

PRECIZNOST ANALITIČKIH METODA

PLAN UTVRĐIVANJA ZNAČAJNOSTI ANALITIČKIH ZAHVATA U
ODREĐIVANJU PARAMETARA KVALITETE SIROVIH ULJA

1. Dogovoreni parametri kvalitete u uzorcima sirovih ulja mogu biti slijedeći:
 - 1.1. **Slobodne masne kiseline** kao % oleinske kiseline.
Provjeravat će se po metodi JUS E. K. 8.0266.
 - 1.2. **Određivanje vode i isparljivih satojaka.**
Provjeravat će se po metodi JUS E. 8024.
 - 1.3. **Određivanje taloga** provjeravat će se po metodi JUS E. K. 8.021.
2. Utvrđivanje značajnosti analitičkih zahvata u navedenim metodama vrši se prema postupku opisanom u »Statistical Manual of the A. O. A. C.« autora W. J. Youden i E. H. Steiner, Publ. by the Association of Official Analytical Chemists — P. O. Box 540, Benjamin Franklin Station, Washington, DC 20044, 1975. godine.
 - 2.1. Koristi se frakcionirani faktorski plan 2^5 tj. plan s 5 varijabli na dva nivoa.
Detaljan plan pokusa naveden je u daljnjem tekstu.
 - 3.1. **Određivanje slobodnih masnih kiselina** (JUS E. K. 8.026)
Plan: frakcioni faktorski 2^5 (pet faktora na dva nivoa)

Tri uzorka ulja kod kojih se S. M. K. kreću u iznosu sa cca do 1%
cca do 3%
cca do 5%

Varijable (faktor)	Nivo	faktora
1. Kapacitet birete (A) — (a)	25 ml (0,05)	50 ml (0,10) ml
2. Odvaga ulja (B) — (b)	cca 5 g \pm (0,01 g)	10 g \pm (0,01 g)
3. Lužina 0,1 N (vodena) (C) — (c)	NaOH	KOH
4. Indikator (D) — (d)	Fenolftalein	Alkali-Blau 6B
5. Količina otapala (E) — (e)	50 ml (2 kapi)	100 ml (5 kapi)

3.2. **Pokus: Serija (uzorak ulja sa SMK 1) — I**

1. 5 g ulja (B) otopi se u 50 ml otapala (E) i titrira iz birete od 25 ml (A) sa 0,1 N vodenom otopinom NaOH (C) uz indikator fenolftalein (D).

2. 5 g ulja (B) otopi se u 100 ml otapala (e) i titrira iz birete od 25 ml (A) sa 0,1 N vodenom otopinom KOH (c) uz indikator alkali-blau 6 B (d).
3. 10 g ulja (b) otopi se u 100 ml otapala (e), titrira iz birete od 25 ml (A) sa vodenom otopinom NaOH (C) uz indikator alkali-blau 6 B (d).
4. 10 g ulja (b) otopi se u 50 ml otapala (E), titrira iz birete od 50 ml (a) sa 0,1 N otopinom KOH (c) uz indikator fenolftalein (D).
5. 10 g ulja (b) otopi se u 100 ml otapala (e) i titrira iz birete od 50 ml (a) sa 0,1 N vodenom otopinom NaOH (C) uz indikator fenolftalein (D).
6. 5 g ulja (b) otopi se u 50 ml otapala (E) i titrira iz birete od 50 ml (a) sa 0,1 N vodenom otopinom KOH (c) uz indikator alkali-blau 6 B (d).

3.3. **Seriya II** (Uzorci ulja sa S. M. K. cca 3%)

Svih 6 pokusa istih kao u seriji I.

3.4. **Seriya III** (Uzorci ulja sa S. M. K. cca 5%)

Svih 6 pokusa istih kao u seriji I.

Rekapitulacija:

Plan pokusa:

Redoslijed pokusa:

Varijable	1	2	3	4	5	6
	B	B	b	b	b	B
1. Odvaga ulja (B)	5g	5g	10g	10g	10g	5g
	E	e	e	E	e	E
2. Otapalo količina (E)	50ml	100ml	100ml	50ml	100ml	50ml
	A	A	A	a	a	a
3. Kapacitet birete (A)	25ml	25ml	25ml	50ml	50ml	50ml
	C	c	C	c	C	c
4. 0,1 N vodena otopina C)	NaOH	KOH	NaOH	KOH	NaOH	KOH
	D	d	d	D	D	d
5. Indikator (D)				5. Indikator (D)		
	Fenol-ftal.	Alkali-Blau	Alkali-BI.	Fenolftalein	Alkali-Blau	
Rezultati:	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	x ₅	x ₆

4. Određivanje vode i isparljivih sastojaka (JUS E. K. 8.024)

Varijable:	Isparavanje:	N i v o i:
1. Materijal posude (A)	Aluminij	Staklo
2. Količina uzorka (B)	cca 3 g	cca 5 g
3. Temperatura grijanja (C)	100°C	105°C
4. Smještaj uzorka u termostatu (D)	koncentrično oko termom. (1 kat)	koncentrično (1+2 kat)
5. Režim zagrijavanja (E)	jednokratno nakon 30'	višekratno po 15 min.

