

К ВОПРОСУ ОЦЕНКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ МЕТОДОВ И РЕЗУЛЬТАТОВ ИСПЫТАНИЙ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Алатортцев Е.И.^{1,2}, Краснов А.Е.¹, Красников С.А.¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет», e-mail: krasnovmgutu@yandex.ru, krasnikov_s@mirea.ru;

²АО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти», e-mail: alatorstsev@mirea.ru

Для получения достоверных данных по результатам испытаний нефти и нефтепродуктов методами инструментального контроля применяются многочисленные модели для оценивания показателей качества. Проведён анализ применяемых в инструментальных методах испытаний нефтепродуктов показателей прецизионности (сходимость и воспроизводимость). Выявлено, что некоторые стандартные методы испытаний имеют прецизионность во всех диапазонах проводимых измерений, а часть методов - различную прецизионность в зависимости от диапазона измерений. При этом показатели прецизионности могут выражаться не только в виде численного значения, но и в виде функциональной зависимости от полученного в ходе испытаний значения показателя качества. Поэтому проведена классификация методов испытаний нефти и нефтепродуктов по показателям прецизионности на четыре вида. Приведены теоретические и стандартизованные варианты обработки статистических данных по результатам испытаний нефти и нефтепродуктов.

Ключевые слова: точность, прецизионность, методы, испытания, статистические испытания, модели, регрессионная зависимость, сходимость, воспроизводимость.

ON THE ISSUE OF EVALUATING THE ACCURACY OF METHODS AND TEST RESULTS OF OIL AND PETROLEUM PRODUCTS

Alatorstsev E.I.^{1,2}, Krasnov A.E.¹, Krasnikov S.A.¹

¹Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «MIREA – Russian Technological University», e-mail: krasnovmgutu@yandex.ru, krasnikov_s@mirea.ru;

²JSC «All-Russian Scientific Research Institute for Oil Refining», e-mail: alatorstsev@mirea.ru

To obtain reliable data on the results of tests of oil and petroleum products using instrumental control methods, numerous models are used to evaluate quality indicators. The analysis of precision indicators (convergence and reproducibility) used in instrumental methods of testing petroleum products is carried out. It has been revealed that some standard test methods have precision in all ranges of measurements, and some methods have different precision depending on the measurement range. In this case, precision indicators can be expressed not only as a numerical value, but also as a functional dependence on the value of the quality indicator obtained during the tests. Therefore, the classification of oil and petroleum products testing methods according to precision indicators into four types has been carried out. Theoretical and standardized options for processing statistical data based on the results of tests of oil and petroleum products are presented.

Keywords: accuracy, precision, methods, tests, statistical tests, models, regression dependence, convergence, reproducibility.

Введение

Важнейшим звеном нефтеперерабатывающего и нефтепродуктообеспечивающего комплекса России является система контроля качества нефтепродуктов на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) технологического (операционного) контроля нефти и продуктов ее переработки для своевременного регулирования технологических процессов и паспортизации товарных нефтепродуктов установленного качества в соответствии с требованиями Технических регламентов и нормативных документов, а также по обеспечению сохранности качества нефтепродуктов при транспортировании, хранении и реализации (применении) нефтепродуктов за счет периодического инструментального контроля их качества. При этом при инструментальном контроле применяются многочисленные модели для оценивания показателей качества (ПК) жидких сред, в том числе и нефтепродуктов различными физическими методами исследования [1...13].

Результаты исследования и их обсуждение

В работах [14, 15] проведён анализ применяемых в инструментальных методах испытаний нефтепродуктов показателей прецизионности (сходимость и воспроизводимость). Было выявлено, что некоторые стандартные методы испытаний имеют прецизионность во всех диапазонах проводимых измерений, а часть методов - различную прецизионность в зависимости от диапазона измерений. При этом показатели прецизионности могут выражаться не только в виде численного значения, но и в виде функциональной зависимости от полученного в ходе испытаний значения ПК. Поэтому методы испытаний условно могут быть классифицированы на четыре вида, в которых прецизионность описывается:

I — методы, в которых воспроизводимость R описывается одной функциональной зависимостью значений воспроизводимости от значений показателя

II — методы, в которых воспроизводимость описывается несколькими функциональными зависимостями значений воспроизводимости от значений ПК нефтепродукта на диапазонах измерений ($R_i = (f(X))_i$, $X \in [X_{\min}; X_{\max}]_i$);

III — методы, в которых прецизионность описывается численным значением во всем диапазоне измерений ($R = \text{const}$, $X \in [X_{\min}; X_{\max}]$);

IV — методы, в которых прецизионность описывается несколькими численными значениями на диапазонах измерений ($R_i = \text{const}_i$, $X_i \in [X_{\min}; X_{\max}]_i$).

