

**УКРАЇНСЬКИЙ НАУКОВО - ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ
ОЛІЙ ТА ЖИРІВ
УКРАЇНСЬКОЇ АКАДЕМІЇ АГРАРНИХ НАУК**

**ЗБІРНИК ПРАЦЬ
УкрНДІОЖ УААН**

Випуск 1 (ювілейний)

**Харків
2007**

ОЦЕНИВАНИЕ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ АНАЛИТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ: СОСТОЯНИЕ, ПРОБЛЕМЫ И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ

Захаров И.П., д.т.н., Сергиенко М.П., к.т.н.

В основе аналитических измерений лежит количественный химический анализ, который заключается в экспериментальном определении содержания одного или ряда компонентов в пробе. Результат химического анализа, как и результат любого измерения, должен сопровождаться характеристиками погрешности (неопределенности)¹ [1]. Оцениванию неопределенности аналитических измерений посвящены документы EURACHEM/CITAC. Официальный перевод на русский язык этих документов был выполнен во ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, г. С.-Петербург, Россия [2 – 4].

В последнее время вступили в действие отечественные нормативные документы, касающиеся неопределенности измерений:

- ДСТУ ISO/IEC 17025:2006 “Загальні вимоги до компетентності випробувальних та калібрувальних лабораторій”;
- ДСТУ-Н РМГ 43:2006 “Метрологія. Застосування “Руководства по выражению неопределенности измерений”;
- ДСТУ-Н РМГ 61:2006 “Метрологія. Показники точності, правильності, прецизійності методик кількісного хімічного аналізу”.

Однако оценка неопределенности аналитических измерений на практике вызывает в ряде случаев затруднения у сотрудников химических лабораторий. Это обусловлено перечисленными ниже особенностями этих измерений.

1. В аналитических измерениях используется широкий спектр модельных уравнений (однократные, многократные прямые и косвенные измерения используются при непосредственном проведении аналитических измерений, обработка несколько групп прямых (косвенных) измерений – при проведении внутри- и межлабораторных сличений; совместные измерения – при градуировке средств измерений, например газового хроматографа), что приводит к необходимости применения различных методов обработки результатов измерений и оценивания их неопределенности [5].

2. В модельных уравнениях аналитических измерений, в отличие от геометрических, электрических и др. используется большое количество входных величин, что делает необходимым применение на начальных этапах оценивания неопределенности измерений причинно-следственных диаграмм и использование в процессе работы специализированных программных средств [6]. Разработку последних целесообразно осуществлять на основе бюджетов неопределенности [7-11], не описанных в [2, 3].

3. При проведении градуировки приборов для химического анализа (совместные измерения) используются стандартные образцы, неопределенностью которых нельзя пренебречь (табл.1).

¹ В Законе Украины “Про метрологію та метрологічну діяльність” имеется две статьи, в которых упоминается неопределенность в измерениях:

ст. 1. “Єдність вимірювань – стан вимірювань, за якого їх результати виражаються в узаконених одиницях вимірювань, а характеристики похибок або невизначеності вимірювань відомі та із заданою ймовірністю не виходять за встановлені границі”;

ст. 10. “Результати вимірювань можуть бути використані за умови, якщо відомі відповідні характеристики похибок або невизначеності вимірювань”.

Таблица 1 Метрологические характеристики стандартных образцов

Вид стандартных образцов	Доверительная относительная погрешность, $P=0,95$
1. Стандартные образцы состава неорганических веществ	до 2,0 %
2. Государственные стандартные образцы состава органических веществ	до 3,0 %
3. Полициклические ароматические углеводороды, хлорированные фенолы	до 5,0 %
4. Полихлорированные дибензо- <i>n</i> -диоксины	до 10,0 %

Этот факт должен учитываться при определении коэффициентов градуировочной зависимости путем применения методов конфлюэнтного анализа [12].

Так, при определении параметров линейной зависимости лучше представлять ее в виде полинома Чебышева

$$y_k = a_0^* + a_1(x_k - \bar{x}),$$

где y_k , x_k – значения выходной и входной величин, измеренных в k -й точке градуировочной зависимости, $k=1, 2, \dots, n$; $\bar{x}$ – средневзвешенное значение входных величин x_k .

