

И.П. Захаров¹, Т.В. Чунихина², В.Ю. Папченко³

¹ Харьковский национальный университет радиоэлектроники, Харьков

² Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, Харьков

³ Украинский научно-исследовательский институт масел и жиров НААНУ, Харьков

ОЦЕНКА НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА И БЕЗОПАСНОСТИ ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА

В работе представлены результаты исследований качества подсолнечного масла на соответствие требованиям действующих стандартов. Были рассмотрены пять показателей качества и безопасности подсолнечного масла, измерения которых проводились путем реализации параллельных опытов. Измерения проводились в нормальных условиях, дополнительные погрешности отсутствовали. Приводится пример оценивания расширенной неопределенности измерения одного из показателей качества и безопасности подсолнечного масла – кислотного числа.

Ключевые слова: подсолнечное масло, показатели качества и безопасности, физико-химические методы, параллельные опыты, неопределенность измерения.

Введение

Подсолнечное масло – растительное масло, которое во многих странах мира используется для приготовления пищи, а также при производстве маргариновой продукции, майонезов, майонезных соусов и т.д.

В настоящее время Украина является лидером среди мировых стран-экспортеров подсолнечного масла. За период 1999–2017 годов производство подсолнечного масла в Украине выросло более чем в 13 раз, а объемы экспорта почти в 28 раз.

Для обывателя существует два вида масла: рафинированное и нерафинированное. Семена подсолнечника являются исходным сырьем для нерафинированного масла, которое, в свою очередь, является основой для получения рафинированного масла в зависимости от способов дальнейшей очистки.

Извлечение масла из семян подсолнечника производят двумя способами: прессованием и экстракцией. Прессование представляет собой более экологичный, безопасный и менее энергоёмкий технологический процесс. Однако, выход масла в данном случае невысок по сравнению с экстракционным методом.

Подсолнечное масло независимо от способа его получения подвергают дальнейшей очистке (гидратации, нейтрализации, адсорбционной обработке, винтеризации и дезодорации).

Масло, прошедшее полный цикл очистки, называется рафинированным. В общем объеме производства Украины доля рафинированного подсолнечного масла составляет 16–18 %, значительную часть которого потребляет внутренний рынок для

домашней кулинарии, сети общественного и диетического общественного питания.

Основные требования, предъявляемые к маслу – это требования к показателям безопасности. К ним относятся, в первую очередь, показатели гидролитической и окислительной порчи – кислотное число, перекисное число, анидиновое число, а также содержание бенз(а)пирена, минерального масла, тяжелых металлов, пестицидов и микотоксинов.

На масло подсолнечное в Украине распространяется действие ДСТУ 4492:2005 [1].

В рамках данной работы было проведено исследование масла подсолнечного нерафинированного невымороженного с использованием физико-химических методов анализа. Руководствуясь нормативными документами [2–6], для данного вида продукции были определены следующие основные физико-химические показатели качества и безопасности: массовая доля влаги и летучих веществ, %; массовая доля фосфорсодержащих веществ, % (в пересчете на стеароолеолецитин); кислотное число, мг КОН/г; доля остаточных количеств хлорорганических пестицидов в жировых продуктах методом газожидкостной хроматографии, мг/кг; перекисное число, 1/2O ммоль/кг.

Эти параметры определяются в специализированных физико-химических лабораториях, аккредитованных на соответствие требованиям стандарта ДСТУ ISO/IEC 17025:2006 [7]. В соответствии с требованиями этого стандарта лаборатории должны иметь процедуры оценивания неопределенности измерений по каждому виду испытаний. Однако это требование в большинстве лабораторий не выполняется в связи со спецификой физико-химических испытаний.

Целью данной статьи является рассмотрение процедуры оценивания неопределенности измерений кислотного числа как базового физико-химического показателя подсолнечного нерафинированного масла.