Модели оценки прецизионности методов инструментального контроля и результатов определений ПК регламентируются в международных, межгосударственных и национальных стандартах [16...19]. В них рассматриваются такие важные вопросы, как повторяемость и сходимость, с использованием статистических методов обработки результатов испытаний нефтепродуктов [20].

Для обработки статистических данных по результатам испытаний нефтепродуктов применяются модели контрольных карт, которые впервые были предложены Шухартом [21] и впервые применены для контроля качества химического анализа Леви и Дженнингсом [22]. Они представляют собой графики, по горизонтальной оси которых откладываются номера партий продукции (или измерений), а по вертикальной – результаты измерения какого-либо количественного показателя. Контрольные карты применяются для контроля стабильности процесса измерений и выявления ситуаций выхода этого процесса из статистически контролируемого состояния [20, 23]. При этом, если результат контрольных измерений некоторого показателя x не выходил достоверно за пределы интервала $(\bar{x} - \delta; \bar{x} + \delta)$, где δ – погрешность, регламентированная в документе на методику выполнения измерений, то качество измерений (исследований) считается удовлетворительным и достоверно описывается средней величиной показателя \bar{x} . Более подробно алгоритмы контроля по точности испытаний рассмотрены в работе [15].

При наблюдении (измерении) случайных величин в исследованиях часто применяются модели вероятности (статистических оценок) основаны на использовании таких статистик, как: выборочное математическое ожидание, дисперсия, асимметрия и эксцесс распределений [24]. При этом существенного сокращения необходимого объема статистических испытаний можно достигнуть применением метода группирования выборок [25, 26].

При испытаниях нефтепродуктов по многим показателям качества результаты находятся в области неопределенности. Модели неопределенности используют понятие неопределенность как оценку, характеризующую диапазон значений, в пределах которого находится истинное значение измеряемой величины [23]. Особенности моделей неопределенности, основанные на теории нечетких множеств, рассмотрены в работах [27...30].

Часто в контроле качества нефтепродуктов применяются модели наблюдений, которые основаны на использовании уравнений вида [30, 31]:

$$Y = mX_k + \Delta X + \varepsilon_X, \quad (1)$$

где Y – значение измеряемого показателя качества;

X_k – истинное значение измеряемого показателя качества k -го эталона;

m – масштабный коэффициент;

ΔX – систематическая погрешность измеряемого показателя качества;

ε_X – случайная погрешность измеряемого показателя качества.

В зависимости от априорных знаний m , k , ΔX , ε_X возможны различные модели обработки значений измеряемого показателя качества Y с целью оценивания истинных значений X_k или k [32, 33]. Так, например, при внутрилабораторном контроле полагают, что ΔX и ε_X распределены по законам, близким к нормальным усеченным, а m и k полностью известны [24, 33...36]. Однако многие авторы высказываются о невозможности надежной статистической идентификации законов распределений наблюдаемых величин по выборочным данным [37, 38].

При отсутствии информации о законах распределений наблюдаемых величин и необходимости оценивания значений k (принадлежности наблюдаемых значений Y к каким-либо эталонным классам) используют модели нечетких множеств [39...42].

При испытаниях нефтепродуктов часто применяются модели градуировки при составлении различных растворов, применяющихся при проведении инструментального контроля [23].

Существует множество оптимальных численных методов оценивания параметров a и b регрессии: метод наименьших квадратов в варианте Гаусса (МНК) [39]; метод Тейла [43, 44]; метод наименьших абсолютных отклонений [45]; метод «самой глубокой» регрессии [46].

