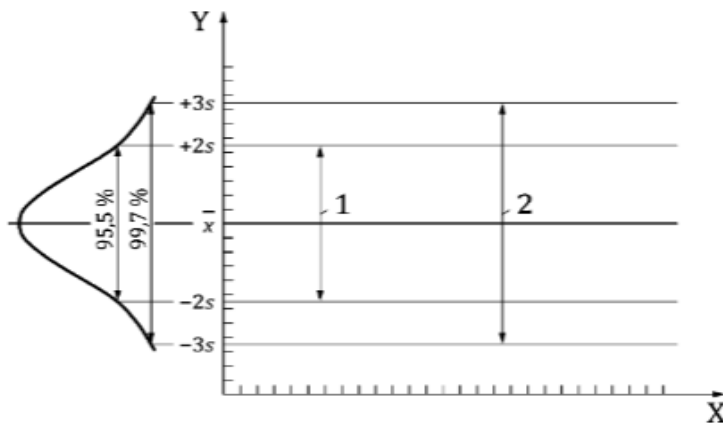


За) —Зорилтот утгын хяналтын график

Түлхүүр үг

1 хяналтын дээд хязгаар

- хэмжсэн утгууд
- 2 хяналтын доод хязгаар
- X хяналтын дээж
- Y ялган авалтын түвшин



3b) - Шеухартын хяналтын график

### Түлхүүр үг

- 1 Анхааруулгын хязгаар
- 2 Хяналтын хязгаар
- X Дээжийн дэс дугаар/ туршилтын дэс дугаар
- Y Концентрац

### 3-р зураг — Хяналтын графикийн жишээ

Эдгээр хязгаарын байрлалыг зөвхөн нягтаршлын хэмжигдэхүүнээр (шалгуур) тодорхойлно. Хэмжилтийн утгуудын дундаж утга ( $x_M$ ) болон стандарт алдааг ( $s$ ) ашиглан, Шеухартын график дээр анхааруулгын хязгаар болон хяналтын хязгаар нь  $x_M \pm 2s$  ба  $x_M \pm 3s$  завсраар тус тус тодорхойлогддог. Хэвтээ тэнхлэгт дээжийн дэс дугаар, огноо, хугацаа тэмдэглэгддэг бол босоо тэнхлэгт нь хяналтын хэмжилтийн утгыг авна.

### Хяналтаас гарсан нөхцөл байдал:

Хэмжилтийн утга тодорхойлогдсон утга эсвэл хязгаараас хэтэрсэн тохиолдолд хяналтаас гарсан нөхцөл байдал үүсдэг. Энэ нь зорилтот утгын хяналтын графикт болон Шеухартын хяналтын графикуудын хязгаарын утгаас давсан тохиолдлууд юм. Энэ үед хяналтын утгын өөрчлөлттэй байдлын шалтгааныг тогтоохын тулд нэн даруй шалгалт шинжилгээ хийнэ.

Ялангуяа Шеухартын хяналтын графикийн хувьд нэмэлт үнэлгээний хэмжигдэхүүнийг ашиглан хяналтаас гарсан нөхцөл байдлын шалтгааныг тодорхойлдог. Жишээлбэл: Дараалласан чанарын хэмжилтийн анхааруулах хязгаараас хэтэрсэн эсвэл мэдэгдэхүйц өөрчлөлтийг (жишээлбэл, тогтмол нэмэгдэж, буурах, үечилсэн утгууд дунджаас дээш/доош байх гэх мэт) энд дурдана. Лабораторийн тусгай үзүүлэлтүүд мөн байх боломжтой. Дэлгэрэнгүй мэдээллийг номзүйгээс үзнэ үү.

Хяналтаас гадуур нөхцөл байдал үүссэн тохиолдолд ялгаатай байдал үүсгэсэн утгуудыг дахин шалгах, давтан шинжилгээ хийх зэргээр боломжит үр дүнг үнэлэх зайлшгүй шаардлагатай.

## 8. Нэгжийн хэлбэр (нэгж, чухал тоонуудын дүрслэл)

Тоон утга, үр дүнг стандарт болон холбогдох албан бичиг баримтыг үндэслэн хамгийн дээд хэмжлийн нэгжээр илэрхийлдэг. Тухайлбал: пестицидийн хувьд мг/кг ([5,9]).

## 9. Жишээ

### 9.1 Жишээ 1- Хазайлтын нэгэн төрлийн бус эсэх байдлыг шалгах

Энэ зорилгоор ажлын мужын дээд ба доод хязгаарт концентрацтай тохируулгын уусмал бэлтгэж, тус бүрдээ 10 удаа дээжийг хэмжин, хэмжилтийн багажаар сигналын дээд утгуудыг хэмжсэн.

Үзүүлэлт	Уусмал 1, 3,1 мкг/мл	Уусмал 2, 51,2мкг/мл
Талбай, хэмжилтийн утга-1	3712	51512
Талбай, хэмжилтийн утга-2	3954	51730
Талбай, хэмжилтийн утга-3	3801	51259
Талбай, хэмжилтийн утга-4	3798	51129
Талбай, хэмжилтийн утга-5	3782	51456
Талбай, хэмжилтийн утга-6	3641	51287
Талбай, хэмжилтийн утга-7	3957	51361
Талбай, хэмжилтийн утга-8	3615	51359
Талбай, хэмжилтийн утга-9	3795	51658
Талбай, хэмжилтийн утга-10	3808	51257
Дундаж утга, давтамж	3786	51400
Стандарт хазайлт, давтамж	112,6	188,8
Вариацийн коэффициент, %	3,0	0,4
Вариаци	12684,0	35653,3
Тестийн утга (TV)	35653,3/12684,0=2,8	

Тестийн утга (TV) хэмжилтийн утгуудын вариацийн утгын харьцаагаар тодорхойлогдох ба Фишерийн  $F$ -тархалтын харьцуулалтын утга  $F$ -тай харьцуулна. Энэ жишээнд  $F(9; 9, P=95\%) = 3,18$ .

