

УДК 665.1.389 : 542.08

А. А. Бегунов

*Всероссийский научно-исследовательский институт жиров, Санкт-Петербург, Россия***НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЬ В АНАЛИТИКЕ. СОСТОЯНИЕ И ПРОБЛЕМЫ**

Рассматриваются особенности и проблемы применения неопределенности в аналитических измерениях. Среди них основными являются упорядочивание способов количественного выражения состава и обеспечение единства измерений.

неопределенность, единство измерений, международная система единиц, физическая величина, единица измерения, аналитические измерения, аналитика, унификация, метрология

Как известно, под неопределенностью измерения понимается параметр, связанный с результатом измерений и характеризующий рассеяние значений, которые можно приписать измеряемой величине, в отличие от традиционной погрешности результата измерения, понимаемой как отклонение результата измерения от истинного (действительного) значения измеряемой величины.

Представляется, что этот сравнительно новый для отечественной метрологии способ выражения достоверности результатов измерений в наибольшей степени соответствует аналитическим измерениям (далее – аналитика). Это связано с тем, что, во-первых, в аналитике отсутствуют эталоны, при наличии которых в других видах измерений воспроизводимые размеры единиц с определенной степенью приближения можно принимать за истинные значения. Во-вторых, отсутствует единообразие количественного отображения физической величины и единицы ее измерения, при этом чаще всего неочевидны измеряемые свойства, выразителем которых являются эти величины. В-третьих, часто результат измерения зависит от используемого метода измерений. В-четвертых, измерительная процедура многоступенчата и на результат измерения влияет большое количество факторов.

Сегодня, когда существенно повышается роль единства измерений, применение неопределенности приобретает большое значение при создании и развитии отраслевой системы аналитического приборостроения, включая средства и методологию обеспечения эффективности и качества получаемой измерительной информации во всех отраслях, в том числе в пищевой и перерабатывающей промышленности.

Изучение характера всех проводимых работ в области единства измерений в аналитике [1 – 3] выявило отсутствие общепризнанной концепции и методологии решения рассматриваемой здесь проблемы.

В пищевой аналитике хотя и разрабатываются рабочие средства измерений – анализаторы состава и проводятся определенные исследования в области их метрологического обеспечения, однако они носят эпизодический, не системный характер. Более того, нет четкого понимания метрологических особенно-

стей аналитики. Нет однозначного понимания физической сущности измеряемых в аналитике свойств, характеризующих состав, и описывающих их физических величин. Аналитические величины и единицы не имеют корректных с метрологической точки зрения определений, однозначных наименований и единых обозначений, многие из них не соответствуют требованиям SI. Тем более что фактически одно и то же измеряемое свойство выражают несколькими метрологически неоднозначными величинами.

Это положение характерно практически для всех отраслей, где востребована аналитика.

Необходимость приведения отраслевых аналитических величин в соответствие с правилами SI имеет законодательную (Законы «Об обеспечении единства измерений» и «О техническом регулировании») и научно-техническую основу. Второе связано с проблемой создания отраслевого парка аналитических средств измерений, поскольку принятая практика множественности используемых величин и единиц и отсутствие систем обеспечения единства аналитических измерений, оказывается прямым тормозом создания промышленно выгодного тиражирования приборов. Кроме того, решение этой задачи позволит создать:

- единый для аналитики "метрологический язык", на котором отображается и передается (воспринимается) аналитическая измерительная информация;
- основы для разработки систем обеспечения единства измерений аналитических физических величин и единиц;
- метрологические условия для разработки парка специфических средств измерений;
- гармонизировать отечественную документацию с зарубежными.

Основу любого метода аналитики составляет представление анализируемой системы в виде бинарной или квазибинарной смеси и явное или опосредованное отделение от нее анализируемого компонента. При этом сам измеряемый компонент моно- или многокомпонентная система – неочевиден, «размыт» из-за его связи с матрицей, и толкование его количественного и качественного содержания

зависит от решаемой измерительной задачи. В связи с этим среди источников неопределенности основными являются неселективность и неполнота разделения системы. Как правило, фактическим объектом измерения является не само анализируемое вещество, а только его незначительная часть (проба). Кроме того, в измерительный процесс входит та или иная подготовка образца, включающая такое на него воздействие, в результате которого он претерпевает радикальное измерение структуры и состава. Например, измерение концентрации золы методом сжигания. В связи с этим очень значимыми источниками неопределенности результата измерений являются отбор и подготовка проб – факторы, которые часто не принимаются во внимание вообще.