В настоящее время в связи с развитием вычислительной техники все шире используют численные методы приближения различных, в том числе, регрессионных зависимостей [47]. Методы непараметрического оценивания регрессионных зависимостей, являющиеся наиболее эффективными из известных численных методов, приведены в работах [48...54].

Несмотря на свою эффективность, данные численные методы непараметрического оценивания (как классические, так и их более совершенной модификации) пока не получили широкого распространения в нефтяной сфере ввиду их относительной новизны.

Для практического применения в нефтяной сфере при разработке и применении методов испытаний нефти и нефтепродуктов используются для оценки точности (правильности и прецизионности) методов и результатов измерений, их применении, а также при экспериментальной оценке различных показателей точности [16]. Описана статистическая модель оценки точности (правильности и прецизионности) метода измерений. Предполагается, что каждый результат измерений, представляет собой сумму трех составляющих

$$y = m + B + e, \quad (2)$$

где (для конкретного исследуемого материала):

m – общее среднее значение (математическое ожидание);

B – межлабораторная составляющая систематической погрешности в условиях повторяемости;

e – случайная составляющая погрешности каждого результата измерений в условиях повторяемости.

Дисперсия B выражается следующим образом:

$$\text{var}(B) = \sigma_L^2, \quad (3)$$

где σ_L^2 включает в себя изменчивость результатов, полученных разными операторами и на разном оборудовании.

Вообще говоря, B может рассматриваться в качестве суммы как случайных, так и систематических составляющих.

составляющая представляет собой случайную погрешность, имеющую место в каждом результате измерений, а процедуры, представленные в настоящем стандарте, были разработаны в предположении, что распределение этой составляющей погрешности является приближенно нормальным. Однако на практике эти процедуры применимы для большинства распределений при условии, что распределения являются унимодальными.

В пределах одной лаборатории дисперсия в условиях повторяемости носит название внутрилабораторной дисперсии и выражается следующим образом:

$$\text{var}(e) = \sigma_W^2, \quad (4)$$

Можно ожидать, что σ_W^2 будет иметь различные значения в разных лабораториях вследствие различий, например, в квалификации операторов, однако в стандарте [16] подразумевается, что для стандартизованного соответствующим образом метода измерений такие различия между лабораториями будут невелики и что оправдано установление общего значения внутрилабораторной дисперсии для всех лабораторий, использующих данный метод. Это общее значение, которое оценивают средним арифметическим внутрилабораторных дисперсий, носит название дисперсии повторяемости и его обозначают следующим образом:

$$\sigma_r^2 = \overline{\text{var}(e)} = \overline{\sigma_W^2}, \quad (5)$$

Данное среднее арифметическое берут по всем лабораториям, принимающим участие в эксперименте по оценке точности, которые остаются после исключения выбросов из числа всех дисперсий.

Для модели, описанной выше, дисперсию повторяемости определяют непосредственно как дисперсию составляющей погрешности e , а дисперсия воспроизводимости зависит от суммы дисперсии повторяемости (сходимости) и межлабораторной дисперсии B .

В качестве мер прецизионности используют две величины:

- стандартное отклонение повторяемости

$$\sigma_r = \sqrt{\text{var}(e)} \quad (6)$$

- стандартное отклонение воспроизводимости

$$\sigma_R = \sqrt{\sigma_L^2 + \sigma_r^2}. \quad (7)$$

Величины, представленные символом σ в формулах (3)-(7), являются истинными стандартными отклонениями, значение которых неизвестно; конечная цель эксперимента по оценке прецизионности – оценить эти значения. Когда необходимо дать оценку истинного стандартного отклонения σ , можно поставить задачу определения диапазона вокруг σ , в пределах которого ожидается нахождение оценки s . Это хорошо известная статистическая проблема, решаемая путем использования χ^2 -распределения и количества результатов, на которых основывалась оценка s . Анализ обычно основывается на соотношении

$$P \left[-A < \frac{s-\sigma}{\sigma} < +A \right] = P, \quad (8)$$

означающем, что оценки стандартных отклонений (s) могут ожидать в пределах $\pm A\sigma$ от истинного стандартного отклонения (σ) с определенной вероятностью P . A часто выражают в процентах.