Тестийн утга  $TV > F$  хамаарах тохиолдолд хазайлт нь нэгэн төрлийн бус байна. Энэ жишээнд вариаци нь нэгэн төрлийн байна. Тооцооллын нэмэлт жишээг [5]-аас үзнэ үү.

## 9.2 Жишээ 2 – Оновчтой тохируулгын функцийг сонгох нь

Үлдэгдлийн шинжилгээ нь тохируулгын загварт сонгосон функц нь хэмжилтийн үр дүнг хангалттай тайлбарлаж байгаа эсэхийг шалгах бас нэг боломж юм. Үлдэгдэл  $d_i$  нь хэмжилтийн утга,  $y_i$  болон тохируулгын функцийн утга,  $y_{yi}$  хоорондох ялгавараар тодорхойлогдоно (Томъёо 21):

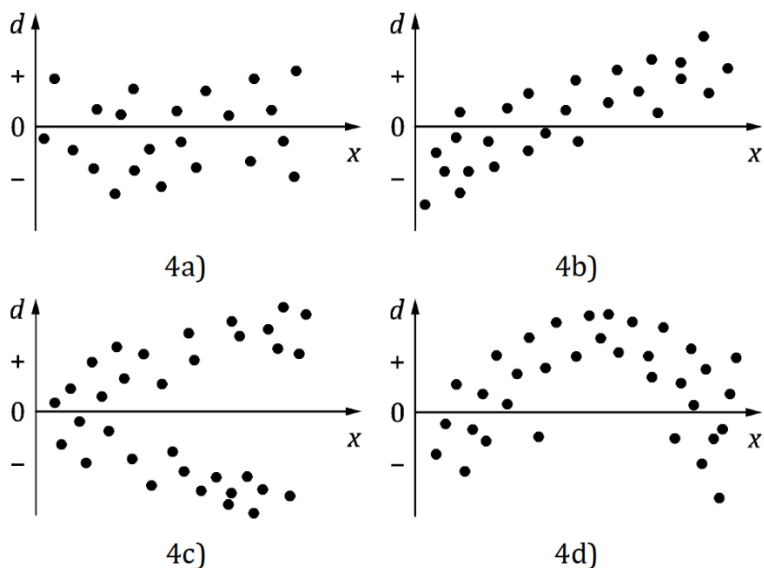
$$d_i = y_i - y_{yi} \quad (21)$$

Энд,

$y_i$  -  $i$ -р хэмжилтийн утга

$y_{yi}$  - хэмжилтийн  $y_i$ -д харгалзах тохируулгын функцийн утга.

Сонгосон арга зөв бол үлдэгдэл  $d_i$  нь хэвийн тархалттай (дундаж нь 0, тэгш хэмтэй) байна (Зураг 4a-г үзнэ үү). Хэрэв, үлдэгдэл ямар нэгэн хазайлттай (эсхүл шинж чанартай) байвал тохируулгын функцийг шалгах шаардлагатай (Зураг 4b-аас 4d-г үзнэ үү) [6].



Тайлбар

4a) хамгийн тохиромжтой тохиолдол, өөрөөр хэлбэл зөв функц сонгогдсон үе

4b) буруу функц эсвэл тооцооллын алдаанаас үүдэлтэй байж болох шугаман хазайлт

4c) хазайлт нь ихсэж байгаа өөрөөр хэлбэл, вариаци нэг төрлийн бус үе

4d) регрессийн функцийг буруу сонгосны улмаас үүссэн шугаман бус үлдэгдэл  
 $x$  концентрац нг/мл

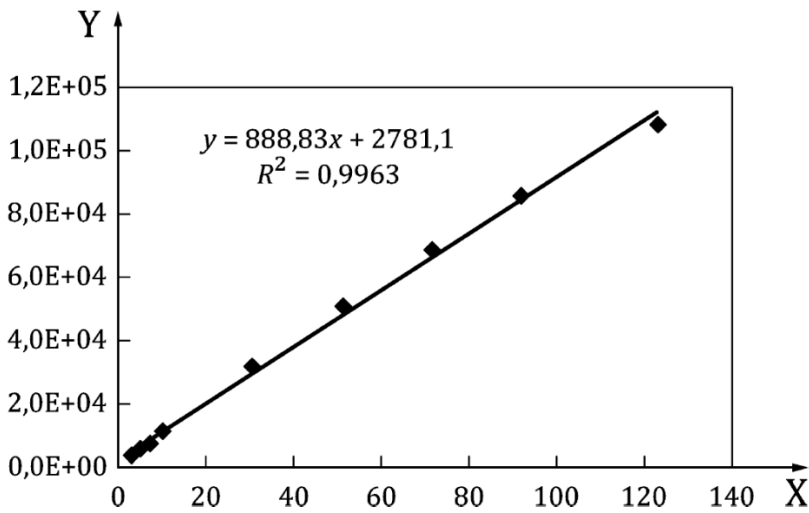
d үлдэгдэл

#### Зураг 4 –Үлдэгдлийн концентрацын график дүрслэл

Тохиромжтой тохируулгын функцийг сонгох арга барилыг 2-р хүснэгтэд өгсөн жишээ өгөгдлийн тусламжтайгаар дүрсэлсэн болно. Эхний алхамд шугаман тохируулгын функцийг ашиглаж, үлдэгдлийг тооцоолов.

