

МЕТРОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ВИМІРЮВАННЯ З ПІВДИЩЕНОЮ ТОЧНІСТЮ ГУСТИНИ НЕРАФІНОВАНИХ ОЛІЙ

Ю.В. Кузьменко¹, Д.М. Мельник², О.А. Мінченко³, В.О. Голодняк⁴, І.М. Демидов⁵,
О.М. Півень⁶, В.І. Шевченко⁷, Д.А. Смородський⁸, В.В. Хасанов⁹

¹ДП «Укрметртестстандарт», м. Київ, Україна, ukrcsm@ukrcsm.kiev.ua

²ДП «Укрметртестстандарт», м. Київ, Україна, dmytro.melnyk50@gmail.com

³ДП «Укрметртестстандарт», м. Київ, Україна, shah51@bigmir.net

⁴НТУ «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна, gol.saturn@gmail.com

⁵НТУ «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна, demigon50@ukr.net

⁶НТУ «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна, elpiven33@gmail.com

⁷ПП «ЦЕНТР ВАЛІДАЦІЇ», м. Харків, Україна, ua@val-center.com

⁸ПП «ЦЕНТР ВАЛІДАЦІЇ», м. Харків, Україна, ua@val-center.com

⁹ПП «ЦЕНТР ВАЛІДАЦІЇ», м. Харків, Україна, ua@val-center.com

Анотація

У статті наведена інформація щодо методології розроблення таблиць стандартних довідкових даних (СДД) з вимірювання залежності густини олій нерафінованих у визначеному інтервалі температур з метою отримання таких економічних і соціальних результатів, як: підвищення ефективності використання речовин і матеріалів; захист економічних інтересів вітчизняного виробника на зовнішньому ринку у зв'язку з вступом України до ЄС та входженням в світовий ринок. Дослідження виконувались за підтримки провідних підприємств галузевої Асоціації «Укроліяпром», якими були надані зразки нерафінованих олій для проведення досліджень, завдяки чому забезпечена необхідна статистична вибірка паралелей вимірювань, котра охоплює обсяг продукції, що виробляється в Україні, в тому числі, і на експорт. Вимірювання густини олій нерафінованих виконувалися пікнометричним методом. У зв'язку з необхідністю отримання значень густини високої точності були використані засоби виміральної техніки з точністю вимірювання $\pm 0,006$ °С. На підставі проведених досліджень було розроблено таблиці залежності густини нерафінованих олій (соняшникової, лляної, соєвої) від температури та затверджено як стандартні довідкові дані у Міністерстві розвитку економіки, торгівлі та сільського господарства України.

Ключові слова: оцінка якості, показник ідентифікації олій, вимірювання з високою точністю, визначення густини нерафінованих олій, таблиці стандартних довідкових даних.

Вступ.

В олійно-жирової галузі існує нагальна потреба в значній кількості стандартних довідкових даних для використання при вирішенні наступних завдань: контролю фізичних властивостей речовин і матеріалів, що застосовуються у технологічних процесах; розробки та впровадження сучасних процесів видобування і переробки олій та жирів; розроблення нових сучасних методів контролю та оцінки якості олійної сировини та жирової продукції; а також нормативної документації.

Особливе значення набуває це питання у зв'язку з торговельно-економічним співробітництвом і європейської інтеграції України до ЄС та входженням в світовий ринок, нового глобального партнерства.

Створення та впровадження стандартних довідкових даних для перелічених вище потреб та забезпечення ефективного функціонування СДД надасть такі економічні і соціальні результати: підвищення ефективності використання речовин і матеріалів; підвищення наукової обґрунтованості та ефективності науково-дослідних, дослідно-конструкторських і проектних робіт з розробки нових та удосконалення існуючих технологій виробництва та використання нових речовин і матеріалів, впровадження ресурсозберігаючих технологій; захист економічних інтересів вітчизняного виробника на зовнішньому ринку.