Такое представление дает возможность получать несмещенные и некоррелированные оценки искомых параметров a_0^* , a_1 прямой:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{k=1}^n \omega_k x_k}{\sum_{k=1}^n \omega_k}; \quad a_0^* = \frac{\sum_{k=1}^n \omega_k y_k}{\sum_{k=1}^n \omega_k}; \quad a_1 = \frac{\sum_{k=1}^n \omega_k y_k (x_k - \bar{x})}{\sum_{k=1}^n \omega_k (x_k - \bar{x})^2},$$

где ω_k – весовой коэффициент, определяемый при наличии неопределенности измерения x_k по формуле

$$\omega_k = \frac{1}{u^2(y_k) + a_1^2 u^2(x_k)}.$$

Основной трудностью реализации последнего выражения является необходимость оценки значения коэффициента a_1 при его определении. Эта особенность устраняется методами конфлюэнтного анализа за счет наличия дополнительной информации о дисперсиях погрешности, их соотношении или порядке возрастания истинных значений аргумента.

Тогда стандартные неопределенности типа A вычисления коэффициентов a_0^* , a_1 имеют вид:

$$u(a_0^*) = \frac{S}{\sqrt{\sum_{k=1}^n \omega_k}}; \quad u(a_1) = \frac{S}{\sqrt{\sum_{k=1}^n \omega_k (x_k - \bar{x})^2}},$$

где $S = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{k=1}^n (y_k - y_k^*)^2 \omega_k}$.

Составляющие неопределенности типов A и B расчетного значения y_k^* по полученной аналитической зависимости оцениваются по формулам

$$u_A(y_k^*) = S \sqrt{\frac{1}{\sum_{k=1}^n \omega_k} + \frac{(x_k - \bar{x})^2}{\sum_{k=1}^n \omega_k (x_k - \bar{x})^2}}; \quad u_B(y_k^*) = u_B(y_k) \sqrt{\frac{1}{\sum_{k=1}^n \omega_k} + \frac{(x_k - \bar{x})^2}{\sum_{k=1}^n \omega_k (x_k - \bar{x})^2}}.$$

Суммарная стандартная неопределенность расчетного значения y_k^* по полученной аналитической зависимости будет равна

$$u_c(y_k^*) = \sqrt{u_A^2(y_k^*) + u_B^2(y_k^*)} = \sqrt{S^2 + u_B^2(y_k^*)} \sqrt{\frac{1}{\sum_{k=1}^n \omega_k} + \frac{(x_k - \bar{x})^2}{\sum_{k=1}^n \omega_k (x_k - \bar{x})^2}}.$$

4. Малое количество параллельных измерений n приводит к смещению оценки стандартной неопределенности типа A и к ее сильному рассеиванию [5]. Первое устраняется введением поправочного коэффициента $k = 1 + 0,25/(n-1)$, второе приводит к необходимости учета эффективного числа степеней свободы (формула Велча-Саттерсвейта) при оценивании расширенной неопределенности:

$$U = t(v_{eff}) u_c(y), \text{ где } v_{eff} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^m \frac{c_i^4 u^4(x_i)}{v_i}}.$$

5. При проведении параллельных измерений из-за использования одной и той же пробы имеет место значительная корреляция между результатами измерения. Этот факт должен учитываться при оценивании неопределенности среднего арифметического этих измерений:

$$u(\bar{x}) = \frac{1}{n} \sqrt{\sum_{i=1}^n u^2(x_i) + 2 \sum_{j=1}^i \sum_{i=2}^n r(x_i x_j) u(x_i) u(x_j)}$$

Кроме того, оценку коэффициента корреляции в ряде случаев целесообразно определять не в виде выборочного значения $r(x_i x_j)$, а как коэффициент ранговой корреляции Спирмена

$$\rho = 1 - \frac{6S_\rho}{n(n^2 - 1)},$$

где $S_\rho = \sum_{i=1}^n (d_i - i)^2$; d_i – порядковый номер; n – число наблюдений (пар рангов), или Кендалла

$$\tau = \frac{4N}{n(n-1)} - 1,$$

где N – количество тех пар рангов, для которых одновременно $j > i$ и $d_j > d_i$.

Основными преимуществами непараметрических методов расчета коэффициента корреляции является независимость от закона распределения исследуемых величин и нечувствительность к возможным выбросам в исходных данных [13].

6. Руководства [2, 3] не учитывают нелинейность модельных уравнений. Несмотря на то, что модельные уравнения косвенных измерений, применяемые при количественном химическом анализе, чаще всего представляют собой произведение или частное от деления входных величин, исследования границ применимости метода линеаризации при обработке косвенных измерений [14] показывают, что при существенных значениях неопределенности входных величин, входящих в уравнение измерений со степенью -1, появляется не только смещение оценки результата измерения, но и к существенные погрешности оценивания стандартной и расширенной неопределенностей измеряемой величины.