Хүснэгт 2- Шугаман тохируулгын функцийн тооцоолол болон тохируулгын өгөгдөл

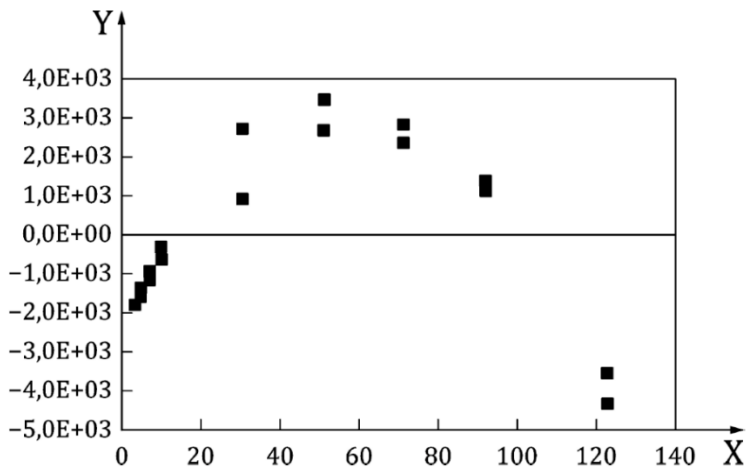
Концентрац нг/мл	Хэмжигдсэн сигнал $y_i$ , давтамж	$y_{yi}$ -ийн тооцоолох (шугаман функцээс)	Зөрүү ( $d_i$ үлдэгдэл)
3,1	3751	5536,5	-1785,5
3,1	3805	5536,5	-1731,5
5,1	5947	7314,2	-1367,2
5,1	5695	7314,2	-1619,2
7,2	8205	9180,7	-975,7
7,2	8055	9180,7	-1125,7
10,2	11502	11847,2	-345,2
10,2	11194	11847,2	-653,2
30,7	31004	30068,3	935,7
30,7	32816	30068,3	2747,7
51,2	51779	48289,3	3489,7
51,2	50987	48289,3	2697,7
71,7	68903	66510,4	2392,6
71,7	69348	66510,4	2837,6
92,2	86034	84731,5	1302,5
92,2	85910	84731,5	1178,5
123,1	108602	112196,4	-3594,4
123,1	107812	112196,4	-4384,4
Шугаман гишүүний налалтын коэффициент $b$		888,8	
Суурь утга $c$		2781,1	



### Тайлбар

- Тохируулгын цэг
  - Тохируулгын шугаман функцийг муруй
- X Концентрац нг/мл  
Y хэмжсэн сигналын тоон утга

**5-р зураг - Шугаман тохируулгын функцийг регрессийн шугам болон хэмжилтийн үр дүн**



### Тайлбар

- X концентрац нг/мл  
Y үлдэгдэл

**6-р зураг - Шугаман тохируулгын функцийг үлдэгдлийн график**

Хэдийгээр жишээн дээрх тодорхойлох коэффициент ( $R^2 = 0,9963$ ) хангалттай гарсан ч үлдэгдлийн график (Зураг 6) нь тохируулгын функц оновчтой бус болохыг харуулж байна.

Сонгосон шугаман тохируулгын функц нь тохирох эсэхийг Манделийн [5]-ын дагуу тохиромжтой байдлын тестээр баталгаажуулсан тохиолдолд энэхүү дүгнэлт статистикийн хувьд ач холбогдолтой болно. Жишээ нь: Тохиромжтой байдлын

тестийг гүйцэтгэхдээ, хэмжилтийн өгөгдлийг шугаман болон квадратлаг тохируулгын функцээр тооцсон үр дүн хүснэгт 2, хүснэгт 3-ын тусламжтай үлдэгдлүүдийн стандарт хазайлтыг тооцвол:

$S_{y\_linear}$  –шугаман функц : 2376,0

$S_{y\_quadratic}$  –квадратлаг функц : 415,1

Үлдэгдлийн стандарт хазайлтуудаас шугаман тохируулга болон квадратлаг тохируулгын утга хоорондын зөрүүг тооцоолж тестийн утга,  $\Delta S^2$  тодорхойлно.

$$\Delta S^2 = (n - 2)S_{y\_linear}^2 - (n - 3)S_{y\_quadratic}^2$$

Энд  $n$  нь тохируулгын нийт өгөгдлийн цэгийн тоо (жишээнд,  $n=18$ ). Тестийн утга,  $TV$  нь  $\Delta S^2$ -ийн коэффициент ба квадрат шалгалт нь тохируулгын үлдэгдлийн вариацийн харьцаагаар тодорхойлно.

$$TV = \frac{\Delta S^2}{S_{y\_quadratic}^2} = 509.3$$

Харгалзах тестийн хүснэгтийн утга,  $F$  нь  $F(1; 15; 99)=8,68$  байх ба  $TV > F$  тул квадратлаг тохируулгын функц нь илүү оновчтой байна.

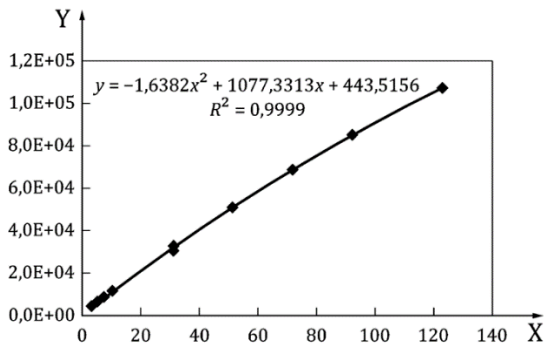
Квадрат тохируулгын функцын тооцооллыг 3-р хүснэгт ба 7-р зурагт үзүүлэв. Зураг 8-ын үлдэгдлийн график нь квадратлаг тохируулгын функц нь мөн тохиромжтой байгааг харуулж байна.

Хэдийгээр квадратлаг тохируулгын функц нь тооцоолол хийхэд илүү хугацаа шаарддаг ч шугаман тохируулгын функцийг илүүд үздэг. Шугаман функцийг ашиглахын тулд ажлын мужыг жишээнд заасны дагуу ( Хүснэгт-4, Зураг-9, 10) нарийсгаж тооцоог хийдэг.