ДП «Укрметртестстандарт», як координатор, спільно з НТУ «ХПІ» та ПП «ЦЕНТР ВАЛІДАЦІЇ» за програмою КПКВК 1201220 «Збереження та функціонування національної еталонної бази, забезпечення функціо-

нування служб, прикладні наукові і науково-технічні розробки, виконання робіт за державними цільовими програмами і державним замовленням у сфері стандартизації, метрології та еталонної бази, гармонізація національних стандартів з міжнародними та європейськими, підготовка наукових кадрів у сфері економічного розвитку» та темою: «Створення стандартних довідкових даних про фізичні сталі та властивості речовин і матеріалів» виконує роботу з розроблення таблиць стандартних довідкових даних (далі СДД) з визначення густини олій нерафінованих у визначеному інтервалі температур.

Наявність СДД з густини нерафінованих олій дозволить припинити суперечки (а вони стосуються досить великих коштів), які пов'язані з використанням неоднакових показників густини у експортера та імпортера олій, оскільки кількість олій при вантажних операціях вимірюється приладами об'ємної дії, а після цього виконується перерахунок на масу олій для фінансових операцій, який здійснюється з використанням величини густини олій при температурі завантаження танкерів.

При виконанні роботи відбір проб, готування дослідних зразків і підготовка до випробовувань здійснювалась НТУ «ХПІ». Вимірювання проводились НТУ «ХПІ» спільно з акредитованою лабораторією ПП «ЦЕНТР ВАЛІДАЦІЇ». Обчислення результатів вимірювань виконувалось НТУ «ХПІ». Аналіз отриманих після обробки даних і розробка таблиць стандартних довідкових даних здійснювалась ДП «Укрметртестстандарт» за участю НТУ «ХПІ».

Мета дослідження.

На сьогодні існують неповні таблиці залежності густини від температури олій, в яких густина олій вказана через 5 °С, що не є достатнім для проведення розрахунків.

Крім того, такі таблиці складались давно, стосуються вони сортів і гібридів культур, з яких видобувається олія, які вже не використовуються у виробництві.

У зв'язку з цим виникла потреба в розробці таблиць залежності густини від температури олій у визначеному діапазоні температури через 1 °С для олій з сучасних сортів і гібридів олійних культур.

Відбирання проб олій.

Дослідження виконувались за підтримки провідних підприємств галузевої Асоціації «Укроліяпром», якими, зокрема, надані були зразки нерафінованих олій для проведення досліджень, завдяки чому забезпечена необхідна статистична вибірка паралелей вимірювань, котра охоплює обсяг продукції, що виробляється в Україні, в тому числі, і на експорт.

В олійно-жировій галузі відбирання проб олій здійснюється згідно [3]. Відбір проб для виконання роботи виконувався безпосередньо на провідних підприємствах галузі. Загалом в наданні проб прийняли участь одинадцять підприємств з різних регіонів України. Загальна кількість наданих підприємствами проб дорівнює 110, що дозволяє вважати вибірку представницькою.

З наданих підприємствами проб олій нерафінованої (соняшникової, лляної, соєвої) створювалася випадкова знеособлена сукупність з п'ятьох зразків, які застосовані в якості репрезентативної вибірки для проведення досліджень [4].

Вимірювання густини нерафінованих олій.

Дослідження густини нерафінованих олій виконано пікнометричним методом [5].

Густина олії випробуваного зразка при температурі t розраховується за формулою (1):

$$\rho_t = \frac{m_1 - m_0 + \rho_{at} \cdot V}{m_2 - m_0 + \rho_{at} \cdot V} \cdot \rho_{vt} \quad (1)$$

де ρ_t – густина олії при t °С, г/см³;

m_1 – маса пікнометру з олією, г;

m_0 – маса пустого пікнометру, г;

m_2 – маса пікнометру з водою, г;

ρ_{at} – густина повітря при t °С, г/см³;

V – об'єм пікнометру, см³;

ρ_{vt} – густина води при t °С, г/см³;

t – температура при якій проводяться вимірювання, °С.

