

## НЕВИЗНАЧЕНІСТЬ ВИМІРЮВАНЬ ПРИ ВИКОНАННІ КІЛЬКІСНОГО ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ НАСІННЯ СОНЯШНИКА

І.П. Захаров<sup>1</sup>, Т.В. Чуніхіна<sup>2</sup>, В.Ю. Папченко<sup>3</sup>, Т.В. Матвєєва<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Харківський національний університет радіоелектроніки, м. Харків, Україна, e-mail: [newzip@ukr.net](mailto:newzip@ukr.net)

<sup>2</sup> Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", м. Харків, Україна, e-mail: [tetianactv@ukr.net](mailto:tetianactv@ukr.net)

<sup>3</sup> Український науково-дослідний інститут олій та жирів Національної академії аграрних наук України, м. Харків, Україна, e-mail: [yikucya@gmail.com](mailto:yikucya@gmail.com)

### Анотація

Україна є світовим лідером з виробництва та експорту соняшникової олії. Основні вимоги, що висуваються до насіння соняшника та соняшникової олії – це вимоги до показників якості та безпеки. Важливим показником технологічної якості насіння соняшника є вміст в ньому вологи. У даній роботі проведено аналіз невизначеності вимірювання вологості насіння соняшника нової лінії X 526 В вітчизняної селекції. Для дослідження цього показника якості був реалізований повітряно-тепловий метод визначення вологості насіння олійних культур у сушильній шафі. Було розраховано розширену невизначеність вимірювання вологості досліджуваних зразків насіння соняшника та визначено точність результатів вимірювання.

**Ключові слова:** насіння соняшника; показники якості та безпеки; фізико-хімічні методи; паралельні вимірювання; невизначеність вимірювань.

### Вступ

Україна за результатами 2019 року посідає перше місце у світі за експортом соняшникової олії та шроту. Соняшникова олія входить до п'ятірки груп товарів, що займають найбільшу частку у товарній структурі українського експорту. За інформацією "Укראгропрому" у вересні-квітні 2019-2020 маркетингових років експорт української соняшникової олії дійшов рекордної позначки у 4,5 млн. т, що на 9% більше, ніж у минулому році.

Основні вимоги, що висуваються до соняшникової олії та насінню соняшника – це вимоги до показників якості та безпеки [1-6].

Ці показники визначаються у спеціалізованих фізико-хімічних лабораторіях, акредитованих на відповідність вимогам стандарту ДСТУ ISO/IEC 17025:2006 [7]. Відповідно до вимог цього стандарту лабораторії повинні мати процедури оцінювання невизначеності вимірювань по кожному виду випробувань. Однак, ця вимога у більшості лабораторій не виконується у зв'язку зі специфікою фізико-хімічних випробувань.

Особливості оцінювання невизначеності паралельних вимірювань при виконанні кількісного хімічного аналізу були досліджені у [8, 9].

Важливим показником технологічної якості насіння соняшника є вміст в ньому вологи.

Суттєво відрізняються норми на заготівлю сировини, що надходить від сільськогосподарських підприємств до зернохосвищ на зберігання, та норми на сировину, яка постачається переробним заводам. Існують базові та обмежувальні норми для визначення рівня якості насіння. Базові норми з вологості для більшості олійних культур знаходяться у межах 9-14%. За обмежувальними нормами на заготівлю олійної сировини допускається насіння з вологістю від 13% до 20%. Підвищена вологість олійного насіння не

найкращим чином впливає на термін зберігання отриманої з нього олії, підсилює процес дихання насіння, і таким чином, збільшує ймовірність його проростання, окиснення ліпідів тощо. В присутності вологи активізуються біохімічні процеси, зокрема, ініціюється реакція гідролізу, яка зумовлює утворення вільних жирних кислот і появу небажаного смаку.

**Метою роботи** є аналіз процедури оцінювання невизначеності вимірювання вологості насіння соняшника як базового фізико-хімічного показника якості насіння соняшника.

### Дослідження вологості насіння соняшника

Для дослідження вологості насіння соняшника було застосовано повітряно-тепловий метод визначення вологості у сушильній шафі, передбачений [2]. Проведення випробувань за цим методом може бути реалізовано двома способами: визначення вмісту вологи в насінні олійних культур із попереднім підсушуванням та без попереднього підсушування. Для зразків насіння, результати дослідження яких представлено у даній роботі, було застосовано спосіб визначення вологості без попереднього підсушування.