3-р хүснэгт – Квадрат тохируулгын функцын тооцоолол болон тохируулгын өгөгдөл

Концентрац нг/мл	Хэмжигдсэн сигнал $y_i$ давтамж	Тооцоолсон $y_i$ (квадрат функцээр)	Зөрүү $d_i$ (үлдэгдэл)
3,1	3751	3767,5	-16,5
3,1	3805	3767,5	37,5
5,1	5947	5895,3	51,7
5,1	5695	5895,3	-200,3
7,2	8205	8115,4	89,6
7,2	8055	8115,4	-60,4
10,2	11502	11261,9	240,1
10,2	11194	11261,9	-67,9
30,7	31004	31973,6	-969,6
30,7	32816	31973,6	842,4
51,2	51779	51308,5	470,5
51,2	50987	51308,5	-321,5
71,7	68903	69266,4	-363,4
71,7	69348	69266,4	81,6
92,2	86034	85847,5	186,5
92,2	85910	85847,5	62,5
123,1	108602	108238,5	363,5

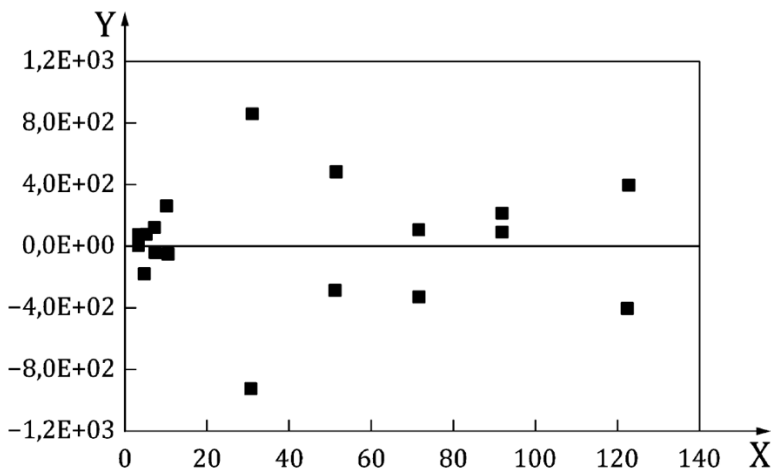
123,1	107812	108238,5	-426,5
квадратлах коэффициент $a$	гишүүний	налалтын	-1,6
Шугаман коэффициент $b$	гишүүний	налалтын	1077,3
Суурь утга $c$			443,5



### Тайлбар

- Тохируулгын цэгүүд
  - Тохируулгын функцийн муруй
- X Концентрац нг/мл  
Y Хэмжсэн сигналын утга

**7-р зураг - Квадратлаг тохируулгын функцийн регрессийн шугам болон хэмжилтийн үр дүн**



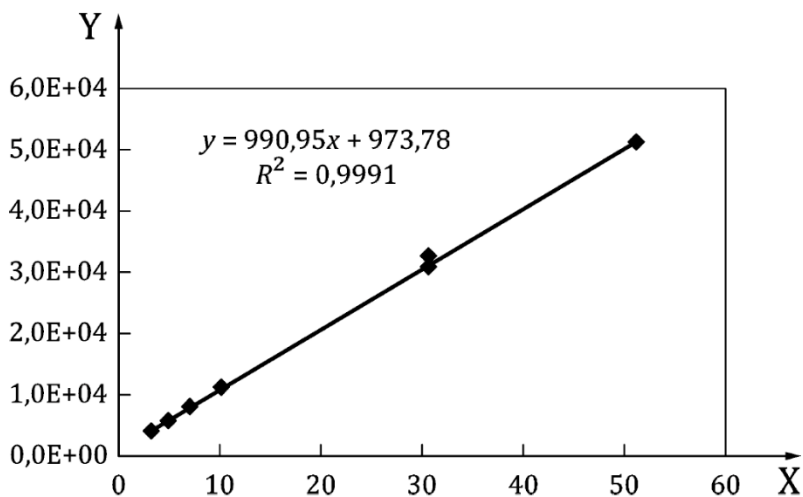
### Тайлбар

- X Концентрац нг/мл  
Y Үлдэгдэл

**8-р зураг – Квадратлаг тохируулгын функцийн үлдэгдлийн график**

4-р хүснэгт – Ажлын мужыг нарийсгасан үе дэх шугаман тохируулгын функцийн тооцоолол

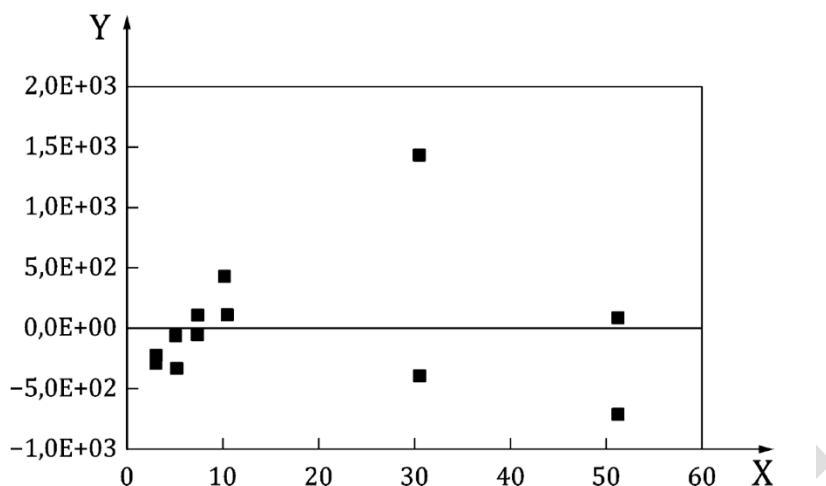
Концентрац нг/мл	Хэмжигдсэн сигнал $y_i$ тоо	Тооцоолсон $y_i$ (шугаман функцээс)	Зөрүү $d_i$ (үлдэгдэл)
3,1	3751	4045,73	-294,73
3,1	3805	4045,73	-240,73
5,1	5947	6027,64	-80,64
5,1	5695	6027,64	-332,64
7,2	8205	8108,64	96,36
7,2	8055	8108,64	-53,64
10,2	11502	11081,49	420,51
10,2	11194	11081,49	112,51
30,7	31004	31396,00	-392,00
30,7	32816	31396,00	1420,00
51,2	51779	51710,51	68,49
51,2	50987	51710,51	-723,51
Шугаман гишүүний налалтын коэффициент $b$		991,0	
Суурь утга $c$		973,8	