Об'єм пікнометру розраховується за формулою (2):

$$V = \frac{m_2 - m_0}{\rho_{vt}} \quad (2)$$

Вимірювання густини олій нерафінованих проводились згідно [5], але у зв'язку з необхідністю отримання значень густини високої точності були використані засоби вимірювальної техніки з точністю вимірювання $\pm 0,006$ °С.

Для визначення густини олій нерафінованих використовували пікнометри рідинні Гей – Люссака тип ПЖ 3, виконання 2, номінальна ємність 25 мл, скло «Сімакс».

Калібрування проводили за температури 20 °С згідно [6] (цей стандарт не подає детального опису пікнометрів згідно з ISO 3507, однак процедури для визначення місткості скляного посуду можуть бути застосовані для калібрування пікнометрів).

Калібрування пікнометрів проводили за температури 20 °С у 10 паралелях.

Розрахунок розширеної невизначеності калібрування пікнометрів:

- дискретність відліку вагів: $d = 0,0001$ г;

- повірочна поділка: $e = d$;

- за найбільшої ваги пікнометра з водою $m = 26$ г $m/e = 0,000025$ абсолютна похибка повірки дорівнює $\Delta_n = 0,0005$ г;

- абсолютна похибка зважування: $\Delta_3 = 0,001$ г;

- відносна похибка зважування: $\delta_3 = 0,00004$;

- відносна стандартна невизначеність зважування типу В (3):

$$u_{B\delta} = \frac{\delta_3}{\sqrt{3}} \quad (3)$$

$$u_{B\delta} = 0,000023$$

- сумарна відносна стандартна невизначеність калібрування пікнометрів (4):

$$u_{\Sigma\delta} = \sqrt{u_{A\delta}^2 + u_{B\delta}^2} \quad (4)$$

$$u_{\Sigma\delta} = 0,000024.$$

Похибки вимірювань пікнометричним методом залежить від метрологічних показників приладів (ваги та ЗВТ вимірювання температури) та характеристик обладнання (лазня, камера) для підтримки рівня встановленої температури.

Для визначення маси пікнометрів використовували ваги аналітичні AXIS серії ANG (2 кл) з автоматичним внутрішнім калібруванням з наступними технічними характеристиками:

- найбільша границя зважування (НГЗ), г – 200;

- найменша границя зважування (НмГЗ), г – 0,02;

- дискретність відліку (d), г – 0,0001.

Стабільність температурних режимів вимірювань забезпечувалась рідинними калібрувальними термостатами акредитованої згідно ДСТУ ISO/IEC 17025 калібрувальної лабораторії ПП «ЦЕНТР ВАЛІДАЦІЇ». При вимірюваннях застосовано калібрувальні термостати виробництва «Kambic», Словенія. Параметри калібрувальних термостатів надано в табл.1.

Таблиця 1

Технічні характеристики калібрувальних термостатів

Параметр	Калібрувальний термостат	
	ОВ 7/2	ОВ 7/2 - LT
Температурний діапазон	+40 °С - +250 °С	-40 °С - +130 °С
Температурна стабільність	не більше 0,005 °С	не більше 0,005 °С
Температурна однорідність	не більше 0,007 °С	не більше 0,007 °С

Засоби вимірювання температури в калібрувальних термостатах.

В якості первинного засобу вимірювань застосовувався платиновий термометр опору AM 1760-12/1762, який є вторинним еталоном SPRT. Вторинним засобом вимірювань застосовувався прецизійний термометр AM 8040. Параметри засобів вимірювань надано в табл. 2.