Відповідно до [2] масова частка вологи у зразку насіння розраховується за формулою:

$$W = \frac{m - m_1}{m - m_2} \cdot 100\%, \quad (1)$$

де  $m$  – маса бюкси з насінням до висушування, г;  $m_1$  – маса бюкси з насінням після висушування, г;  $m_2$  – маса порожньої бюкси, г.

За кінцевий результат випробувань [2] рекомендує брати середнє арифметичне значення двох паралельних вимірювань масової частки вологи.

Вихідні дані для розрахунку масової частки вологи за формулою (1) при реалізації двох паралельних вимірювань представлені в таблиці 1.

Таблиця 1  
Вимірювання маси для розрахунку вологості

Номер паралельного вимірювання	Результати вимірювання маси
1	$m=27,4287$ г $m_1=27,1131$ г $m_2=22,5445$ г
2	$m=27,9130$ г $m_1=27,5450$ г $m_2=22,0591$ г

Отримані значення масової частки вологи у зразку насіння при реалізації двох паралельних вимірювань наступні:  $W_1 = 6,46\%$ ,  $W_2 = 6,29\%$ .

Середнє арифметичне значення масової частки вологи розраховувалося за формулою:

$$\bar{W} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \frac{m - m_i}{m - m_2} \cdot 100\%, \quad (2)$$

де  $m$  – маса бюкси з насінням до висушування, г;  $m_1$  – маса бюкси з насінням після висушування, г;  $m_2$  – маса порожньої бюкси, г.

Середнє арифметичне значення масової частки вологи у зразку насіння склало  $\bar{W} = 6,374\%$ .

### Розрахунок невизначеності вимірювання масової частки вологи у зразку насіння

Вимірювання досліджуваного параметру проводилося у нормальних умовах, тобто додаткові похибки були відсутні.

Вимоги щодо умов вимірювання показників якості насіння соняшника наступні: температура повітря  $(20 \pm 5)^{\circ}C$ ; атмосферний тиск від  $84,0 \times 10^3$  Па до  $106,7 \times 10^3$  Па; відносна вологість повітря (за температури  $25^{\circ}C$ ) не повинна перевищувати 80%.

Стандарт [2] передбачає проведення контролювання результатів вимірювання вологості за наступними показниками якості результатів вимірювань: збіжність та відтворюваність результатів вимірювань.

Оскільки дослідження зразків насіння соняшника проводилося в одній лабораторії, тими ж самими методами та приладами, в один час, то контроль результатів вимірювання здійснювався за збіжністю результатів. Відповідно до [2], результати вимірювання є збіжними, якщо різниця між результатами двох одиначних вимірювань вологості насіння не перевищує допустимого значення 0,25% за довірчої ймовірності  $P=0,95$ . Різниця між результатами двох паралельних вимірювань вологості склала 0,18%. Таким чином, результати вимірювання вологості є збіжними, а допустиме значення 0,25% є довірчою границею випадкової похибки результату вимірювання вологості.

Довірчі границі випадкової похибки результату вимірювання вологості розраховуються за формулою:

$$\varepsilon_{\partial W} = \pm k \cdot \hat{S}_W \quad (3)$$

де  $k$  – коефіцієнт функції щільності розподілу ймовірності випадкових величин;  $\hat{S}_W$  – оцінка середнього квадратичного відхилення (СКВ) окремих результатів вимірювання вологості.

Приймаючи закон розподілу результатів вимірювання вологості нормальним, коефіцієнт для цього закону за довірчої ймовірності  $P=0,95$  дорівнює  $Z=1,96$ .

Із формули (3) було отримано значення оцінки СКВ результату вимірювання вологості за наступною формулою:

$$\hat{S}_W = \frac{\varepsilon_{\partial W}}{\sqrt{n} \cdot Z} \quad (4)$$

де  $Z$  – коефіцієнт нормального закону;  $n$  – число багаторазових вимірювань.

Значення СКВ результату вимірювання вологості склало  $\hat{S}_W = 0,0902\%$ .

Розрахунок стандартної невизначеності за типом В проводився за формулою:

$$u_B = \frac{\Theta}{\sqrt{3}}, \quad (5)$$

де  $\Theta$  – границі невиключеної систематичної похибки;  $\sqrt{3}$  – коефіцієнт, пов'язаний із прямокутним розподілом щільності ймовірності.

Вимірювання вхідних величин формули (1)  $m$ ,  $m_1$ ,  $m_2$  здійснювалося вагами електронними AS 220/С. Для визначення границь невиключеної систематичної похибки  $\Theta$  було використано результати їх останнього калібрування. У сертифікаті калібрування вказано, що похибка навантажених ваг склала  $-0,0005$  г.

