

УДК 006.91

В.А. Голодняк¹, Н.П. Граница¹, И.П. Захаров², П.Ф. Петик¹, М.П. Сергиенко²¹Український НІІІ масел і жирів, Харків²Харківський національний інститут радіоелектроніки

АНАЛИЗ РАЗЛИЧНЫХ ПОДХОДОВ К ОЦЕНИВАНИЮ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ ДОЛИ ПЕСТИЦИДОВ В СЫРЬЕ И ПРОДУКТАХ ЖИВОТНОГО И РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Проанализированы подходы к определению неопределенности измерений количественного химического анализа, базирующиеся на априорной информации и экспериментальных данных внутрилабораторных испытаний, на примере измерения массовой доли пестицидов в подсолнечном шроте в Украинском научно-исследовательском институте масел и жиров. Рассмотрены источники неопределенности аналитических измерений, даны рекомендации по оптимизации ее нахождения.

химический анализ, неопределенность, точность, прецизионность, степень извлечения

Постановка проблемы. Качественный химический анализ играет важную роль для принятия решений в сфере жизнедеятельности. Поэтому актуальной является задача обеспечения достоверности аналитических измерений. С целью решения этой задачи проводится аккредитация испытательных центров и лабораторий на компетентность в данной области измерений по ДСТУ ISO/IEC 17025 [1], одним из требований которого является представление полученных результатов согласно концепции неопределенности [2].

В настоящее время существует два подхода к оцениванию неопределенности аналитических измерений. Первый базируется на определении составляющих неопределенности с использованием априорных данных о точности используемого оборудования и проводимых стадий эксперимента, полученных нестатистическими методами (по типу В) [3]. Большое количество составляющих неопределенности в качественном химическом анализе делает этот подход весьма трудоемким [4]. Второй подход опирается на методику оценивания неопределенности в аналитических измерениях, использующую в качестве исходных данных результаты внутрилабораторных исследований [5], что позволяет сократить количество составляющих неопределенности и облегчит ее расчет. Рассмотрим применение этих подходов на примере оценивания неопределенности измерений массовой доли хлорорганических пестицидов в подсолнечном шроте, проводимых в лаборатории Украинского научно-исследовательского института масел и жиров.

Целью статьи является сравнительный анализ подходов к оцениванию неопределенности и разработка рекомендаций по оптимизации измерительного эксперимента в аналитических измерениях.

При оценивании неопределенности измерений массовой доли пестицидов (α -ГХЦГ, γ -ГХЦГ, гептахлора, альдрин, ДДЕ, ДДД, ДДТ) в шроте методом

газовой хроматографии в качестве первого подхода используется методика [5] с использованием [2]. В соответствии с этим подходом были рассчитаны основные составляющие неопределенности измерений, использующие данные о погрешностях применяемых мерных колб, градуированных пробирок, пипеток, микрошприца и другого необходимого оборудования, выраженные в относительных стандартных отклонениях Θ_i (ОСО). Они приведены в табл. 1.

Таблица 1

Основные составляющие неопределенности измерений

№ п/п	Составляющая неопределенности	ОСО
1	Погрешность приготовления растворов	0,010
2	Погрешность прибора (газового хроматографа)	0,019
3	Построение градуировочного графика	0,029
4	Погрешность измерения массовой доли пестицидов	0,002

Относительная расширенная неопределенность измерения определялась по формуле

$$\tilde{U}_1 = k \sqrt{\sum_i \Theta_i^2},$$

где коэффициент охвата $k = 2$ для доверительной вероятности 0,95; Θ_i – ОСО систематических составляющих неопределенности измерений: погрешность приготовления растворов, погрешность прибора (газового хроматографа), построение градуировочного графика, погрешность измерения массовой доли пестицидов/ Относительная расширенная неопределенность измерения в этом случае составила 0,072.

Второй подход [4] основывался на использовании данных экспериментальных внутрилабораторных исследований. При этом в качестве основных составляющих неопределенности измерений рассматривают:

1) прецизионность (сходимость) результатов, включающую в себя все возможные факторы, влияющие на результат. В рассматриваемом случае

прецизионность в виде ОСО была рассчитана по результатам 280 пар экспериментальных данных, проведенных за длительный период времени. Прецизионность составила значение $u(\delta) = 0,018$;

2) неопределенность оценки смещения $\overline{Rec} - u(\overline{Rec})$, характеризующего степень извлечения вещества из пробы, и оценку ее неопределенности. В рассматриваемом примере при оценивании степени извлечения обнаружилась явная зависимость \overline{Rec} от массовой доли пестицидов, которую следует учитывать при формировании результата измерения путем введения поправочного коэффициента;

3) неопределенности любых факторов, недостаточно отраженных в характеристиках эффективности методик измерения. Сюда относятся неопределенности, вызванные неоднородностью проб, которые могут существенно влиять на расширенную неопределенность результата измерения. В данном примере пробы шрота считаются однородными, поэтому исследование соответствующей составляющей неопределенности не проводилось.