Таблиця 2

Технічні характеристики засобів вимірювання

Платиновий термометр опору AM 1760-12	Вторинний еталон SPRT
Точність	$\pm 0,006$ °C
Прецизійний термометр AM 8040	Вторинний прилад
Точність	$\pm 0,008$ °C за 0 °C $\pm 0,009$ °C за 232 °C
Роздільна здатність	0,001 °C в межах всього діапазону

Методика та порядок проведення вимірювань

Вимірювання виконувалися в діапазоні температур від 0 °C до 200 °C включно. З метою підвищення точності вимірювань в наступних п'яти реперних точках 0 °C, 50 °C, 100 °C, 150 °C, 200 °C вимірювання виконувалися в п'яти групах по десять паралелей, які складались з двох послідовних вимірювань по п'ять паралелей. Крім того, в межах всього діапазону через 10 °C в кожній точці, виконувались вимірювання густини в п'яти групах по п'ять паралелей, а також додатково при 5 °C та 15 °C. Кількість паралелей обмежена можливістю одночасного розміщення пікнометрів в зоні постійної температури калібрувального термостата.

Для вимірювання густини олій нерафінованих: соняшникової, соєвої та лляної при температурі менш ніж 20 °C з метою отримання значень підвищеної точності вимірювання проводились у рідинному калібрувальному термостаті за спеціально розробленою методикою при 0 °C, 5 °C, 15 °C. загальна кількість вимірювань складала 725 результатів.

Методика обробки результатів.

Статистична обробка результатів вимірювань виконувалась в Mathcad за методикою згідно рекомендацій [7], що містить наступні складові: оцінка статистичних даних для сумісної обробки; перевірка наявності значущої систематичної похибки методом послідовних від'ємностей (критерій Аббе) [8]; виявлення аномальних результатів за критеріями Граббса, Діксона - Гарднера та Ірвіна [9]; обчислення середнього значення, дисперсії, середнього квадратичного відхилення; оцінювання абсолютної та відносної похибок; оцінювання абсолютної та відносної стандартної невизначеностей вимірювань типу А. Для груп вимірювань проводиться оцінка емпіричних дисперсій на відповідність одній і тій же теоретичній дисперсії за критеріями Бартлета [10] та Кохрена [9]; середнє арифметичне групове значення густини; перевірка даних на рівноточність; перевірка групових середніх значень на наявність аномальних результатів; перевірка груп даних на однорідність; оцінка міжгрупової дисперсії; оцінка однорідності обчислення до-

вірчої границі похибки та невизначеності вимірювань відповідно групових даних.

Результати вимірювань.

Вимірювання густини та статистична обробка даних проводилась відповідно до розробленої методики. Для обчислення залежності густини олії від температури приймалися наступні дані: середнє групове значення густини та найбільше значення відносної стандартної невизначеності вимірювань типу А в паралелях. Результати вимірювання для соєвої нерафінованої пресої олії наведені у табл.3.

Таблиця 3

Відносна стандартна невизначеність вимірювань типу А для соєвої нерафінованої пресої олії

T, °C	Абсолютна похибка вимірювань	Відносна стандартна невизначеність вимірювань типу А
0	0,000015	0,0000031
5	0,000046	0,0000097
10	0,000029	0,0000076
15	0,000021	0,0000056
20	0,000016	0,0000039
30	0,000028	0,0000071
40	0,000025	0,0000059
50	0,000030	0,0000071
60	0,000033	0,0000069
70	0,000024	0,0000060
80	0,000032	0,0000075
90	0,000038	0,0000083
100	0,000029	0,0000078
110	0,000018	0,0000042
120	0,000039	0,0000096
125	0,000023	0,0000055
130	0,000022	0,0000058
140	0,000041	0,0000099
150	0,000019	0,0000060

На рис.1 і 2 приведені відповідно апроксимаційна залежність і експериментальні дані густини соєвої олії від температури та відхилення між ними.