Изложение основного материала

1. Проведение исследования масла подсолнечного нерафинированного

В табл. 1 представлены результаты 5 параллельных измерений для определения физико-химические показатели качества и безопасности подсолнечного масла.

Таблица 1

Результаты параллельных измерений при определении показателей качества масла

Показатель качества	Результаты параллельных измерений
Кислотное число, мг КОН/г	1,82
	1,79
	1,80
	1,81
	1,80
Пероксидное число, 1/2O ммоль/кг	5,36
	5,28
	5,27
	5,30
	5,21
Массовая доля фосфорсодержащих веществ, %	0,32
	0,31
	0,33
	0,33
	0,31
Доля остаточных количеств хлорорганических пестицидов, мг/кг	0,017
	0,022
	0,020
	0,019
	0,018
Массовая доля влаги и летучих веществ, %	0,06
	0,07
	0,06
	0,07
	0,07

Измерения контролируемых параметров проводились в нормальных условиях, то есть дополнительные погрешности отсутствовали. Требования к условиям измерения показателей качества масла следующие: температура окружающего воздуха $(20 \pm 5)^\circ \text{C}$; атмосферное давление от $84,0 \times 10^3$ Па до $106,7 \times 10^3$ Па; относительная влажность воздуха (при температуре 25°C) не должна превышать 80%.

Результаты многократных измерений были использованы для оценивания стандартной неопределенности типа А, паспортные данные приборов – для стандартной неопределенности типа В [8].

2. Расчет неопределенности измерения кислотного числа

Согласно [4] кислотное число (мг КОН/г) рассчитывают по формуле

$$\text{КЧ} = \frac{C_{\text{ЛТ}} \cdot V_{\text{ЛТ1}}}{m_{\text{ол}}} \cdot 56,1, \quad (1)$$

где $C_{\text{ЛТ}}$ – значение молярной концентрации щелочного титранта, моль/дм³; $V_{\text{ЛТ1}}$ – объем щелочного титранта, см³; 56,1 – молярная масса гидроксида калия, г/моль; $m_{\text{ол}}$ – навеска масла, г.

Значение концентрации раствора щелочи определяют по формуле

$$C = \frac{m}{\mu \cdot V}, \quad (2)$$

где m – навеска стандартной кислоты, мг; V – определенный объем раствора щелочи, см³; μ – молярная масса стандартной кислоты, г/моль; $\mu = 122$ г/моль для бензолной кислоты.

Для определения значения C были проведены $n_c = 3$ параллельных опыта (табл. 2).

Среднее арифметическое значение C рассчитывалось по формуле

$$\bar{C}_{\text{ЛТ}} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \frac{m_{ki}}{\mu_k \cdot V_{\text{ЛТ}2i}}$$

Таблица 2

Результаты параллельных измерений C

Номер параллельного измерения	Масса, г	Объем, см ³	$C_{\text{ЛТ}i}$ моль/дм ³
1	0,0507	4,1	0,10136
2	0,1063	8,6	0,10132
3	0,0755	6,1	0,10145

Суммарная стандартная неопределенность измерения $C_{\text{ЛТ}}$ определялась по формуле

$$u_C(C_{\text{ЛТ}}) = [C_{m1}^2 \cdot u^2(m_k) + C_{m2}^2 \cdot u^2(m_k) + C_{m3}^2 \cdot u^2(m_k) + C_{V1}^2 \cdot u^2(V_k) + C_{V2}^2 \cdot u^2(V_k) + C_{V3}^2 \cdot u^2(V_k) + u_A^2(\bar{C})]^{0,5},$$

где C_{mi} , C_{Vi} – коэффициенты чувствительности неопределенности измерения точного значения концентрации щелочного титранта к неопределенности измерения массы и объема кислоты;

$u_B(m_{ki}) = \frac{0,0001}{\sqrt{3}}$, г – стандартная неопределенность типа В

ность типа В измерения массы кислоты; $u_B(V_{ki}) = \frac{0,05}{\sqrt{3}}, \text{ см}^3$ – стандартная неопределенность типа В измерения объема кислоты.

