

первом случае возможно систематическое смещение в одном направлении всех точек относительно калибровочной прямой.

Неоднозначным является также вопрос оптимизации для глюкозы. Из уравнения (1) видно, что для нее исходный («неоптимизированный») коэффициент распределения K обращается в единицу. Поэтому рассчитывать для нее M_w можно двумя способами:

1) разбивать пик глюкозы на $p \geq 60$ частей и затем рассчитывать как для декстранов по уравнениям (1-3); в этом случае «оптимизированный» коэффициент распределения для глюкозы может быть и не равен единице;

2) полагать по определению, что коэффициент распределения для глюкозы равен единице; в этом случае:

$$M_w = M_i (K_i = 1) = b_5 + e^{(b_1 + b_2 + b_3 + b_4)} \quad (8)$$

Учитывая нелинейную зависимость молекулярной массы от объема удерживания, эти два подхода могут приводить к разным величинам b_i и, соответственно, к несколько разным величинам M_w . Второй подход, основанный на уравнении (8), является более естественным и, судя по рисунку в монографии [8], ЕФ так и поступает. Однако в тексте об этом прямо не сказано, что приводит к неоднозначному его толкованию.

Наличие двух критериев оптимизации калибровки в ЕФ приводит к неоднозначности получаемых значений коэффициентов b_i уравнения (2) ЕФ. Действительно, в большинстве случаев (а может и всегда) невозможно добиться одновременного минимального отклонения по обоим критериям для всех калибровочных стандартов. Критерии могут выполняться, однако это не означает, что отклонения являются минимальными и их нельзя сделать еще меньше.

Кроме того, ЕФ не требует (возможно, из-за сложности вида функции), чтобы кривая (2) была обчислена каким-то оптимальным образом. Она требует лишь выполнения критериев оптимизации. Поэтому, используя одни и те же экспериментальные данные и различные итерационные процедуры, можно получать, вообще говоря, разные значения коэффициентов b_i уравнения (2) ЕФ. Поэтому получается, что обсчет одних и тех же экспериментальных данных по уравнениям, полученным в разных лабораториях (которые используют разные итерационные процедуры) может приводить к разным результатам [5]. Что же касается результатов ручной и компьютерной оптимизации калибровки, то

они, как уже говорилось выше, приводят, вообще говоря, к разным калибровочным кривым.

Нахождение коэффициентов b_i уравнения (2) относится к некорректным (ill-posed) статистическим задачам. Для ее решения в нашем случае предлагаются различные частные подходы [5]. Отметим возможность применение общего для данных задач метода самосогласованного перебора, который хорошо зарекомендовал себя при статистической обработке линейной комбинации экспонент [17]. Решение данного вопроса, однако, является уже предметом не стандартизации, а математики.

2.5. Пригодность системы

Критерии пригодности системы ЕФ также вызывают сомнения. Так, для *декстрана 40 для проверки пригодности системы* (ДППС) должно выполняться $M_w = 41\,000 - 47\,000$ у.е., $M_{w\,high} = 110\,000 - 130\,000$ у.е. и $M_{w\,low} = 6\,000 - 8\,500$ у.е. Как видно, допускается очень большой разбег значений: $\pm 6.82\%$ или ± 3000 у.е. для M_w ; $\pm 8.33\%$ или $\pm 10\,000$ у.е. для $M_{w\,high}$; $\pm 17.24\%$ или ± 1250 у.е. для $M_{w\,low}$. Отметим, что данные допуски существенно превышают требования к отклонению калибровочной кривой от приписных значений калибровочных стандартов (не более $\pm 5\%$). В то же время допуски для M_w ($\pm 6.82\%$) в ДППС уже, чем допуски для M_w в субстанции декстрана ($35\,000 - 45\,000$ или $40\,000 \pm 10\%$).

2.5.1. Требования к неопределенности характеристик ДППС и их влияние на принятие решений о качестве декстрана

В свете сказанного, возникает вопрос о том, какие же требования должны предъявляться к ДППС. В частности, какие требования предъявляет к ДППС сама ЕФ? Поскольку ЕФ об этом не пишет, то некоторые авторы [6] произвольно предполагают, что точность определения молекулярных масс ДППС (M_w , $M_{w\,high}$ и $M_{w\,low}$) выше, чем 0.5% . Для обоснования этого авторы опять же произвольно предполагают, что при аттестации ДППС ЕФ использует «такие сложные и точные методы, как эксклюзионная хроматография с детектированием по низкоугловому рассеиванию лазерного излучения с вискозиметрическим детектором» и т.д. [6]. Следует, однако, отметить, что M_w , $M_{w\,high}$ и $M_{w\,low}$ - величины достаточно условные, зависящие как от способа детектирования, так и, в особенности, от способа расчета. Поэтому для