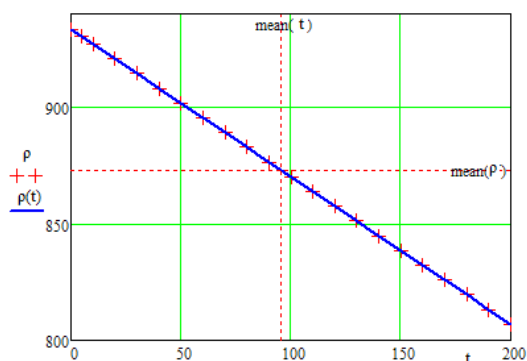


Рис. 1. Залежність густини соєвої нерафінованої олії від температури.

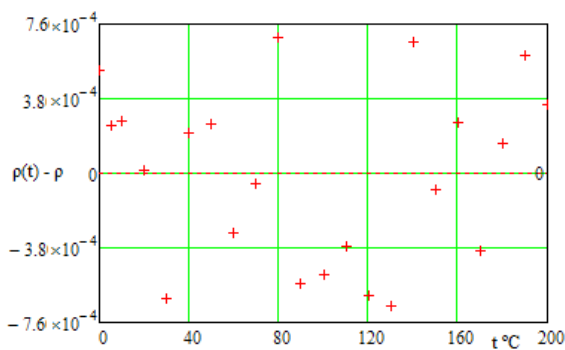


Рис. 2. Відхилення між залежністю густини соєвої нерафінованої олії від температури та результатами експериментальних даних.

Інтерполяція результатів.

З метою вибору ефективного методу інтерполяції експериментальних даних для розрахунку таблиці залежності густини від температури виконано інтерполяцію сплайнами першого, другого та третього порядку.

Згідно проведеним розрахункам максимальне відхилення між функцією апроксимації та результатами інтерполяції не перевищує 0,00085 з точністю до восьмого знаку, а максимальне відхилення між сплайнами першого порядку f_1 , другого f_2 та кубічним f_3 не перевищує 0,00069 з точністю до десятого знаку.

На рис. 3 наведено відхилення між функцією апроксимації та результатами інтерполяції, а також відхилення між експериментальними даними та функцією апроксимації.

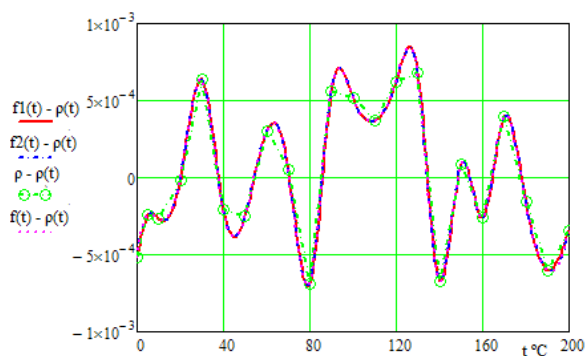


Рис.3. Відхилення між сплайнами першого порядку f_1 , другого f_2 та кубічним f_3 і експериментальними даними ρ та функцією апроксимації $\rho(t)$.

Abstract

The article contains the information on development methods of standard reference data tables (SRD) for measuring of non-refined vegetable oils density within a certain range of temperatures in order to obtain the following economic and social results as: improved resource management; protection of domestic producer at the export market during Ukrainian accession into the EU and accession into the world's market. The study was associated by the leading Ukrainian enterprises included into the "Ukroliaprom" association. The enterprises provided the non-refined oil samples for the study and ensured the respective statistical sampling for all kinds of products devoted not only to domestic but to the external market. Density of non-refined oils was conducted by pycnometer method. The author used high-precision methods were used during the study. They allowed to measure the temperature with the tolerance of $\pm 0,006$ °C. On the basis of the conducted study the author developed the reference data tables for dependence of non-refined oils density (sunflower, flaxseed, soy) from the temperature and they were approved as the standard reference tables in the Ministry of Economic Development, Trade and Agriculture of Ukraine.

Key words: quality assurance, oil identification factor, high-precision measurement, density of non-refined vegetable oils, standard reference data tables

Апроксимація залежності густини олії від температури.