В этих условиях весьма важными в измерительной практике является методика выполнения измерений (МВИ) и ее аттестация. Только последнее позволяет установить неопределенность и другие метрологические характеристики результата измерения как гарантируемый уровень достоверности результата в аналитике.

Процедура аттестации чаще всего основана на поэлементном выявлении источников неопределенности, оценке их значимости и на этом основании вычислении уровня неопределенности результата измерений. Все это превращает аттестацию МВИ в сложную исследовательскую работу. Методология аттестации подробно изложена в [4].

Решение проблемы неопределенности в аналитике тесно связано с проблемой обеспечения единства измерений и включает следующие основные задачи:

1. Упорядочивание (унификация) физических величин, характеризующих состав объектов измерений на основе принципов SI.

2. Разработка принципов и методологии построения систем обеспечения единства аналитических измерений, включая воспроизведение размеров единиц.

3. Разработка методологии установления допустимых норм точности измерения технологических параметров и показателей качества сырья и готовой продукции.

Решение указанных задач невозможно без критического переосмысливания наработок классической метрологии в этой области, исходя из принципиальных особенностей аналитических измерений. Это в значительной степени сделано в монографии [4]. В [4] также сформулированы концепция, принципы и методология решения указанной проблемы на примере пищевой и перерабатывающей промышленности, но с претензией на широкий круг так называемых «технологических» отраслей.

Ниже рассматривается первая из названных задач: приведение физических величин и единиц, применяемых в аналитике в соответствие с SI.

Процесс унификации должен включать:

1. Упорядочивание названий величин и выработку их определений и определяющих уравнений

на основе установления физической сущности измеряемого свойства.

2. Выбор, упорядочивание названий и обозначений единиц для соответствующих величин.

3. Выработка определений единиц, включающие способ воспроизведения их размера.

Сущность единства измерений можно выразить следующей формулой:

Одно измеряемое свойство →
Одна физическая величина →
Одна единица измерения →
Один размер единицы →
Один эталон единицы.

Под *унификацией* будем понимать разработку метрологически корректных названий и определений физических величин и единиц, исходя из требований SI, общих для одних и тех же измеряемых свойств и представляющих основу построения систем обеспечения единства измерений возможно более широкого круга объектов измерений. При этом следует принимать во внимание основные правила метрологии в том числе: физическая величина должна, как правило, иметь одну единицу. В обоснованных случаях их может быть несколько, но лишь на рабочем уровне. На верхнем метрологическом уровне надлежит выбрать одну из них, размер которой будет воспроизводить эталон и передавать по звеньям поверочной схемы рабочим средствам измерений.

Системные величины и единицы концентрации приведены в ГОСТ 8.417-81. и ИСО-31:

– массовая доля компонента В, [kg/kg];
– массовое отношение компонента В, [kg/kg];
– молярная доля компонента В [mol/mol];
– молярное отношение компонента В [mol/mol];
– объемная доля компонента В [m³/m³];
– объемное отношение компонента В [m³/m³];
– массовая концентрация компонента В [kg/m³];
– молярная концентрация компонента В [mol/m³];
– молярно-массовая концентрация (моляльность) компонента В [mol/kg];
– эквивалентная молярная концентрация (нормальность) компонента В [mol/m³].

Однако в аналитической практике, методических и нормативно-технических документах широко используются сложившиеся исторически «свои» характеристики: «влажность», «кислотность», «масличность» и, что еще более ошибочно, «влага», «жир», «белок» и другие. Так, например, для количественного выражения свойства «кислотность» применяют следующие величины: кислотное число, кислотность, число нейтрализации, массовая доля свободных жирных кислот и единицы измерения: а) мг КОН/г; б) градус Тернера °Т; в) градус Кеттстофера °К; г) доля, процент; д) мг КОН/г; свойства «твердость»: массовая доля твердой фазы, водородное число, твердость и единицы: а) доля, процент; б) мл Н₂/100г; в) мл Н₂/г; г) г/см. При этом совершается ряд ошибок, имеющих принципиальный характер:

1. Применение разных величин и единиц для количественной характеристики одного и того же свойства.

2. Применение одних и тех же величин и единиц для характеристики разных свойств.

3. Применение величин (и единиц), не отражающих данное свойство, либо противоречащих понятиям и терминам фундаментальной химии.

Решение поставленной проблемы требует ответа на ряд принципиальных вопросов:

1. Является ли она общепромышленной ?

2. Являются ли характеристики химического состава физическими величинами ?

