

УДК 006.91 (083.131)

Р.Р. Джаббаров, О.Ш. Хакимов

Агентство «Узстандарт», Научно-исследовательский институт стандартизации, метрологии и сертификации (НИИСМС), Ташкент, Узбекистан

НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ, СВИНЦА, КАДМИЯ И ЦИНКА В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ И СЫРЬЕ ПОЛЯРОГРАФИРОВАНИЕМ

Рассмотрен разработанный авторами метод оценки неопределенности определения массовой доли и/или массовой концентрации меди, свинца, кадмия и цинка в пищевых продуктах и сырье полярографированием. Учитывая, что информация о входных величинах получена путем двукратного наблюдения, систематические и случайные составляющие их стандартных неопределенностей оценены по типу В. Поскольку в стандартах, регламентирующих методы и обработки результатов, рассматриваемых в работе измерений, приведены уровень доверия порядка 95%, нами предположены, что вероятности оценок выходных величин имеют Гаусса (нормальное) распределение с коэффициентом охвата $k = 2$.

Ключевые слова: неопределенность, метод, процедура, медь, свинец, кадмий, цинк, пищевые продукты, сырье, полярографирование.

Введение

Постановка проблемы и анализ литературы. Среди требований международного стандарта ISO/IEC 17025: 2005 [1] к испытательным лабораториям есть требование – в качестве точностных характеристик результатов измерений и испытаний использовать неопределенность измерений согласно Руководству «Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement» (GUM) [2]. Из анализа литературы известно, что методы оценки неопределенности определения меди, свинца и кадмия в пищевых продуктах и сырье полярографированием не разработаны.

Целью данной работы являлись исследования и разработка метода оценки неопределенности определения массовой доли и/или массовой концентрации меди, свинца, кадмия и цинка в пищевых продуктах и сырье полярографированием.

Изложение основного материала

Методы определения массовой доли и/или массовой концентрации меди ГОСТ 26931 [3], свинца ГОСТ 26932 [4], кадмия ГОСТ 26933 [5] и цинка ГОСТ 26934 [6] в пищевых продуктах и сырье основаны на измерении концентрации полярографированием в режиме переменного тока.

Модели измерения меди и цинка (свинца, кадмия – при прямом полярографировании) в пищевых продуктах и сырье полярографированием в режиме переменного тока выражаются уравнениями:

$$Y = \left[\frac{m_1 \cdot H_1 \cdot V_0 \cdot B}{(H_2 - H_1) \cdot V_1} - m_k \right] : m; \quad (1)$$

$$Y = \left[\frac{m_1 \cdot H_1 \cdot V_0 \cdot B}{(H_2 - H_1) \cdot V_1} - m_k \right] : V$$

при полярографировании с предварительным внесением свинца (кадмия) в полярографируемый рас-

твор модели измерения выражаются уравнениями:

$$Y = \left[\frac{m_1 \cdot H_1}{H_2 - H_1} - m_2 \right] \cdot \frac{V_0}{V_1 \cdot m}; \quad (2)$$

$$Y = \left[\frac{m_1 \cdot H_1}{H_2 - H_1} - m_2 \right] \cdot \frac{V_0}{V_1 \cdot V},$$

где m_1 – масса меди (свинца, кадмия, цинка), добавленной перед вторым полярографированием, μg ; H_1 – высота пика меди (свинца, кадмия, цинка), полученного при первом полярографировании, mm ; V_0 – общий объем испытуемого раствора, приготовленного из озоленной навески, cm^3 ; B – кратность дополнительного разведения при большой массовой доле меди (цинка) в испытуемом растворе. В моделях измерений свинца и кадмия кратность $B = 1$; H_2 – высота пика меди (свинца, кадмия, цинка), полученного при втором полярографировании, mm ; V_1 – объем испытуемого раствора, взятого для полярографирования, cm^3 ; m_k – масса меди (свинца, кадмия, цинка) в контрольном растворе, μg ; m – масса навески продукта, взятая для озоления, g ; V – объем продукта, взятый для озоления, cm^3 ; m_2 – масса свинца (кадмия), предварительно добавленная для получения четкого пика свинца (кадмия), μg .