### Тайлбар

- Тохируулгын цэгүүд
  - Тохируулгын муруй
- X Концентрац нг/мл  
Y Хэмжсэн сигналын утга

**9-р зураг–Ажлын мужыг нарийсгасан үе дэх шугаман тохируулгын функцийг регрессийн шугам**



### Тайлбар

X концентрац нг/мл

Y үлдэгдэл

**10-р зураг – Ажлын мужыг нарийсгасан үе дэх шугаман тохируулгын функцийн үлдэгдлийн график**

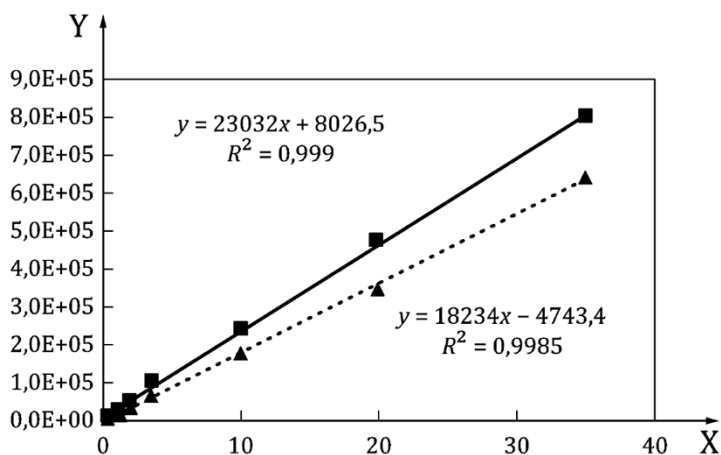
Үлдэгдлийн графикаар ашиглалтын хүрээг 3 нг/мл-аас 50 нг/мл-ийн хооронд сонгох үед шугаман функцийг тохируулгаар сонгож болох нь харагдаж байна.

### 9.3 Жишээ 3 – Матрицын нөлөөг шалгах тест

Матрицын нөлөөллийн туршилтыг цэвэр уусгагч дахь стандартын тохируулга болон матрицтай стандартын тохируулгатай харьцуулах замаар гүйцэтгэнэ. Хэмжилтийн сигналын утгын их эсхүл бага байгаа нь матрицийн нөлөө байгааг илтгэнэ.

5-р зураг – Цэвэр уусгагч дахь стандартын тохируулгыг матрицтай стандартын тохируулгатай харьцуулсан байдал

Концентрац нг/мл	Хэмжилтийн сигнал, давтамж	
	Уусгагч дахь стандарт	Матрицтай стандарт (улаан буудайн ханд)
0,35	9586	5569
1	21269	14759
2	51258	31589
3,5	101431	63589
10	240812	175926
20	481156	341589
35	805555	643891



### Тайлбар

- Уусгагч дахь стандартын тохируулгын цэгүүд
- ▲ Матрицтай стандартын тохируулгын цэгүүд
- Уусгагч дахь стандартын тохируулгын муруй
- Матрицтай стандартын тохируулгын муруй
- X Концентрац нг/мл
- Y Хэмжсэн сигнал, давтамж

### 11-р зураг – Уусгагч болон матриц дахь стандартын тохируулгын муруйн харьцуулалт

Матрицын нөлөөллийн тооцоо: Матрицын нөлөөг тохируулгын шугамнуудын налалтын коэффициентүүдийн харьцаагаар (уусгагч дахь тохируулгын налалт/матрицтай стандартын тохируулгын налалт) тодорхойлно. Энэ тохиолдолд 20,8% -ийн нөлөөлөл байна.

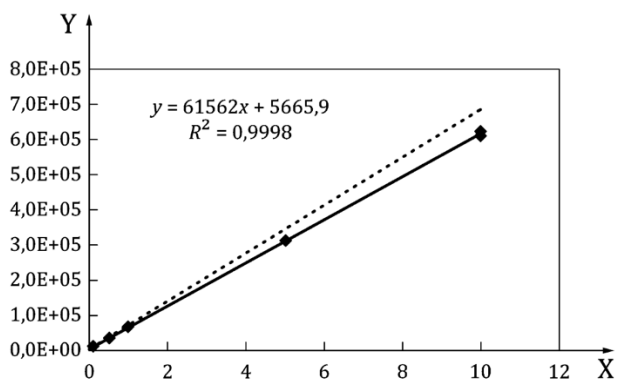
### 9.4 Жишээ 4 – Гадаад стандарттай тохируулга

Тохиромжтой концентрацыг өөр өөр эзлэхүүнтэй бэтгэсэн уусгагч уусмалуудыг холих/шингэрүүлэх замаар тохируулгын уусмалыг бэлтгэнэ. Эдгээр уусмалыг дээжинд нэмж хэмжилтийн сигналын утгыг (хамгийн их утга эсхүл дээд утга) тодорхойлно.

### 6-р зураг – Тохироулгын уусмалын параметрууд

Уусмалын концентрац нг/мл	Хэмжигдсэн сигнал, давтамж
0,1	11795
0,1	11274
0,5	35622
0,5	33489
1	69785
1	67210
5	317125
5	313589
10	615231

Хэмжилтийн утгуудыг харгалзах стандартын концентрацын эсрэг графикаар зурж, тохируулгын муруйг тодорхойлно.



### Тайлбар

- Тохируулгын цэгүүд
- Тохируулгын муруй
- Цэгэн тохируулгын муруй

X Концентрац нг/мл

Y Хэмжилтийн сигнал, давтамж

### 12-р зураг – Гадаад стандарттай тохируулгын график дүрслэл

Практикт цэгэн тохируулгыг хялбар учраас ашиглаж болдог. Гэвч энэ нь тохируулгын шулууны суурь утга маш бага байхыг шаарддаг. Цэгэн тохируулгыг ашиглах үед суурь утга нь мэдэгдэхүйц байгаа тохиолдолд стандарт дахь хэмжилтийн утга болон тохируулгын ойролцоолох утгууд хэд дахин ялгаатай болдог. Жишээ нь: Хүснэгт 7-д үзүүлсэн тооцоолол болон Зураг 12-т тодорхой харагдана.