3. В какой степени возможно применение правил построения величин и единиц по ГОСТ 8.417 в аналитике, и какими величинами следует пользоваться для характеристики состава ?

4. Какими единицами следует выражать величины, характеризующие состав ?

5. Каковы размеры (размер) единиц величин, характеризующих состав, и как их (его) воспроизводить и передавать от исходных средств измерений ?

Ответ на эти вопросы изложен в [4].

Задача, бесспорно, является общепромышленной, причем не только в рамках пищевой и перерабатывающей промышленности, но и всей системы АПК. Это вытекает из того, что в отраслях АПК, во-первых, многие объекты измерений имеют одинаковые анализируемые компоненты, измеряемые свойства, совпадают измерительные задачи и условия выполнения измерений; во-вторых, многие объекты измерений (если не большинство) связаны между собой материальным балансом, т.е. сырье и продукты переходят друг в друга.

Из этого следует, что, во-первых, в основе измерений одних и тех же свойств (физических величин) должны лежать единицы, имеющие один размер; во-вторых, должен быть определен круг объектов измерений, включаемых в каждую конкретную систему обеспечения единства измерений. Как известно, такая задача не стоит в других видах измерений.

Это значит, что проблема единства измерений носит общепромышленный характер, а следовательно, не только можно, но и нужно ставить и решать ее в масштабах всей системы АПК, в том числе унификации соответствующих физических величин и единиц.

Перевод аналитических величин и единиц, применяемых в пищевых отраслях, не решается механическим применением правил SI. Последнее можно продемонстрировать на примере кислотного числа – одной из характеристик кислотных свойств пищевых продуктов.

Его единица **мг КОН/г**. Если из символа этой единицы, как предписывается Международной системой единиц, убрать обозначение щелочи (**КОН**) и сократить одноименные единицы (мг и г), то получится безразмерная единица **тыс⁻¹ (pm)** и произойдет искажение измерительной информации. Это видно из следующего примера: $5 \text{ мг КОН/г} \Rightarrow 5$

$\text{мг/г} \Rightarrow 5 \text{ тыс}^{-1}$. На самом деле кислотному числу 5 мг КОН/г соответствует концентрация $2,5 \text{ тыс}^{-1}$. Причем только в масложировой промышленности. В других отраслях это соотношение численно иное.

Это происходит потому, что физическая сущность специфических величин и единиц не соответствуют друг другу. В данном примере кислотное число характеризует содержание в продукте кислот определенной группы (так называемые свободные жирные кислоты), а используемая при этом единица – удельный расход щелочи, затрачиваемый на нейтрализацию этих кислот.

Совершенно очевидно, что каждая из используемых характеристик состава: массовая доля, массовое отношение и т.д. никоим образом не является выразителем в чем-либо отличающегося измеряемого свойства. Но в таком случае, исходя из принципа единства измерений, оно должно выражаться одной величиной и иметь одну единицу.

Анализ характеристик, приведенных выше, показывает, что в структуре их определяющих уравнений присутствует общий признак: все они описывают бинарную смесь и выражают отношение некоторых способов выражения количеств. Поскольку все эти характеристики функционально связаны между собой, их следует рассматривать не как самостоятельные величины, а в качестве вариантов отображения одного и того же измеряемого свойства, т.е. способов выражения количеств, а, следовательно, считать одной и той же физической величиной.

Здесь совершенно уместна аналогия, например, с давлением, силой или энергией – величинами, единицы которых в различных системах, в том числе SI, ранее имели отличающиеся размеры и обозначения. Но в таком случае, естественно потребовать, чтоб и название у такой величины было одно. В ряде стран принята одна аналитическая величина – **концентрация** и единица **mol/mol**-мольная доля [5], что, вообще говоря, соответствует фундаментальным уравнениям термодинамики, химии и физической химии, но не совпадает с методами воспроизведения размера единицы, наиболее подходящими для систем, находящихся в конденсированном состоянии.

В принципе аналитические характеристики состава, по-существу, являются характеристиками концентрации некоторого определяемого компонента в системе. Однако сложность заключается не только в необходимости отказа от традиционных терминов, но и необходимости внесения изменений в привычные размеры единиц, а следовательно, и установленных в стандартах на технические требования к продукции нормативам.

Термины «влажность», «масличность», «сахаристость», «кислотность», «крахмалистость» и др. могут быть использованы только для отображения измеряемого свойства, а «влажность», «жир», «белок» – как названия анализируемого компонента, но не физической величины. Предлагаемая в [4] концепция построения системы обеспечения единства из-

мерений в пищевой аналитике основана на принципах, вытекающих из вышеприведённого определения понятия «единство измерений».