Вторым этапом оценки неопределенности измеряемых величин является определения оценки (среднее арифметических значений) входных величин по результатам двукратного ($n = 2$) наблюдения.

Входными величинами в рассматриваемых нами измерениях являются: масса m_1 меди, свинца, кадмия и цинка добавленного перед вторым полярографированием, масса m_2 свинца и кадмия, предварительно добавленная для получения четкого пика свинца и кадмия, масса m_k меди, свинца, кадмия и цинка в контрольном растворе, масса m навески продукта, взятая для озоления, высоты H_1 , H_2 пика меди, свинца, кадмия и цинка, полученных при первом и втором полярографирований,

соответственно, общий объем V_0 испытуемого раствора, приготовленного из озоленной навески, объем V_1 испытуемого раствора, взятого для полярографирования, объем V продукта, взятый для озоления, кратность B дополнительного разведения при большой массовой доле меди (цинка) в испытуемом растворе.

Очередным этапом является оценивание стандартной неопределенности (вычисление экспериментального стандартного отклонения результатов наблюдений и измерения) входных величин. Поскольку информация о входных величинах является нестатистической, (получена путем двукратного ($n = 2$) наблюдения), то оценка их систематических и случайных составляющих стандартных неопределенностей $u_B(x_i)$ оцениваются по типу В, используя формулу

$$u_B(x_i) = a / k, \quad (3)$$

где a – полуширина интервала распределения вероятности входных величин; k – коэффициент охвата, значение которого определяется функцией (законом) распределения вероятности заимствованного значения величины. Составляющими (источниками) неопределенностей в основном являются неопределенности входных величин, включенные в математические модели измерения (1), (2).

Еще одна из составляющих стандартной неопределенности результата измерения – неопределенность типа В, обусловленная округлением вычисления, определяемая по формуле (3). При этом за полуширины интервала распределения вероятности входной величины, как известно принимают единицу последнего разряда числового значения результата измерения. Согласно ГОСТ 26931, ГОСТ 26932, ГОСТ 26933 и ГОСТ 26934 $a = 0,01 \text{ млн}^{-1}$ или mg/dm^3 .

На четвертом этапе оцениваются степени корреляции между оценками входных величин. Исходя из информации, приведенных в стандартах [3 – 6] принимается, что ни одна из входных величин не коррелирована с другой в сколько-нибудь значительной степени. Далее рассчитывают результат измерения, т.е. оценку измеряемой величины X по формулам (1), (2). На шестом этапе определяют суммарную стандартную неопределенность результата измерения по известной формуле

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i)}, \quad (4)$$

где $\partial f / \partial x_i$ – коэффициенты чувствительности, показывающие как выходная оценка y изменяется с изменением значений входных оценок $x_i \equiv m_1, H_1, V_0, B, H_2, V_1, m_k, m, V, m_2$. Применяя (4) к (1) получим

$$u_c^2(y) = \left(\frac{m_1 \cdot H_1 \cdot V_0 \cdot B}{(H_2 - H_1) \cdot V_1 \cdot m} \cdot \frac{1}{m} \right)^2 \times \left[u_0^2(m_1) + u_0^2(H_1) + u_0^2(V_0) + u_0^2(B) + u_0^2(H_2) + u_0^2(H_1) + u_0^2(V_1) + u_0^2(m) \right] + (m_k / m)^2 \cdot [u_0^2(m_k) + u_0^2(m)];$$

$$u_c^2(y) = \left(\frac{m_1 \cdot H_1 \cdot V_0 \cdot B}{(H_2 - H_1) \cdot V_1 \cdot V} \right)^2 \left[u_0^2(m_1) + u_0^2(H_1) + u_0^2(V_0) + u_0^2(B) + u_0^2(H_2) + u_0^2(H_1) + u_0^2(V_1) + u_0^2(V) \right] + (m_k / V)^2 \cdot [u_0^2(m_k) + u_0^2(V)], \quad (5)$$

где $u_0(x_i)$ – относительные стандартные неопределенности входных величин x_i .