6-р хүснэгт-д өгөгдсөн тохируулгын уусмалын параметруудийн хувьд 1нг/мл концентрацын тохируулгын муруйг цэгэн тохируулгын тусламжтайгаар тодорхойлохдоо шулууны налалтын утгыг  $(69\ 785 + 67\ 210)/2 = 68\ 497,5$  давталт\*мл/нг хайхаар тооцно. Ерөнхий тохируулгын шулуун (12-р зургийг үз) болон Цэгэн тохируулгын тэгшитгэлийг ашиглан 6-р хүснэгтээс хэмжилтийн концентрацд харгалзах утгуудыг тооцож болно. Шугаман тохируулгын аргаар тооцоолсон концентрацын хувьд цэгэн тохируулгын тооцооллоос алдааны хувь нь хамгийн бага концентрацд 73%, хамгийн их концентрацд 9% зөрүүтэй байна.

7-р хүснэгт – Суурь утгыг орхигдуулснаас гарсан алдаа, Зураг-12 дээрх жишээ

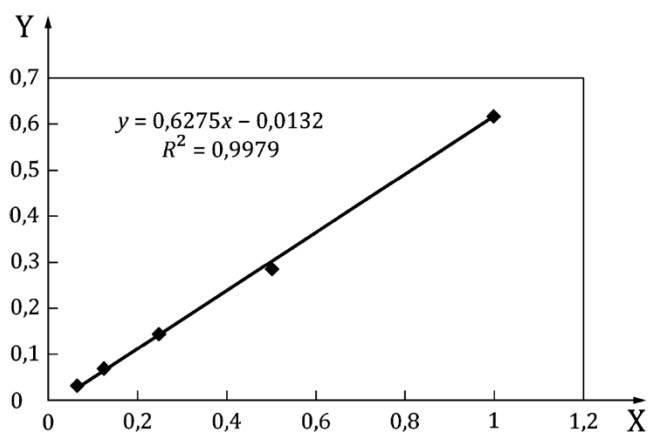
Сигналын утга, хамгийн их талбай, давтамж	Ерөнхий тохируулгын концентрац, нг/мл	Цэгэн тохируулгын концентрац, нг/мл
11795	0,0996	0,172
35622	0,4866	0,520
69785	1,0415	1,019
317125	5,0592	4,630
615231	9,9016	8,982

## 9.5 Жишээ 5 – Дотоод стандарттай тохируулга

Тохируулгыг тодорхойлох, шугаман хамааралтай эсхийг шалгахдаа тохируулгын дээж тус бүр дээр шинжлэгдэх дээж ба дотоод стандарт дахь хэмжилтийн сигналын харьцааг шинжлэх дээж ба дотоод стандартын концентрацын харьцаатай харгалзуулан авч үзнэ.

8-р хүснэгт – Концентрацын харьцаа ба хэмжилтийн утгын харьцааны өгөгдөл

Шинжлэх дээжний концентрац/ дотоод стандартын концентрац	Шинжилгээний дээжин дэх сигналын утга/ дотоод стандарт дахь сигналын утга
0,0624	0,0340
0,0624	0,0296
0,1248	0,0704
0,1248	0,0691
0,2492	0,1464
0,2492	0,1386
0,5000	0,2854
0,5000	0,2798
0,9961	0,6214
0,9961	0,6189



### Түлхүүр

◆ Тохируулгын цэгүүд

— Тохируулгын шулуун

X Шинжлэх дээжний концентрац/дотоод стандартын концентрац

Y Дээжин дэх сигналын утга/дотоод стандарт дахь сигналын утга

### 13-р зураг – Дотоод стандарттай тохируулгын график

Тодорхой бус уусмалуудын концентрацын тооцоог 6.5.2-т тайлбарласан болно.

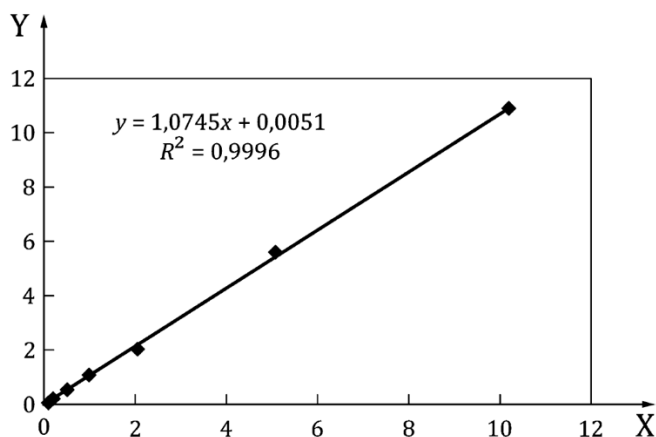
## 9.6 Жишээ 6 – Тогтвортой – изотоп бүхий стандартын тооцоолол

Тохируулгыг тодорхойлох, шугаман хамааралтай эсэхийг шалгахдаа тохируулгын дээж тус бүр дээр шинжлэгдэх дээж ба тогтвортой – изотоп бүхий стандарт дахь хэмжилтийн сигналын утгын харьцааг шинжлэх дээж ба тогтвортой – изотоп бүхий стандартын агуулгын харьцаатай харгалзуулан авч үзнэ.

9-р хүснэгт – Тохируулгын өгөгдөл

Шинжлэх дээжний хэмжээ/ Тогтвортой – изотоп бүхий стандарт хэмжээ	Шинжилгээний дээжин дэх сигналын утга/ Тогтвортой – изотоп бүхий стандарт дахь сигналын утга
0,102	0,1
0,204	0,21
0,51	0,56
1,02	1,12
2,04	2,1
5,1	5,65
10,2	10,9

Ингэснээр 14-р зурагт үзүүлсэн шиг тохируулгын шугам тодорхойлогдоно.