Рассчитанное значение суммарной стандартной неопределенности измерения $\bar{C}_{ЛТ}$ составляет

$$u_C(C_{ЛТ}) = 0,0003151 \text{ моль / дм}^3.$$

Расчет среднего арифметического значения КЧ проводился по формуле

$$\bar{КЧ} = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 \frac{\bar{C}_{ЛТ} \cdot V_{ЛТi}}{m_{олі}} \cdot 56,1, \quad (2)$$

где $V_{ЛТi}$ – объем щелочного титранта, см^3 ; $m_{олі}$ – навеска масла, г.

Суммарная стандартная неопределенность измерения КЧ рассчитывалась по формуле

$$u_C(КЧ) = [u_A^2(\bar{КЧ}) + C_{СЛТ}^2 u_C^2(\bar{C}_{ЛТ}) + u_{VЛТ1}^2 \sum_{i=1}^5 C_{VЛТi}^2 + u_{мол}^2 \sum_{i=1}^5 C_{молі}^2]^{0,5}, \quad (3)$$

где $u_A(\bar{КЧ})$ – стандартная неопределенность типа А измерения КЧ; $C_{СЛТ}$, $C_{VЛТi}$, $C_{молі}$ – коэффициенты чувствительности неопределенности измерения кислотного числа к неопределенности измерения точного значения концентрации раствора щелочи, объема щелочного титранта и массы масла.

Для расчета стандартной неопределенности типа А измерения КЧ была использована формула

$$u_A(\bar{КЧ}) = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (КЧ_i - \bar{КЧ})^2}, \quad (4)$$

где $\bar{КЧ}$ – среднее арифметическое значение результата многократных измерений; $n_{КЧ} = 5$ – число параллельных измерений.

Рассчитанное по формуле (4) значение стандартной неопределенности типа А измерения КЧ составило $u_A(\bar{КЧ}) = 0,005099 \text{ мг КОН / г}$.

Расчет расширенной неопределенности измерения КЧ проводился по формуле

$$U = k \cdot u_C(КЧ), \quad (5)$$

где k – коэффициент охвата, вычисляемый как коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности $P = 0,95$ и эффективного числа степеней свободы, определяемого по формуле Велча-Саттерсвейта:

$$v_{\text{eff}}(КЧ) = \frac{u_C^4(КЧ)}{\frac{u_A^4(\bar{КЧ})}{n_{КЧ} - 1} + \frac{u_C^4(C_{ЛТ}) \cdot C_{СЛТ}^4}{v_{\text{eff}}(C_{ЛТ})}}, \quad (6)$$

где $v_{\text{eff}}(C_{ЛТ})$ – эффективное число степеней свободы, которое может быть приписано суммарной стандартной неопределенности $u_C(C_{ЛТ})$, равное:

$$v_{\text{eff}}(C_{ЛТ}) = \frac{u_C^4(C_{ЛТ})}{u_A^4(\bar{C}) \cdot (n_C - 1)}. \quad (7)$$

Рассчитанное по формуле (7) эффективное число степеней свободы составило $v_{\text{eff}}(C_{ЛТ}) = 9022,69$, поэтому рассчитанное по формуле (6) эффективное число степеней свободы составило $v_{\text{eff}}(КЧ) = 74,62$. Этому значению $v_{\text{eff}}(КЧ)$ соответствует значение коэффициента Стьюдента $t_{0,95} = 2$.

Определенная по формуле (5) расширенная неопределенность измерения КЧ составила $U = 0,021 \text{ мг КОН / г}$.