Таким чином, стандартна невизначеність за типом В результатів вимірювання маси розраховується

$$\text{як: } u_B = \frac{\Theta}{\sqrt{3}} = \frac{0,0005 \text{ г}}{\sqrt{3}} = 0,00029 \text{ г}.$$

Сумарна стандартна невизначеність вимірювання масової частки вологи у зразку подрібненого насіння визначається за формулою:

$$u_c(\bar{W}) = \sqrt{u_B^2(m) \sum_{i=1}^2 c_{mi}^2 + u_B^2(m) \sum_{i=1}^2 c_{m1i}^2 + u_B^2(m) \sum_{i=1}^2 c_{m2i}^2 + u_A^2(\bar{W})},$$

де  $c_{m_i}$  – коефіцієнти чутливості невизначеності вимірювання масової частки вологи до невизначеності вимірювання маси  $m$ ,  $m_1$ ,  $m_2$ ;  $u_B(m)$  – стандартна невизначеність за типом В вимірювання маси;  $u_A(\bar{W})$  – стандартна невизначеність за типом А вимірювання масової частки вологи.

Значення сумарної стандартної невизначеності вимірювання масової частки вологи у зразку подрібненого насіння становить  $u_c(\bar{W}) = 0,0903\%$ .

Розрахунок стандартної розширеної невизначеності вимірювання масової частки вологи у зразку насіння було виконано за наступною формулою:

$$U = k \cdot u_c(\bar{W}), \quad (9)$$

де  $k$  – коефіцієнт охоплення, який визначається як коефіцієнт Стюдента для довірчої ймовірності

$p=0,95$  та ефективного числа ступенів свободи, яке розраховується за формулою Велча-Саттерстейта.

Ефективне число ступенів свободи визначається за формулою Велча-Саттерстейта [10]:

$$v_{\text{eff}} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(y)}{v_i}}, \quad (10)$$

де  $u_c(y)$  – сумарна стандартна невизначеність вимірювання вихідної величини;  $u_i(y)$  – внесок  $i$ -ї вхідної величини у невизначеність вимірюваної величини;  $N$  – число вхідних величин;  $v_i$  – число ступенів свободи  $i$ -ї вхідної величини.

У разі виконання вимірювань, представлених формулою (1), розрахунок ефективного числа ступенів вільності буде здійснюватися за формулою:

$$v_{\text{eff } \bar{W}} = \frac{u_c^4(\bar{W})}{\frac{u_{mB}^4(\bar{W})}{v_m} + \frac{u_{m1B}^4(\bar{W})}{v_{m1}} + \frac{u_{m2B}^4(\bar{W})}{v_{m2}}} \quad (11)$$

де  $u_c(\bar{W})$  – сумарна стандартна невизначеність вимірювання масової частки вологи у зразку насіння;  $u_{mB}(\bar{W}), u_{m1B}(\bar{W}), u_{m2B}(\bar{W})$  – внески вхідних величин формули (1) у невизначеність вимірювання масової частки вологи;  $v_m, v_{m1}, v_{m2}$  – число ступенів свободи вхідних величин.

Отримане із формули (11) ефективне число ступенів вільності при вимірюванні масової частки воло-

ги становить  $v_{\text{eff } \bar{W}} = \infty$ , оскільки у формулі (10) для проведених вимірювань відсутні внески вхідних величин за типом А.

Коефіцієнт охоплення у цьому разі приймає значення  $k = 2,00$ .

Визначена за формулою (9) стандартна розширена невизначеність вимірювання масової частки вологи у зразку насіння складала  $U = 0,18\%$ .

Таким чином, результат вимірювання масової частки вологи у зразку насіння нової лінії може бути записаний як:

$$W = (6,37 \pm 0,18)\%, \quad P = 0,95.$$

## Висновки

У роботі представлено результати дослідження фізико-хімічного показника якості насіння соняшника нової лінії X 526 В (вологості) при реалізації повітряно-теплого методу визначення вологості насіння олійних культур у сушильній шафі. Було проаналізовано складники невизначеності вхідних величин розрахункової формули для визначення масової частки вологи у зразку насіння. Розраховане значення стандартної розширеної невизначеності вимірювання масової частки вологи у зразку насіння складало  $U = 0,18\%$ , що відповідає точності вимірювання цього показника якості 2,8%.

### Abstract

Ukraine is the leader by production and export of the sunflower oil in the world. The main requirements to the sunflower oil and the sunflower seeds are requirements to the parameters of the quality and the safety. The mass part of the humidity in the sunflower seeds is the important parameters of the technological quality of the sunflower seeds. The analysis of the uncertainty of the measurement of the humidity of the sunflower seeds of the new line X 526 B at the realization the air-heating method was done. The expanded uncertainty of the measurement of the humidity of the sunflower seeds was accounted, the accuracy of the measurement of the humidity was defined.