### Түлхүүр

- ◆ Тохируулгын цэгүүд
- Тохируулгын шулуун
- X Агуулгын харьцаа ( $m_A^{cal} / m_{ISTD}^{cal}$ )
- Y Хэмжсэн сигналын утгын харьцаа ( $y_A^{cal} / y_{ISTD}^{cal}$ )

### 14-р зураг – Изотоп-шингэрүүлэлтийн шинжилгээний тохируулгын шулуун

Энд тогтвортой изотопын тэмдэглэгээтэй стандартын 1,5 рг ( $m_{ISTD}$ ) нь 30гр-ийн агууламжтай дээжид нэмсэн байдлаар авч үзэв. Хэрэв энэ туршилтын дээжинд шинжлэгдэх дээж ба тогтвортой – изотоп бүхий стандарт дахь хэмжилтийн сигналын утгын харьцааг 2,0 гэж үзвэл энэхүү дээжин дэх тохируулгаа тооцоолсон шинжилж буй дээжний уусмалын агуулгын хэмжээ ( $m_A$ ) нь  $((2,0 - 0,0051/1,0745) \times 1,5 = 2,78$  рг байна. Тиймээс шинжлэгдэх бодисын массын хувь нь ( $w_R$ )  $2,78$  рг /30 гр=0,093 пгр/гр байна.

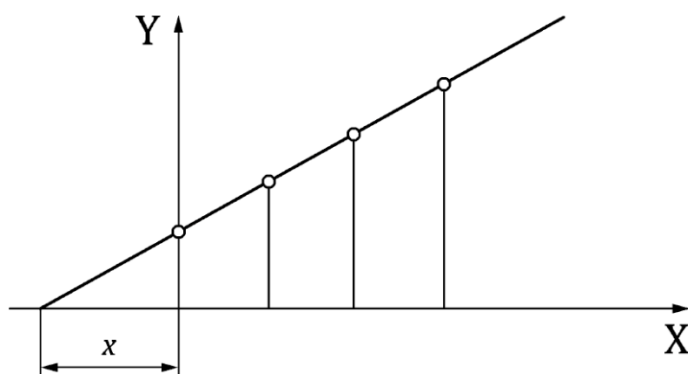
## 9.7 Жишээ 7 – Нэмэлт стандартыг эцсийн ханд дээр хийх

Дараах тохиолдлыг авч үзье: Гадаад стандарттай тохируулгаар туршилтын уусмал нь ойролцоогоор  $0.2 \mu\text{g}/\text{мл}$  агууламжтай гэж тооцоолсон боловч матрицын нөлөөллөөс болж буруу дүгнэлт өгсөн байж болно. Энэ үед  $0.2 \mu\text{g}/\text{мл} \times 0.2 \text{ мл} = 0.04 \mu\text{g}$ -ийг  $0.2 \text{ мл}$ -ийн аликвотод агуулагдаж буй хэмээн тооцно. Тэгээд  $2 \mu\text{g}/\text{мл}$  агуулгатай шинжилгээний уусмалын агуулгын хэмжээг бага багаар гурав дахин ихэсгэхийн тулд баяжуулсан уусмалууд шаардлагатай. Энэхүү баяжуулсан уусмалуудыг  $0 \mu\text{l}$ ,  $20 \mu\text{l}$ ,  $40 \mu\text{l}$  ба  $60 \mu\text{l}$  байхаар тооцож тус тусад нь нэмбэл хүснэгт 10дээрх үр дүнд хүрнэ.

10-р хүснэгт – Хүлээгдэж буй концентрац  $0.2 \text{ мкг}/\text{мл}$ -ийн уусмал дээрх стандарт нэмэлтийн жишээ

Нэмэлт	1-р хуруу шил	2-р хуруу шил	3-р хуруу шил	4-р хуруу шил
Аликвотын хэмжээ	$200 \mu\text{l}$	$200 \mu\text{l}$	$200 \mu\text{l}$	$200 \mu\text{l}$
Нэмсэн стандартын хэмжээ ( $2 \mu\text{g}/\text{мл}$ )	$0 \mu\text{l}$	$20 \mu\text{l}$	$40 \mu\text{l}$	$60 \mu\text{l}$
Нэмсэн бодисын хэмжээ	$0.0 \mu\text{g}$	$0.04 \mu\text{g}$	$0.08 \mu\text{g}$	$0.12 \mu\text{g}$
Уусгагч	$60 \mu\text{l}$	$40 \mu\text{l}$	$20 \mu\text{l}$	$0 \mu\text{l}$
Эцсийн эзлэхүүн	$260 \mu\text{l}$	$260 \mu\text{l}$	$260 \mu\text{l}$	$260 \mu\text{l}$

Олж авсан дөрвөн уусмалыг хэмжиж, сигналын утгыг шинжилж буй бодисын нэмсэн хэмжээгээр харьцуулсан байдлыг Зураг 15 дээр үзүүлэв. Хэмжилтийн шулууны суурь утга (тогтмол коэффициент) нь  $0.2 \text{ мл}$  аликвотад байх шинжилж буй дээжний агуулгын бодит утгыг харуулна.



### Түлхүүр

- X Нэмэлтээр хийсэн агуулга (баяжуулалын хэмжээ)  
 Y Хэмжилтийн сигналын хамгийн их талбай, дээд утга эсвэл утгуудын харьцаа  
 |x| Дээжийн ханд дахь шинжилгээний бодисын бодит хэмжээ ( $y=0$ )

$x = (\text{сул гишүүний утга}) / (\text{шулууны налалтын коэффициент})$

## 15-р зураг – Нэмэлт стандартын бүдүүвч зураг

Хавсралт  
(мэдээллийн)  
Товчилсон үг

Энэхүү баримт бичигт ашигласан товчилсон үгсийг хүснэгт А.1-д жагсаан тайлбарлав.