Таким образом, запись результата измерения кислотного числа будет выглядеть следующим образом:

$$КЧ = (1,804 \pm 0,021) \text{ мг КОН / г}, \quad p = 0,95.$$

Выводы

В работе представлены результаты исследования показателей качества и безопасности масла подсолнечного нерафинированного с использованием физико-химических методов анализа, рекомендуемых действующими в Украине нормативными документами. На примере одного из показателей (кислотного числа) показана процедура оценки расширенной неопределенности измерения данной физической величины через промежуточные вычисления стандартной неопределенности типа А и суммарной стандартной неопределенности.

Список литературы

1. ДСТУ 4492:2005 Масло подсолнечное. Технические условия. – Київ: Держпоживстандарт України, чинний від 01.01.2007.
2. ДСТУ 4603:2006 Олії. Методи визначення масової частки вологи та летких речовин. – Київ: Держпоживстандарт України, чинний від 01.01.2008.
3. ДСТУ 7082:2009 Олії. Методи визначення масової частки фосфоровмісних речовин. – Київ: Держпоживстандарт України, чинний від 01.01.2011.

4. ДСТУ 4350:2004 Олії. Методи визначання кислотного числа (ISO 660:1996, NEQ). – Київ: Держпозживстандарт України, чинний від 01.10.2005.
5. МВВ 081/12-0243-05 Методика виконання вимірювання масової частки залишкових кількостей хлорорганічних пестицидів у жирних продуктах методом газорідинної хроматографії.
6. ДСТУ 4570:2006 Жири рослинні та олії. Метод визначання пероксидного числа. – Київ: Держпозживстандарт України, чинний від 01.01.2008.
7. ДСТУ ISO/IEC 17025:2006 Національний стандарт України. Загальні вимоги до компетентності випробувальних та калібрувальних лабораторій.
8. EURACHEM/CITAC Guide CG. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Third Edition, 2012. – 134 p.

References

1. State Standard of Ukraine (2005), “4492: 2005 Maslo podsolnechnoe. Tekhnicheskiye usloviya” [4492: 2005 Sunflower oil. Technical conditions], Kyiv.
2. State Standard of Ukraine (2006), “4603: 2006 Oliy. Metody vyznachennia masovoi chastky volohy ta letkykh rechovyn” [4603: 2006 Oils. Methods of determining the mass fraction of moisture and volatile], Kyiv.
3. State Standard of Ukraine (2009), “7082: 2009 Oliy. Metody vyznachennia masovoi chastky fosforovmisnykh rechovyn” [7082: 2009 Oils. Methods of determining the mass fraction of phosphorus-containing substances], Kyiv.
4. State Standard of Ukraine (2004), “4350:2004 Oliy. Metody vyznachennia kyslotnoho chysla (ISO 660:1996, NEQ)” [4350: 2004 Oils. Methods for determining the acid number (ISO 660: 1996, NEQ)], Kyiv.
5. Methodology for measuring measurements “081 / 12-0243-05 Metodyka vykonannia vymiryuvannia masovoi chastky zalyshkovykh kilkostei khlororhanichnykh pestytsydiv u zhyrovykh produktakh metodom hazoridynnoi khromatohrafi” [081 / 12-0243-05 Method of measurement of mass fraction of residual amounts of organochlorine pesticides in fatty products by gas-liquid chromatography], Kyiv.
6. State Standard of Ukraine (2006), “4570: 2006 Zhyry roslynni ta olii. Metod vyznachennia peroksydnoho chysla” [4570: 2006 Fats vegetable and oils. Method for determination of peroxide number], Kyiv.
7. State Standard of Ukraine (2006), “ISO / IEC 17025: 2006 Natsionalnyi standart Ukrainy. Zahalni vymohy do kompetentnosti vyprobuvalnykh ta kalibruvalnykh laboratorii” [ISO / IEC 17025: 2006 National Standard of Ukraine. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories], Kyiv.
8. EURACHEM / CITAC Guide CG (2012), *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Third edition*, 134 p.