Аналогично, применяя (4) к (2) получим

$$u_c^2(y) = \left(\frac{m_1 \cdot H_1}{(H_2 - H_1) \cdot V_1 \cdot m} \cdot \frac{V_0}{m} \right)^2 \left[u_0^2(m_1) + u_0^2(H_1) + u_0^2(V_0) + u_0^2(H_2) + u_0^2(H_1) + u_0^2(V_1) + u_0^2(m) \right] + \left(\frac{V_0 \cdot m_2}{V_1 \cdot m} \right)^2 \cdot [u_0^2(V_0) + u_0^2(m_2) + u_0^2(V_1) + u_0^2(m)];$$

$$u_c^2(y) = \left(\frac{m_1 \cdot H_1}{(H_2 - H_1) \cdot V_1 \cdot V} \cdot \frac{V_0}{V} \right)^2 \left[u_0^2(m_1) + u_0^2(H_1) + u_0^2(V_0) + u_0^2(H_2) + u_0^2(H_1) + u_0^2(V_1) + u_0^2(V) \right] + \left(\frac{m_2 \cdot V_0}{V_1 \cdot V} \right)^2 \cdot [u_0^2(m_2) + u_0^2(V_0) + u_0^2(V_1) + u_0^2(V)]. \quad (6)$$

Согласно ГОСТ 26931, ГОСТ 26932, ГОСТ 26933 и ГОСТ 26934 разница между значениями массовой доли (в млн^{-1}) или массовой концентрации (в mg/dm^3) меди, свинца, кадмия и цинка в пищевых продуктах и сырье полярографированием в режиме переменного тока, y в процентах, полученными в двух определениях (y_1 и y_2), не должна превышать $\delta y = 0,3 \cdot y$, т.е.

$$|y_1 - y_2| \leq \delta y. \quad (7)$$

Следовательно, можно утверждать, что «вероятность того, что значения измеряемых величин находятся в интервале от $y - (\delta y / 2)$ до $y + (\delta y / 2)$ % для всех практических целей, равна единице и вероятность того, что оно находится за пределами этого интервала, равна нулю». Значит распределение вероятности оценок значений массовой доли или массовой концентрации меди, свинца и кадмия в пищевых продуктах и сырье равновероятное (равномерное, прямоугольное). Ширина интервала, естественно не более чем δy , а полуширина интервала $a = \delta y / 2$. Следовательно, их стандартные неопределенности, обусловленные случайными эффектами, а также пределами возможных значений систематической составляющей погрешности оценивают по типу В, используя формулу (3).

Пределы возможных значений систематической составляющей погрешности измерений состав-

ляют $\Delta = \pm 0,05 \cdot \bar{y}$. Значит распределение вероятности систематической составляющей погрешности также равновероятное (равномерное, прямоугольное). Полуширина интервала $a = 0,05 \cdot \bar{y}$. Стандартная неопределенность оценки массовой доли или массовой концентрации меди, свинца и кадмия в пищевых продуктах и сырье, обусловленная систематическими эффектами, определяется также по (3).

Подставляя значения стандартных неопределенностей входных и выходных величин в (5) и (6) соответственно, получим значение суммарной стандартной неопределенности оценки искомых величин.

Расширенную неопределенность U оценивают на последнем – седьмом этапе обработки результатов наблюдений. Ее значение получают, умножая суммарную стандартную неопределенность на коэффициент k охвата. Согласно [3 – 5], уровень доверия примерно 95%. Следовательно, вероятность оценки выходной величины, т.е. оценки массовой доли или массовой концентрации меди, свинца и кадмия в пищевых продуктах и сырье, имеет распределение Гаусса (нормальное), с коэффициентом охвата $k = 2$, поскольку, во-первых, задан уровень доверия, и во-вторых, имеются три составляющие суммарной стандартной неопределенности.