7. В ряде случаев в соответствии с рекомендациями [3] оценивание неопределенности измерений целесообразно осуществлять по результатам внутрилабораторных исследований пригодности метода. Как показывает сравнительный анализ [15] различных подходов к оцениванию неопределенности, недостатками классического подхода является существенная трудоемкость и возможность получения завышенных оценок не-

определенности. Для оценивания неопределенности измерений по результатам внутри-лабораторных исследований целесообразно применять специализированное программное средство, разработанное авторами.

Литература

1. Закон України №1765-IV «Про внесення змін до Закону України «Про метрологію та метрологічну діяльність»» від 15.06.04.
2. EURACHEM. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. LGS, 1995. ISBN 0-948926-08-2. Пер с англ. – С.-Петербург: Крисмас+, 1997 – 130 с.
3. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. 2-е издание, 2000. Пер с англ. – С.-Петербург: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002 -149 с.
4. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. Прослеживаемость в химических измерениях. Руководство по достижению сопоставимых результатов химического анализа. 2003. Пер. с англ. С.-Петербург: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2005 – 52 с.
5. Захаров И.П., Кукуш В.Д. Теория неопределенности измерений. Учебное пособие. Харьков: Консум, 2002 – 256 с.
6. Захаров И.П., Водотыка С.В. Программное средство для расчета неопределенности измерений // Системи обробки інформації. 2007. № 6 (64). С. 41 – 43.
7. Захаров И.П. Неопределенность измерений: общие подходы к составлению бюджета неопределенности // Український метрологічний журнал. 2004. № 2. С. 10 – 15.
8. Захаров И.П. Составление бюджета неопределенности прямых измерений // Український метрологічний журнал. 2004. № 3. С. 6 – 12.
9. Захаров И.П. Составление бюджета неопределенности косвенных измерений с некоррелированными входными величинами // Український метрологічний журнал. 2004. № 4. С. 33 – 39.
10. Захаров И.П. Составление бюджета неопределенности косвенных измерений с коррелированными входными величинами // Український метрологічний журнал. 2005. № 1. С. 7 – 15.
11. Захаров И.П. Составление бюджета неопределенности совместных измерений // Український метрологічний журнал. 2005. № 2. С. 10 – 17.
12. Грановский В.А., Сирая Т.Н. Методы обработки экспериментальных данных при измерениях. Л.: Энергоатомиздат, 1990. – 288 с.
13. Сафарян Г.Г., Сергієнко М.П. Исследования параметрических и непараметрических методов определения коэффициентов корреляции данных с аномальными законами распределения. // АСУ и приборы автоматики. 2006. Вып. 135. С. 56 – 62.
14. Захаров И.П., Пономарева О.В., Сафарян Г.Г., Сергиенко М.П. Исследование границ применимости метода линеаризации при обработке косвенных измерений // АСУ и приборы автоматики. 2005. Вып. 130. С. 86 – 90.
15. Голодняк В.А., Граница Н.П., Захаров И.П., Петик П.Ф., Сергиенко М.П. Анализ различных подходов к оцениванию неопределенности измерения массовой доли пестицидов в сырье и продуктах животного и растительного происхождения. // Системи обробки інформації. 2007. № 6 (64). С. 99 – 100.