Поступила в редколлегию 11.09.2018

Одобрена к печати 16.10.2018

Відомості про авторів:

Захаров Ігор Петрович

доктор технічних наук професор
професор Харківського національного
університету радіоелектроніки,
Харків, Україна
<https://orcid.org/0000-0003-3852-4582>

Чуніхіна Тетяна Віталіївна

кандидат технічних наук доцент
доцент Національного технічного університету
“Харківський політехнічний інститут”,
Харків, Україна
<https://orcid.org/0000-0002-4465-1126>

Папченко Вікторія Юріївна

кандидат технічних наук старший науковий співробітник
заступник директора з наукової роботи
Українського науково-дослідного інституту олій та жирів
Національної академії аграрних наук України,
Харків, Україна
<http://orcid.org/0000-0002-3692-0699>

Information about the authors:

Igor Zakharov

Doctor of Technical Sciences Professor
Professor of Kharkiv National University
of Radio Electronics,
Kharkiv, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0003-3852-4582>

Tetiana Chunikhina

Candidate of Technical Sciences Associate Professor
Senior Lecturer of National Technical University
“Kharkiv Polytechnic Institute”,
Kharkiv, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0002-4465-1126>

Papchenko Victoria

Candidate of Technical Sciences Senior Research
Deputy Director for Science of
Ukrainian Scientific Research Institute of Oils and Fats of
the National Academy of Agricultural Sciences of Ukraine,
Kharkiv, Ukraine
<http://orcid.org/0000-0002-3692-0699>

**ОЦІНКА НЕВИЗНАЧЕНОСТІ ВИМІРЮВАННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПОКАЗНИКІВ ЯКОСТІ ТА БЕЗПЕКИ
СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ**

І.П. Захаров, Т.В. Чуніхіна, В.Ю. Папченко

В роботі представлені результати досліджень якості соняшникової олії на відповідність вимогам діючих стандартів. Були розглянуті п'ять показників якості та безпеки соняшникової олії, вимірювання яких проводилися шляхом реалізації паралельних дослідів. Вимірювання проводилися в нормальних умовах, додаткові похибки були відсутні. Наводиться приклад оцінювання розширеної невизначеності вимірювання одного з показників якості та безпеки соняшникової олії – кислотного числа.

Ключові слова: соняшникова олія, показники якості і безпеки, фізико-хімічні методи, паралельні досліді, невизначеність вимірювання.

**THE ESTIMATION OF UNCERTAINTY OF THE MEASUREMENT OF THE PHYSICAL AND CHEMICAL
PARAMETERS OF THE SUNFLOWER-SEED OIL'S QUALITY AND SAFETY**

I. Zakharov, T. Chunikhina, V. Papchenko

Techno-chemical control is very important in the food industry. Nowadays Ukraine is a leader among world countries – exporters of the sunflower-seed oil. The main requirements to the sunflower-seed oil are requirements to the parameters the quality and the safety. Technical control is carried out by using laboratory methods for determining the quality and the safety of products. These methods are divided into the physical, chemical, physical-chemical and biological. In this work five parameters of the quality and the safety of the sunflower-seed oil were investigated in this work for an establishment of accordance the requirements of actual regulation documents. The task of the work was the estimation of the uncertainty of measurements with using the physical-chemical methods. These methods were realized by the means of the measuring technique with their own measuring errors. The measurements of the check parameters were done at the reference conditions, the additional errors were absent. The results of the multiple measurements were used to determine the uncertainty of the measurements of type A, the passport date of the devices – to determine the uncertainty of the measurements of type B. The example of the calculation of the uncertainty of measurement of the one of the parameters of the quality and the safety (the acid value) was given. The accuracy of measurement of this parameter is $\pm 1,16\%$. Therefore, the uncertainty of the measurement of the parameters of the quality and the safety of the sunflower-seed oil was determined.

Keywords: sunflower-seed oil, parameters the quality and the safety, the physical-chemical methods, parallel experiments, uncertainty of measurement.