Результаты измерений оценки массовой доли и/или массовой концентрации меди, свинца и кадмия в пищевых продуктах и сырье, состоящие из оценок y измеряемых величин Y и их расширенных неопределенностей U представляются с указанием значений коэффициента k охвата, уровня надежности и единиц измерений для U и y .

Выводы

Из данного исследования можно сделать следующие выводы:

1. Разработан метод оценки неопределенности определения массовой доли и/или массовой концен-

трации меди, свинца и кадмия в пищевых продуктах и сырье полярографированием.

2. Учитывая, что информация о входных величинах получена путем двукратного наблюдения, систематические и случайные составляющие их стандартных неопределенностей оценены по типу В.

3. Поскольку в стандартах, регламентирующих методы обработки результатов измерений, рассмотренных в работе, приведены уровень доверия порядка 95 %, предположены, что вероятности оценок выходных величин имеют Гаусса (нормальное) распределение с коэффициентом охвата $k = 2$.

4. Оценены стандартные и расширенные неопределенности определения массовой доли и/или массовой концентрации меди, свинца и кадмия в пищевых продуктах и сырье полярографированием.

5. При пересмотре упомянутых в работе стандартов было бы целесообразным учесть концепцию неопределенности измерений и обратить внимание на результаты, полученные в данной работе.

Список литературы

1. ISO/IEC 17025: 2005. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. ISO, Geneva, 2005.
2. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, International Organisation for Standardisation (ISO), Geneva (CH), 1995 (GUM).
3. ГОСТ 26931–86 Сырье и продукты пищевые. Методы определения меди
4. ГОСТ 26932–86 Сырье и продукты пищевые. Методы определения свинца
5. ГОСТ 26933–86 Сырье и продукты пищевые. Методы определения кадмия.
6. ГОСТ 26934–86 Сырье и продукты пищевые. Метод определения цинка.

Поступила в редколлегию 23.12.2010

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

НЕВИЗНАЧЕНОСТІ ВИЗНАЧЕННЯ МІДІ, СВИНЦЮ, КАДМІЮ І ЦИНКУ В ХАРЧОВИХ ПРОДУКТАХ І СИРОВИНІ ПОЛЯРОГРАФУВАННЯМ

Р.Р. Джаббаров, О.Ш. Хакімов

Розглянуто розроблений авторами метод оцінки невизначеності визначення масової частки і/або масової концентрації міді, свинцю, кадмію і цинку в харчових продуктах і сировині полярографуванням. Враховуючи, що інформація про вхідні величини отримана шляхом двократного спостереження, систематичні і випадкові складові їх стандартних невизначеностей оцінені за типом В. Оскільки в стандартах, що регламентують методи і обробку результатів, що розглядаються в роботі вимірювань, наведено рівень довіри близько 95%, нами припущено, що вірогідність оцінок вихідних величин має Гауса (нормальний) розподіл з коефіцієнтом обхвату $k = 2$.

Ключові слова: невизначеність, метод, процедура, мідь, свинець, кадмій, цинк, сировина, полярографування.

UNCERTAINTY DEVELOPED OF COPPER, LEAD, CADMIUM AND ZINC IN FOODSTUFF AND RAW MATERIAL BY POLAROGRAPHY

R.R. Dzhabbarov, O.Khakimov

It is considered, the method of an estimation of uncertainty of definition of a mass fraction developed by authors and-or mass concentration of copper, lead, cadmium and zinc in foodstuff and raw material by polarography. Considering, that the information on entrance sizes is received by double supervision, regular and their casual components standard uncertainties are estimated by the type B. As in the standards regulating methods and processings of results, measurements considered in work, resulted a level of trust of the order of 95 %, by us are assumed, that probabilities of estimations of target sizes have Gauss (normal) distribution with factor of scope $k = 2$.

Keywords: uncertainty, a method, procedure, copper, lead, cadmium, zinc, foodstuffs, raw material, polarography.