Для единичного уровня неопределенность в стандартном отклонении повторяемости будет зависеть от количества лабораторий (p) и количества результатов измерений в каждой лаборатории (n). В отношении стандартного отклонения воспроизводимости, определяемого по двум стандартным отклонениям [смотри равенство (7)], зависимость является более сложной. Нужен дополнительный показатель γ , представляющий отношение стандартных отклонений воспроизводимости и повторяемости:

$$\gamma = \sigma_R / \sigma_r. \quad (9)$$

Для вероятности P , равной 95%, были получены приближенные выражения для коэффициента A , представленные ниже. Эти выражения дают ориентиры для планирования необходимого количества лабораторий и результатов испытаний, требующихся от каждой лаборатории на каждом уровне, и выглядят следующим образом:

- для повторяемости

$$A = A_r = 1,96 \sqrt{\frac{1}{2p(n-1)}}, \quad (10)$$

- для воспроизводимости

$$A = A_R = 1,96 \sqrt{\frac{p[1+n(\gamma^2-1)]^2+(n-1)(p-1)}{2\gamma^4 n^2 (p-1)p}}. \quad (11)$$

Предполагается, что дисперсия выборки, характеризующейся ν степенями свободы и математическим ожиданием σ^2 , имеет приближенно нормальное распределение с дисперсией $2m\sigma^4/\nu$. Выражения (10) и (11) были получены путем применения данного предположения к дисперсиям оценок σ_r и σ_R . Адекватность аппроксимации была проверена в ходе разработки стандарта [16] точным вычислением.

Значение γ неизвестно, однако имеются предварительные оценки внутрилабораторных стандартных отклонений и стандартных межлабораторных отклонений, полученные в процессе стандартизации метода измерений. Точные значения неопределенности оценок стандартных отклонений повторяемости и воспроизводимости при разном количестве лабораторий (p) и разном числе результатов из расчета на каждую лабораторию (n) представлены в табличном и графическом виде в стандарте [16].

В стандарте [17] приводится способ определения и применения показателей прецизионности (повторяемости (сходимости) и воспроизводимости) конкретно для методов испытаний нефти и нефтепродуктов. Установлено, что во многих методах испытаний наблюдается зависимость показателей прецизионности от значений результатов испытаний, поэтому изменчивость сообщенных результатов различается при переходе от пробы к пробе. Такое положение исправляют с помощью преобразования данных, которое заключается в следующем.

Рассчитывают лабораторные среднеквадратические отклонения D_j и среднеквадратические отклонения для дублей d_j (j - индекс, обозначающий порядковый номер пробы) и строят графики зависимости их от средних значений по пробе m_j . Если через точки, нанесенные на графике, можно провести две линии, параллельные оси значений m , тогда нет необходимости вводить преобразование.

Если же через точки, нанесенные на графике, можно построить прямые, не параллельные оси значений m , или кривые, построенные по этим точкам, могут быть описаны зависимостями $D=f_1(m)$ и $d=f_2(m)$, то необходимо вводить преобразование.

Зависимости $D=f_1(m)$ и $d=f_2(m)$ в общем случае не являются идентичными. Однако в соответствии со статистическими процедурами этого стандарта [17] требуется, чтобы и для повторяемости (сходимости), и для воспроизводимости было применено одно и то же преобразование. Обе зависимости комбинируют в единую зависимость в форме $D=f(m)$, включающей фиктивную переменную T , причем D теперь включает и d . Эта процедура учитывает различие между двумя зависимостями, если оно существует, и обеспечивает возможность выявления этого различия. В стандарте [17] также приведены виды зависимостей и подходящие преобразования для них.

Единую зависимость $D=f(m)$ оценивают в стандарте с помощью метода взвешенного линейного регрессионного анализа. Предлагается использовать взвешенную регрессию с итерациями, но в большинстве случаев даже простая регрессия будет давать удовлетворительную аппроксимацию. Приведены вывод весовых функций, расчетная

процедура для регрессионного анализа, а также типичные формы зависимости $D=f(m)$. Все они выражены в терминах параметра единого преобразования B .