Хүснэгт А.1 — Товчилсон үгсийн жагсаалт

4 x s	Сигналын далайцын суурийн хэмжээ
a	Тэгшитгэлийн квадратлах гишүүний налалтын коэффициент
b	Тэгшитгэлийн шугаман гишүүний налалтын коэффициент
c	Тохируулгын функцийн суурь утга
DAD	Диодын массив детектор/Diode Array Detector
$d_i$	Регрессийн муруйгаас хэмжилтийн утга хоорондын зай (үлдэгдэл)
ECD	Электрон барих детектор/Electron Capture Detector
F	Харгалзах хүснэгтийн утга
$f(...)$	Функц (математик)
FPD	Дөлөн фотометр детектор/Flame Photometric Detector
GC	Хийн хроматограф
HPLC	Өндөр үзүүлэлттэй шингэний хроматограф
ISTD	Дотоод стандарт
LOQ	Limit of Quantification /Тодорхойлох хязгаар
$m_A$	(баяжуулаагүй) шинжилгээний дээжид агуулагдаж буй (цэвэр) агуулга
$m_a$	Эцсийн хандны аликвотын хэсэг дэх агуулга
$m_{add}^{aliquot}$	Аликвот дээр нэмсэн агуулгын хэмжээ
$m_A^{cal}$	Агуулгын хэмжээний харьцаа
$m_{ISTD}^{cal}$	Тогтвортой изотоп бүхий дотоод стандартын хэмжээ
$m_{ISTD}$	Хандлахын өмнө дээжид нэмсэн тогтвортой изотоп бүхий стандартын хэмжээ
MS	Масс спектрометр
$m_{sample}$	Шинжилгээний дээжийн хэмжээ
$m_{add}^{sample}$	Шинжилгээний дээжинд нэмсэн агуулгын хэмжээ
n	Тохируулга хийх өгөгдлийн тоо
NPD	Азотын фосфор илрүүлэгч
OCS	Хяналтаас гарсан нөхцөл байдал
QuEChERS	Хурдан - хялбар - хямд - үр дүнтэй - найдвартай - хэмнэлттэй
R	Сигналын давтамжийн нягтаршил
$R^2$	Тодорхойлолтын коэффициент
RL	Тайлагнах хязгаар
$S_{y\_linear}$	Шугаман тохируулгын үлдэгдэлийн стандарт хазайлт
$S_{y\_quadratic}$	Квадратлаг тохируулгын үлдэгдэлийн стандарт хазайлт
t	Хэмжилтийн хугацаа
TV	Статистик хүснэгтэд харгалзах тестийн утга

$V_{cal}$	Хэмжилт хийх бодис болон дотоод стандартыг агуулсан хэмжилт хийхэд бэлэн болсон тохируулгын стандартын хэмжээ
$V_{ISTD}^{cal}$	Тохируулгын стандартыг бэлтгэхэд ашигласан дотоод стандартын уусмалын хэмжээ
$V_{end}$	Эцсийн хандны аликвотын хэмжээ
$w_A$	Шинжилгээний дээжинд агуулагдах бодисын хувь
$ x $	Баяжуулалт хийхээс өмнөх агууламжийн бодит хэмжээ
$x_M$	Хэмжилтийн утга
$y_A$	Шинжилгээний уусмал / эцсийн ханданд хэмжсэн сигналын утга (хамгийн их талбай эсвэл дээд утга).
$y_A^{cal}$	Сигналын утга [тохируулгын уусмал дахь]
$y_{ISTD}^{cal}$	(Тогтвортой изотоп бүхий) дотоод стандартын хэмжилтийн сигналын утга [тохируулгын уусмал дахь]
$y_i$	i-р хэмжилтийн утга
$y_{ISTD}$	Шинжилгээний уусмалд хэмжсэн (тогтвортой изотоп бүхий) дотоод стандартын хэмжилтийн сигналын утга
$y_{y_i}$	Тохируулгын функцээр тооцсон i-р хэмжилтийн утгын төсөөлөл
$\Delta E$	Давталт хоорондын зай (оргил хоорондын зай)
$\Delta S^2$	Шугаман ба квадратлаг тохируулгын үлдэгдлийн вариацийн зөрүү
$\rho_A$	Шинжилгээний уусмалын концентрац
$\rho_a$	Эцсийн хандны аликвотын концентрац
$\rho_A^{cal}$	Тохируулгын уусмалын концентрац
$\rho_{ISTD}^{cal}$	Тохируулгын уусмал дахь дотоод стандартын агууламж
$\rho_{ISTD}$	Шинжилгээний уусмал дахь (тогтвортой изотоп бүхий) дотоод стандартын хүлээгдэж буй концентрац
$\rho_{ISTD}^{stock}$	Тохируулгын стандартыг хэмжилтэд бэлтгэхэд ашигласан дотоод стандарт уусмалын концентрац

## Ном зүй

- [1] DIN 38402-51:2015-09, German standard methods for the examination of water, waste water and sludge — General information (group A) — Part 51: Calibration of analytical methods — Linear calibration (A 51)
- [2] ISO 8466-2:2001, Water quality — Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics — Part 2: Calibration strategy for non-linear second-order calibration functions
- [3] EN ISO/IEC 17025:2017, General requirements for the competence of testing and calibration laboratories (ISO/IEC 17025:2017)
- [4] Neitzel, 2002, CLB Chemie in Labor und Biotechnik: 53, 9–13
- [5] DG-SANTE, Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed, Document SANTE/11945/2015, 30 November 1 December 2015
- [6] QUALITÄTSSICHERUNG IN DER ANALYTISCHEN CHEMIE. 2. Auflage, W. Funk et al. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2005
- [7] STATISTIK A. 4. Auflage, L. Sachs. Springer-Verlag, 1973
- [8] AQS-Merkblatt A-7: Kalibrierung, Auswertung, Ergebnisangabe, Stand: Jan. 2001, AQS 11. Lfg. III/03
- [9] Strategien für die Wasseranalytik: Verfahrensentwicklung, Validierung und Qualitätssicherung in der Routine, DEV 39. Lfg. 1997