За отриманими даними (на прикладі соєвої олії) виконана лінійна апроксимація залежності густини олії від температури з використанням Mathcad 14:

$$\rho(t) = 936,1932 \text{ (кг/м}^3\text{)} - 0,6371 \text{ (кг/м}^3\cdot\text{°C)} \cdot t \text{ °C}$$

з наступними характеристиками:

- коефіцієнт кореляції $r^2 = 0,9999$;
- похибка розрахунків $\Delta = 0,00046$;
- похибка розрахунку першого коефіцієнту 0,0008;
- похибка розрахунку другого коефіцієнту 0,0000016;
- найбільше відхилення залежності $\rho(t)$ від отриманих даних:

$$D = 1,1 \cdot \max(|\rho(t) - \rho|) \quad D = 0,00076.$$

На підставі порівняння методів інтерполяції даних для розрахунку таблиць СДД в подальшому застосована інтерполяція кубічними сплайнами.

Для соняшникової та лляної олії дослідження проводились за аналогічною методикою. Розширена невизначеність вимірювань густини склали: для соняшникової олії – 0,044; для соєвої – 0,053; для лляної – 0,0016. Отримані дані апроксимовані лінійною функцією.

На підставі проведених вимірювань ДП "Укрметр-тестстандарт" за участю НТУ "ХПІ" розроблено таблиці стандартних довідкових даних (СДД) залежності густини вище зазначених олій нерафінованих від температури в діапазоні температур від 0 °C до 200 °C включно через один градус.

Максимальне відхилення табличних даних від апроксимаційної залежності для наведених олій склали не більше ніж 10^{-4} кг/м³. Похибки визначення коефіцієнтів апроксимації склали не більше ніж 10^{-3} кг/м³.

Висновки.

Таким чином, на підставі проведених досліджень було створена методологія розробки таблиць стандартних довідкових даних (СДД) з вимірювання залежності густини олій у визначеному інтервалі температур. Розроблено таблиці залежності густини нерафінованих олій (соняшникової, лляної, соєвої) від температури в інтервалі від 0 °C до 200 °C через один градус та затверджено як стандартні довідкові данні у Міністерстві розвитку економіки, торгівлі та сільського господарства України. Планується розробка таблиць СДД для всіх нерафінованих олій, що експортуються з України.

Аннотация

В статье приведена информация по методологии разработки таблиц стандартных справочных данных (ССД) по измерению зависимости плотности масел нерафинированных в определенном интервале температур с целью получения таких экономических и социальных результатов, как: повышение эффективности использования веществ и материалов; защита экономических интересов отечественного производителя на внешнем рынке в связи с вступлением Украины в ЕС и вхождением в мировой рынок. Исследования выполнялись при поддержке ведущих предприятий отраслевой Ассоциации «Укролияпром», которыми были предоставлены образцы нерафинированных масел для проведения исследований, благодаря чему обеспечена необходимая статистическая выборка параллелей измерений, которая охватывает объем производимой продукции в Украине, в том числе, и на экспорт. Измерение плотности масел нерафинированных выполнялись пикнометрическим методом. В связи с необходимостью получения значений плотности высокой точности были использованы средства измерительной техники с точностью измерения $\pm 0,006$ ° C. На основании проведенных исследований были разработаны таблицы зависимости плотности нерафинированных масел (подсолнечного, льняного, соевого) от температуры и утверждены как стандартные справочные данные в Министерстве развития экономики, торговли и сельского хозяйства Украины.

Ключевые слова: оценка качества, показатель идентификации масла, измерения с высокой точностью, определение плотности нерафинированных масел, таблицы стандартных справочных данных.