Таким образом, рабочими вопросами являются:

1. Все ли используемые сегодня на практике характеристики состава являются физическими величинами ?

Ответ на этот вопрос можно получить через анализ: какое конкретно измеряемое свойство выражает каждая из используемых характеристик.

Варианты ответа:

а) они выражают *разные* свойства объектов измерений, а потому для каждой из них следует создавать свою систему обеспечения единства измерений;

б) они могут быть сгруппированы некоторым образом: каждая группа выражает свое измеряемое свойство. Но тогда возникает вопрос: по какому признаку их следует группировать;

в) они выражают *одно* измеряемое свойство. Тогда какое и каким образом выбрать объединяющий все величины эквивалент, так как исходя из сформулированной выше концепции, одно измеряемое свойство должно быть выражено одной физической величиной, имеющей одну единицу.

2. Каким образом воспроизводить размер единицы в выбранном варианте решения поставленной задачи?

Только часть из отраслевых несистемных единиц может быть переведена в системные простым исполнением положений SI. Например, вместо «влажность», «масличность», «сахаристость» и т.д. следует употреблять «массовая, объемная или молярная доли» и т.д. В большинстве же случаев искомые решения не могут быть получены из наработок теоретической метрологии из-за целого ряда особенностей, имеющих принципиальный характер. Они в достаточной мере сформулированы в [4].

В аналитике АПК часто оказывается недостаточно ясным само измеряемое свойство и физическая величина, применяемая для его количественного отражения.

Этимология специфических «терминов» почти всегда заключается в том, что производственное арго – весьма удобная, но ненаучная и нелитературная языковая форма – со временем легитимизируется путём употребления обиходных, но некорректных *номенов* в официальных документах, что придаёт им статус *терминов*.

Из рассмотренных частных примеров отчетливо видны основные теоретические и методологические аспекты проблемы единства измерений в пищевой химии.

1. Сущность измеряемых физических величин, или, что эквивалентно, природа изучаемых (изменяемых) свойств.

2. Адекватное измеряемым свойствам применение физических величин и их единиц.

3. Способы хранения, воспроизведения и передачи размера единиц. Эталонные приборы и исходные меры.

Сущность физических величин, используемых в аналитике, раскрыта в [4].

Заключение

1. Аналитические физические величины, применяемые в системе АПК, часто не соответствуют требованиям SI.

2. Для количественного отображения фактически одного и того же измеряемого свойства применяют различные характеристики, а нередко физическая сущность величины и ее единицы не адекватны. Все это является серьезным препятствием на пути создания отраслевого аналитического приборного парка и построения систем обеспечения единства измерений, а также является прямым нарушением Федерального Закона.

3. Решение проблемы внедрения неопределенности в аналитику требует прежде всего унификации применяемых аналитических величин и единиц. Это только в отдельных случаях решается прямым соблюдением правил SI. В большинстве же случаев они не применимы без должного методического обоснования с учетом метрологических особенностей измерений в условиях АПК.

4. Унификация величин и единиц с одной стороны создаст условия для построения оптимизированной аналитической приборной базы, с другой потребует внесения измерений в традиционные нормативы и количественные и качественные представления.

5. Вопросы унификации отраслевых аналитических физических величин могут быть решены только одновременно с построением отраслевых систем обеспечения единства измерений, поскольку связаны с формулировками определений размеров единиц, которые в свою очередь стоятся исходя из принципа, заложенного в исходный метод измерения.

Список литературы

1. Александров Ю.И. Достоверность результатов определения концентрации // *Измерительная техника*. – 1991. – № 1. – С. 52-55.
2. Александров Ю.И., Воробьева Т.А. Принципы воспроизведения и передачи размера единиц концентрации компонентов в аналитических средах // *Тезисы докладов 3-го Вс. совещания по теоретической метрологии*. – Л. – 1986. – С. 155-156.
3. Селиванов М.Н. Единство измерений и его обеспечение. Основные понятия // *Измерительная техника*. – 1994. – № 10. – С. 15-17.
4. Безунов А.А. *Метрологические основы аналитики*. – С.-Пб.: Мир, 2004. – 412 с.
5. *SI Units // Anal. Chem.* – 1987. – V. 59. – № 1. – P. 222; – 1988. – V. 60. – № 1. – P. 94.

Поступила в редколлегию 8.05.2007

Рецензент: д-р техн. наук, проф. И.В. Руженцев, Харьковский национальный университет радиоэлектроники, Харьков.