Зміст

<i>Петік П. Ф. Шляхи становлення Українського науково-дослідного інституту олій та жирів УААН.....</i>	<i>3</i>
<i>Капишук С. П. Українському науково-дослідному інституту олій та жирів- 75 років.....</i>	<i>6</i>
<i>Розділ 1 Переробка насіння олійних культур. Технологія. Виробництво.</i>	
<i>В. В. Гирман, В. В. Кобзарь, З. П. Орач, Н. А. Яретик. К вопросу о качестве семян подсолнечника.....</i>	<i>8</i>
<i>Захаренко Ю. В., Петик С. А. Автоматическая система отбора проб семян масличных культур.....</i>	<i>15</i>
<i>Гирман В. В., Кухта В. Г., Яретик Н. А. Пути увеличения выхода масла в маслодобывающем производстве.....</i>	<i>20</i>
<i>Гирман В. В., Набокова Е. В., Яретик Н. А. Переработка капиллярнопористых структур гранулированных жмыхов на добывающих предприятиях масложировой отрасли.....</i>	<i>25</i>
<i>Гирман В. В., Голодняк В. А., Петик П. Ф. Системный теоретический и экспериментальный анализ работы экстракционной линии.</i>	<i>30</i>
<i>Гирман В. В., Набокова Е. В., Орач З. П., Яретик Н. А. Торможение процессов окисления подсолнечного масла лецитином.....</i>	<i>38</i>
<i>Розділ 2 Переробка олій та жирів. Виробництво маргаринової продукції.</i>	
<i>Демидов И. Н., Крамаренко А. О. Способы получения фосфолипидных продуктов.....</i>	<i>41</i>
<i>Горшкова Л. М., Карабутов В. В., Мазаева О. П., Радченко Л. П., Рубина Л. В., Федякина З. П. Основные направления развития производства маргариновой продукции.....</i>	<i>48</i>
<i>Горшкова Л. М., Кушнарченко О. К., Мазаева О. П., Рубина Л. В., Федякина З. П. Жировые эмульсии. Требования к эмульгаторам в свете современных тенденций развития маргаринового производства.....</i>	<i>53</i>
<i>Горшкова Л. М., Карабутов В. В., Мазаева О. П., Петик И. П., Радченко Л. П., Рубина Л. В., Федякина З. П. Особенности технологии производства маргариновой продукции с использованием тропических масел и их фракций</i>	<i>57</i>
<i>Горшкова Л. М., Леонова М. А., Мазаева О. П., Радченко Л. П., Рубина Л. В., Федякина З. П. Рынок майонезов в Украине. Основные тенденции развития производства.....</i>	<i>61</i>
<i>Горшкова Л. М., Карабутов В. В., Кушнарченко О. К., Петик И. П., Петик С. А., Рубина Л. В., Федякина З. П. Современные технологии и оборудование в производстве маргаринов.....</i>	<i>65</i>
<i>Демидов И. Н. Получение дизельного топлива в Украине на основе возобновляемого сырья.....</i>	<i>71</i>

Розділ 3 Енергозбереження та екологія

Захаренко Ю.В. Основні напрямки енергозбереження в олійно-жировій галузі.....	75
Семенова Д.У, Фоменко Т.А Очистка сточных вод рафинационного производства.....	80

Розділ 4 Технічне регулювання та метрологія

Голодняк В.А., Петик П.Ф., Симакович Л.В.

Оценка метрологических характеристик методики выполнения измерений определения содержания твердых жиров в жировых продуктах методом импульсного ядерного магнитного резонанса низкого разрешения.....	81
Захаров И.П., Сергиенко М.П. Оценивание неопределенности аналитических измерений: состояние, проблемы и пути их решения.....	87
Голодняк В.А., Демидов И.Н., Петик П.Ф. Техническое регулирование и перспективные технологические исследования в масложировой промышленности Украины.....	91
Савченко Л.Л. К вопросу отбора проб растительных масел из емкостей.....	94

Розділ 5 Якість та безпека харчових продуктів

Демидов И. Н. Проблема качества и новые его показатели для масложировой продукции Украины.....	98
Волкотруб С.Л., Григорова Л.І., Зеленина Л.А., Кузнєцова Л.М. Методичні удосконалення методу визначення показника «пероксидне число» в фосфатидних концентратах	101
Волкотруб С.Л., Григорова Л.І., Зеленина Л.А. Сучасне тлумачення методу визначення неомильних речовин в оліях.....	104
Голодняк В.А., Граница Н.П., Григорова Л.И., Зеленина Л.А., Макаруч Т.Л., Подрушняк А.Е., Коваль А.В., Кищенко В.А., Левчук И.В К вопросу о регламентации содержание 3, 4 бензпирена в растительном масле и жирах.....	107

Розділ 6 Економіка, маркетинг, менеджмент

Кухта В.Г., Гирман В.В. Развитие маслодобывающего комплекса Украины.....	112
--	-----

Збірник праць УкрНДІОЖ УААН
Випуск 1

Відповідальний за випуск Голодняк В.О.
Комп'ютерна верстка Гуртова О.І.

Зареєстровано

18.04.07р. Міністерством юстиції України

Свідомство про державну реєстрацію

Серія КВ №12485-1369Р

Підписано до друку 01.11.07р.
Папір офсетний. Умовн. – друк. арк.

Засновник УкрНДІ олій та жирів УААН
61019, м. Харків, просп. Дзюби, 2А

Надруковано ТОВ "ВСВ"
Харків, пл. Конституції 1,
Палац Праці, 2 п., кім. 23-20
Тираж 150 примірників