

аттестации ДППС могут применяться только те условия и тот метод детектирования и расчета, которые описаны в ЕФ для анализа субстанции декстрана [8]. В противном случае приписываемые ДППС значения  $M_w$ ,  $M_w^{high}$  и  $M_w^{low}$  могут быть несопоставимы с аналогичными значениями для субстанции декстрана.

Какая же реальная точность приписываемых ЕФ величин  $M_w$ ,  $M_w^{high}$  и  $M_w^{low}$  для ДППС? Такую оценку можно привести из сравнения требований к калибровке с требованиями к ДППС.

ДППС является обычной субстанцией декстрана, для которой путем анализа по ЕФ получены величины  $M_w$ ,  $M_w^{high}$  и  $M_w^{low}$  (судя по допускам, это 44 000, 120 000 и 7 250, соответственно). При проверке пригодности системы необходимо убедиться, что определяемые для ДППС значения значимо не отличаются от этих величин, т.е. находятся в пределах допусков  $44\,000 \pm 3\,000$  (6.82%),  $120\,000 \pm 10\,000$  (8.33%) и  $7\,250 \pm 1\,250$  (17.24%), соответственно.

Столь широкие допуски незначимости результатов связаны с тем, что при определении ММР декстранов не используется метод стандарта (его невозможно применить). Определение ММР ДППС проводится в другой день по сравнению с калибровкой. Поэтому неопределенность для ДППС включает в себя неопределенность калибровки пользователя ДППС ( $\Delta_{cal} \leq 5.0\%$  для всех калибровочных стандартов), неопределенность аттестации самого ДППС ( $\Delta_{Att}$ ) и неопределенность сходимости результатов при собственно анализе. Как будет показано ниже, последняя величина незначима по сравнению с неопределенностью калибровки и поэтому может не учитываться в дальнейших расчетах. Результирующая неопределенность ( $\Delta$ ) не должна превышать указанных выше для ДППС величин. Поэтому, используя правило сложения доверительных интервалов [16], можно получить граничные оценки  $\Delta_{Att}$  для разных регламентируемых молекулярных масс ДППС:

$$\begin{aligned}
 &M_w (41000 - 47000): \\
 &\Delta_{Att} = \sqrt{6.82^2 - 5.0^2} = 4.6\%, \\
 &M_w^{high} (110000 - 130000): \\
 &\Delta_{Att} = \sqrt{8.33^2 - 5.0^2} = 6.7\%, \\
 &M_w^{low} (6000 - 8500): \\
 &\Delta_{Att} = \sqrt{17.24^2 - 5.0^2} = 16.5\%.
 \end{aligned}
 \tag{9}$$

Как видно, граничные оценки допустимой неопределенности аттестации ДППС очень далеки от предполагаемых авторами [6] 0.5%. В наиболее важном случае — для  $M_w$  — эта неопределенность (4.6%), фактически, совпадает с неопределенностью калибровки (5.0%). Реально ЕФ получает более точные, чем (9), оценки для приписываемых ДППС значений  $M_w$ ,  $M_w^{high}$  и  $M_w^{low}$ . Однако, как видно из (9), ЕФ *голубает* такие требования к ДППС. Отметим также, что неопределенность величины  $M_w$  для ДППС (6.8%) практически совпадает с максимально допустимым незначимым различием результатов определения  $M_w$  в субстанции декстрана в разных лабораториях (7.1% — см. п. 2.7.1), что подтверждает высказанные соображения о точности аттестации ДППС.

Столь либеральные требования ЕФ к ДППС связаны, прежде всего, с принципиально неустранимой неопределенностью калибровки и, в частности, способа оптимизации кривой, которая является неоднозначной и при которой глобальный экстремум не находится (см. п. 2.4). Поэтому даже обширный межлабораторный эксперимент (который предполагают авторы [6]) не приведет к получению генеральных значений  $M_w$ ,  $M_w^{high}$  и  $M_w^{low}$  (их просто не существует в виду отсутствия глобального экстремума) и, соответственно, к повышению точности аттестации. Хотя надежность результатов (особенно при разных способах оптимизации калибровки), безусловно, возрастает. Поэтому присвоение приписных значений ДППС ГФУ проводится на основе межлабораторного эксперимента, что позволяет получить более объективную информацию о его ММР. Еще раз отметим, однако, что подобное повышение точности нивелируется различными способами оптимизации калибровочной кривой, которые не регламентируются ЕФ.