Исследования по определению степени извлечения, проведенные по результатам 30 наблюдений для каждого вида пестицида, а также получаемая расширенная неопределенность

$$\tilde{U}_2 = K \cdot \sqrt{u^2(\delta) + u^2(\overline{Rec})}$$

для разных значений массовой доли пестицида C приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты исследований

C , мг/кг	Пестицид	\overline{Rec}	$u(\overline{Rec})$	\tilde{U}_2
0,05	Альфа-ГХЦГ	0,688	0,008	0,039
	Гамма-ГХЦГ	0,709	0,007	0,038
	Гептахлор	0,722	0,007	0,038
	Альдрин	0,727	0,007	0,038
	ДДЕ	0,719	0,008	0,039
	ДДД	0,715	0,009	0,040
	ДДТ	0,708	0,009	0,041
0,1	Альфа-ГХЦГ	0,767	0,017	0,049
	Гамма-ГХЦГ	0,739	0,014	0,045
	Гептахлор	0,735	0,01	0,041
	Альдрин	0,738	0,011	0,042
	ДДЕ	0,763	0,007	0,038
	ДДД	0,748	0,009	0,039
	ДДТ	0,758	0,011	0,041
0,2	Альфа-ГХЦГ	0,892	0,006	0,038
	Гамма-ГХЦГ	0,905	0,005	0,037
	Гептахлор	0,835	0,006	0,038
	Альдрин	0,833	0,007	0,038
	ДДЕ	0,848	0,007	0,038
	ДДД	0,847	0,007	0,038
	ДДТ	0,855	0,006	0,041

Как можно заметить из табл. 2, относительная расширенная неопределенность измерений при подходе использующем экспериментальные данные внутри лабораторных исследований по разработке и оценке пригодности метода, меньше неопределенности, полученной при использовании классическо-

го подхода к оценке неопределенности, приблизительно в 2 раза. Такой результат можно объяснить тем, что составляющие неопределенности, учитываемые в первом подходе, берутся с существенным запасом, учитывающим их разброс в разных лабораториях. Кроме того, часть законов входных величин, обуславливающих наблюдаемое рассеяние измеряемой величины, приняты равномерными, что также увеличивает оценку суммарной и расширенной неопределенности. При втором подходе к оценке неопределенности исследуется статистика, характерная для данной лаборатории, что уменьшает неопределенность измерения.

Выводы. 1. На примере измерения массовой доли пестицидов в шроте проведен сравнительный анализ подхода, основанного на теоретических исследованиях неопределенности измерений, и подхода использующего экспериментальные данные внутри лабораторных исследований по разработке и оценке пригодности методов.

2. Недостатками первого подхода является существенная трудоемкость и возможность получения завышенных оценок неопределенности.

3. Значение неопределенности при втором подходе существенно меньше, чем знамение, полученное при первом подходе. Его недостатком является необходимость наличия большого статистического материала, учитывающей все возможные изменения в процессе измерительного эксперимента, а также опасность неучета отдельных влияющих факторов.

3. При выборе метода оценивания неопределенности количественного химического анализа следует находить компромисс с учетом достоинств и недостатков обоих подходов в каждом конкретном случае.

Список литературы

1. ДСТУ ISO/IEC 17025 – 2001. Загальні вимоги до компетентності випробувальних та калібрувальних лабораторій. – Київ.: Держстандарт України, 2001. – 18 с.
2. 2 Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. – Geneva: ISO, 1993. – 101 p.
3. EUROHEM. Quantifying Uncertainty in analytical Measurement. LGC, 1995. ISBN 0-948926-08-2.
4. Оценка пригодности методик и неопределенность результатов измерений методами количественного химического анализа, применяемыми для санитарно-эпидемиологической экспертизы пищевых продуктов и сопутствующих материалов / Проданчук Н.Г., Подрушняк А.Е. и др. // Системи обробки інформації. Х.: XV ПС, 2006. – Вип.. 7(56). – С. 65-68.
5. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. 2-е издание, 2000. – С.-Пб.: ВНИИМ, 2002. – 149 с.
6. ГОСТ 12.1.016 – 79 Воздух рабочей зоны. требования к методикам измерений концентрации вредных веществ. – М.: Изд-во стандартов, 1988. – 14 с.

Поступила в редколлегию 21.05.2007

Рецензент: д-р техн. наук, ст. научн. сотр. Ю.П. Мачехин, Харьковский национальный университет радиоэлектроники, Харьков.