**Key words:** sunflower seeds; parameters of the quality and the safety; the physical and chemical methods; parallel experiments; uncertainty of measurements.

### Анотация

Украина является мировым лидером по производству и экспорту подсолнечного масла. Основные требования, предъявляемые к семенам подсолнечника и подсолнечному маслу – это требования к показателям качества и безопасности. Важным показателем технологического качества семян подсолнечника является содержание в них влаги. В данной работе проведен анализ неопределенности измерения влажности семян подсолнечника новой линии X 526 В отечественной селекции. Для исследования этого показателя качества был реализован воздушно-тепловой метод определения влажности семян масленичных культур в сушильном шкафу. Была рассчитана расширенная неопределенность измерения влажности исследуемых образцов семян подсолнечника и определена точность результатов измерения.

**Ключевые слова:** семена подсолнечника; показатели качества и безопасности; физико-химические методы; параллельные измерения; неопределенность измерений.

## Список літератури

1. ДСТУ 4492:2005 Масло подсолнечное. Технические условия. Київ, Держпоживстандарт України, чинний від 01.01.2007.
2. ДСТУ 4811:2007 Насіння олійних культур. Методи визначення вологості. Київ, Держпоживстандарт України, чинний від 30.07.2007.
3. ДСТУ 7082:2009 Олії. Методи визначення масової частки фосфоромісних речовин. Київ, Держпоживстандарт України, чинний від 01.01.2011.

4. ДСТУ 4350:2004 Олії. Методи визначання кислотного числа» (ISO 660:1996, NEQ). Київ, Держпоживстандарт України, чинний від 01.10.2005.
5. МВВ 081/12-0243-05 Методика виконання вимірювання масової частки залишкових кількостей хлороганічних пестицидів у жирових продуктах методом газорідної хроматографії.
6. ДСТУ 4570:2006 Жири рослинні та олії. Метод визначання пероксидного числа. Київ, Держпоживстандарт України, чинний від 01.01.2008.
7. ДСТУ ISO/IEC 17025:2006 Національний стандарт України. Загальні вимоги до компетентності випробувальних та калібрувальних лабораторій.
8. Особенности оценивания неопределенности результатов параллельных измерений / И.П. Захаров, А.П. Сергиенко, М.П. Сергиенко //“Системи обробки інформації” Харків: Харківський університет Повітряних Сил імені Івана Кожедуба, – 2008, Вип. 4(71), С. 34-37.
9. Оценка неопределенности измерения физико-химических показателей качества и безопасности подсолнечного масла / И.П.Захаров, Т.В. Чунихина, В.Ю. Папченко // “Системи обробки інформації” Харків: Харківський університет Повітряних Сил імені Івана Кожедуба, – 2018, Вип. 4(155), С. 109-113.
10. EURACHEM/CITAC Guide CG. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Third Edition.

## References

1. DSTU 4492: 2005 Sunflower oil. Technical conditions.
2. DSTU 4811: 2007. Seeds of the oil-contained cultures. Methods of the determination of the humidity.
3. DSTU 7082: 2009 Oils. Methods of determining the mass fraction of phosphorus-containing substances.
4. DSTU 4350: 2004 Oils. Methods for determining the acid number (ISO 660: 1996, NEQ).
5. MVV 081 / 12-0243-05 Method of measurement of mass fraction of residual amounts of organochlorine pesticides in fatty products by gas-liquid chromatography.
6. DSTU 4570: 2006 Fats vegetable and oils. Method for determination of peroxide number.
7. DSTU ISO / IEC 17025: 2006 National Standard of Ukraine. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories.
8. The features of the evaluation of the uncertainty of the results of the parallel measurements / I.P. Zakharov, A.P. Serhiienko, M.P. Serhiienko // “Information Processing Systems” Kharkiv: Ivan Kozhedub Kharkiv National Air Force University, – 2008, issue 4(71), pp. 34-37.
9. The estimation of the uncertainty of the measurement of the physical and chemical parameters of the sun-flower seed oil's quality and safety / I.P. Zakharov, T.V. Chunikhina, V.Y. Papchenko // “Information Processing Systems” Kharkiv: Ivan Kozhedub Kharkiv National Air Force University, – 2008, issue 4(155), pp. 109-113.
10. EURACHEM / CITAC Guide CG. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Third edition.