4.1. Prva serija — Uzorci bistrih ulja

Plan pokusa Varijable	Redosljed ispitivanja					
	1	2	3	4	5	6
1. Materijal	A alumi- nij	A alumi- nij	A alumi- nij	a staklo	a staklo	a staklo
2. Količina ulja	B 3g	B 3g	b 5g	b 5g	b 5g	B 3g
3. Temperatura (C)	C 100°	c 105°	C 105°	c 105°	C 105°	c 105°
4. Smještaj uzorka u termostatu	D sred.	d per.	d per.	D sred.	D sred.	d perif.
5. Režim grijanja	E 30'	e 2x15'	e 2x15'	e 30'	E 2x15'	E 30'
Rezultati:	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	x ₅	x ₆

4.2. Druga serija — Uzorci zamućenih ulja (metoda Dean-Stark)

Varijable	N i v o i	
1. Otapalo	Xylen	Toulen
2. Zasićenje s vodom	8 dana	1 dan
3. Brzina destilacije (broj kapi u min.)	100	60
4. Trajanje destilacije	30 min.	50 min.
5. Prethodno čišćenje aparata kromsumpornom kiselinom	da	ne

Plan pokusa: Varijable	Redoslijed pokusa:					
	1	2	3	4	5	6
1. Otapalo	A Xyl. C	A Xyl. c	A Xyl. C	a Tol. c	a Tol. C	a Tol. c
3. Brzina destilacije (kapi u min.)	100 D	60 d	100 d	60 D	100 D	60 d
4. Trajanje destilacije	30'	50'	50'	30'	30'	50'
5. Čišćenje	E da	e ne	e ne	E da	e ne	E da
Rezultati:	x_1	x_2	x_3	x_4	x_6	x_5

Utjecaj varijabli računa se kao razlika prosjeka određene varijable dane na dva nivoa. Tako na primjer utjecaj varijable (A) (kapacitet birete kod određivanja SMK) bit će:

$$\frac{(x_1 + x_2 + x_3)}{3} - \frac{(x_4 + x_5 + x_6)}{3} = \delta_A$$

Utjecaj varijable (B) (tj. promjene odvage ulja 5 ili 10 g) biti će:

$$\frac{(x_1 + x_2 + x_6)}{3} - \frac{(x_3 + x_4 + x_5)}{3} = \delta_B$$

itd.

Kao kriterij da li će se smatrati utjecaj neke varijable značajnim, poslužit će nam produkt standardne devijacije ukupno provedenog ispitivanja ($\sqrt{2} \cdot \delta$)

Ako ustanovimo da je utjecaj određene varijable veći od dobivenog produkta (granične vrijednosti) zaključujemo da je utjecaj takve varijable statistički značajan. U tom slučaju mora se u analitičkom propisu metode detaljno navesti uvjeti provedbe, da bi se izbjegla nedopustiva disperzija podataka koju bi izazvala ta »varijabla« u kasnijim interlaboratorijskim pokusima.

Nakon završenog utvrđivanja značajnosti pojedinih analitičkih zahvata (varijabli) prelazi se na postupak utvrđivanja »preciznosti« metode.

Pojam preciznosti obuhvaća stupanj slaganja ponovljenih rezultata mjerenja, a izražava se prema ranije spomenutom planu utvrđivanja Youden-Steinera, kao standardna devijacija »repetabilnosti« (disperzija podataka unutar laboratorija koje izvodi jedan operator s pojedinim uzorkom uz određeni broj ponavljanja) i kao standardna devijacija »reproduciibilnosti«

(disperzija podataka između laboratorija, između nekoliko operatora na istovrsnom uzorku sa određenim brojem ponavljanja).

Navedene vrijednosti standardnih devijacija odrede se računskim postupkom iz analize varijance.

Standardna devijacija »repetabilnosti« jednaka je kvadratnom korijenu analitičke greške $s_o = \sqrt{s_o^2}$. Standardna devijacija reproducibilnosti

$s_x = \sqrt{s_o^2 + (s_L^2 + s_{u.L.}^2)}$. (s_L^2 = varijanca između laboratorija;
 $s_{L.u.}^2$ = varijanca međudjelovanja uzoraka i laboratorija).

LITERATURA

- W. J. Youden, E. H. Steiner:** Statistical Manual of the A. O. A. C. — 1975.
Owen L. Davies: Statistical Methods in Research and Production, Oliver and Boyd, London, 1961, str. 96—150.