Список літератури:

1. Щербак В.Г. Основы управления качеством продукции и техникометрический контроль жиров и жиросамениелей. М.: АГРОПРОМИЗДАТ, 1985. 216 с.
2. ДСТУ 2575-94 Олії рослинні. Сировина та продукти переробки. Показники якості. Терміни та визначення. [Чинний від 1995-07-01]. Вид. офіц. Київ: Держспоживстандарт України, 1995. 25 с.
3. ДСТУ 4349:2004 Олії. Методи відбирання проб (ISO 5555:1991, NEQ) [Чинний від 2005-10-01]. Вид. офіц. Київ: Держспоживстандарт України, 2005. 26 с.
4. ДСТУ ISO 661:2004 Жири тваринні і рослинні та олії. Готування випробного зразка. (ISO 661:2003, IDT) [Чинний від 2006-05-01]. Вид. офіц. Київ: Держспоживстандарт України, 7 с.
5. ДСТУ 4633:2006 Олії. Методи визначення густини. [Чинний від 2007-07-01]. Вид. офіц. Київ: Держспоживстандарт України, 2007. 18 с.
6. ДСТУ ISO 4787:2009 Посуд лабораторний скляний. Посуд мірний. Методи використання та перевірки місткості. (ISO 4787:1984, IDT) [Чинний від 2011-07-01]. Вид. офіц. Київ: Держспоживстандарт України, 20 с.
7. Бегунов А.А. Метрологическое обеспечение производства пищевой продукции. СПб: «Издатель», 1992. 288 с.
8. Новиков В.М., Коцюба А.М. Основы метрології та метрологічна діяльність: частина 2.навч. посіб. Київ: Нора-прінт, 2001. 210 с.
9. Закс Л. Статистическое оценивание. М.: «Статистика», 1976. 598 с.
10. Хальд А. Математическая статистика с техническими приложениями. М.: И-Л., 1956. 664 с.

References:

1. Shcherbakov V.G. Osnovy upravleniya kachestvom produktsii i tekhnokhimicheskii kontrol zhirov i zhirozameniteley. M.: AGROPROMIZDAT, 1985. 216 s.
2. DSTU 2575-94 Olii roslynni. Syrovyna ta produkty pererobky. Pokaznyky yakosti. Terminy ta vyznachennia. [Chynnyi vid 1995-07-01]. Vyd. ofits. Kyiv : Derzhspozhyvstandart Ukrainy, 1995. 25 s.
3. DSTU 4349:2004 Olii. Metody vidbyrannia prob (ISO 5555:1991, NEQ) [Chynnyi vid 2005-10-01]. Vyd. ofits. Kyiv: Derzhspozhyvstandart Ukrainy, 2005. 26 s.
4. DSTU ISO 661:2004 Zhyry tvarynni i roslynni ta olii. Hotuvannia vyprobnoho zrazka. (ISO 661:2003, IDT) [Chynnyi vid 2006-05-01]. Vyd. ofits. Kyiv: Derzhspozhyvstandart Ukrainy, 7 s.
5. DSTU 4633:2006 Olii. Metody vyznachennia hus-tyny. [Chynnyi vid 2007-07-01]. Vyd. ofits. Kyiv: Derzhspozhyvstandart Ukrainy, 2007. 18 s.
6. DSTU ISO 4787:2009 Posud laboratornyi sklyanyi. Posud mirnyi. Metody vykorystannia ta perevirannia mistkosti. (ISO 4787:1984, IDT) [Chynnyi vid 2011-07-01]. Vyd. ofits. Kyiv: Derzhspozhyvstandart Ukrainy, 20 s.
7. Begunov A.A. Metrologicheskoe obespechenie proizvodstva pishchevoy produktsii. SPb: «Izdatel», 1992. 288 s.
8. Novikov V.M., Kotsyuba A.M. Osnovi metrologii ta metrologichna diyalnist: chastina 2.navch. posib. Kiiv: Nora-print, 2001. 210 s.
9. Zaks L. Staticheskoe otsenivanie. M.: «Statistika», 1976. 598 s.
10. Khald A. Matematicheskaya statistika s tekhnicheskimi prilozheniyami. M.: I-L., 1956. 664 s.