Оценивание B и следующая за этим процедура преобразования включает статистические испытания значимости регрессии (т.е. является ли зависимость $D=f(m)$ параллельной оси значений m) и значимости различия между зависимостями для повторяемости (сходимости) и воспроизводимости. Решения по испытаниям принимают на основе 5%-ного уровня значимости. Если обнаружено, что различие между зависимостями существует или отсутствует подходящее преобразование, следует использовать альтернативные методы по [17]. В этом случае невозможно проводить испытание с целью выявления систематического смещения лаборатории по всем пробам либо отдельно оценивать компоненту дисперсии по взаимодействию.

Если на 5%-ном уровне значимости было показано, что значимая регрессия в форме $D=f(m)$ существует, тогда соответствующее преобразование $y = F(x)$, где x – сообщенный результат, выражают формулой

$$F(x) = K \int \frac{dx}{f(x)} \quad (12)$$

где K - постоянная величина.

В этом случае все результаты следует соответствующим образом преобразовать и последующую часть анализа выполнять в терминах преобразованных результатов в соответствии с требованиями стандарта [17].

На правильность решения о выборе типа преобразования в конкретных случаях могут влиять аномальные результаты испытаний. Поэтому в стандарте для снижения рисков применения аномальных значений результатов испытаний приведены методы, которые могут исключить их использование при определении показателей прецизионности и проведении дисперсионного анализа методом F-распределения (распределения Фишера).

В стандарте [18] установлены основные положения метрологического обеспечения при разработке нормативных документов, подготовке и проведению испытаний продукции и процессов по установленным для них стандартом требованиям. Так, статистическая оценка повторяемости (сходимости) представляется среднеквадратическим отклонением повторяемости (сходимости) результатов испытаний - показателем сходимости σ_r [16, 19]

$$\sigma_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad (13)$$

где x_i - i -й ($i=1, \dots, n, n \geq 30$) результат испытаний, полученный в условиях повторяемости (сходимости);

\bar{x} - среднееарифметическое значение из n результатов испытаний в условиях повторяемости (сходимости).

В предположении нормального распределения случайной составляющей погрешности при небольшом количестве параллельных определений ($n=2$) и $P=0,95$,

$$\sigma_r = \frac{r}{2,77}. \quad (14)$$

При достаточно большом числе экспериментов ($n \geq 20$) и в предположении нормального распределения случайной составляющей погрешности можно принять равным 2,0, соотношение между среднеквадратическим отклонением случайной составляющей погрешности результатов испытаний $\sigma(\Delta)$ и показателем сходимости σ_r и, соответственно, вычислить $\sigma(\Delta)$:

$$\sigma(\Delta) \cong 2\sigma_r. \quad (15)$$

Для случаев, когда систематической составляющей погрешности можно пренебречь [16], нижнюю и верхнюю границы интервала, в котором находится погрешность результатов испытаний, можно рассчитать как $\Delta = \pm 1,96 \sigma(\Delta)$ в единицах измеряемой величины или $\delta = \pm 1,96 \sigma(\Delta)$ в % отн. в предположении нормального распределения случайной составляющей погрешности результатов испытаний.

Статистическая оценка воспроизводимости результатов испытаний представляется среднеквадратическим отклонением воспроизводимости результатов испытаний σ_R и может быть получена по формулам, приведенным в [16, 19].

В этом случае в предположении нормального распределения случайной составляющей погрешности при количестве результатов испытаний $m=2$ и $P=0,95$

$$\sigma_r = \frac{R}{2,77} \quad (16)$$

В стандарте [18] также приведены примеры расчётов сходимости и воспроизводимости результатов по отдельным испытаниям.

Заключение

Выявлено, что некоторые стандартные методы испытаний имеют прецизионность во всех диапазонах проводимых измерений, а часть методов - различную прецизионность в зависимости от диапазона измерений. При этом показатели прецизионности могут выражаться не только в виде численного значения, но и в виде функциональной зависимости от полученного в ходе испытаний значения показателя качества. поэтому проведена классификация методов испытаний нефти и нефтепродуктов по показателям прецизионности на четыре вида.

Приведены теоретические и стандартизованные варианты обработки статистических данных по результатам испытаний нефти и нефтепродуктов. Приведённый анализ моделей оценки показателей точности методов и результатов испытаний нефти и нефтепродуктов может быть использован при разработке новых методов испытаний и их стандартизации, а также при проведении межлабораторных испытаний и внутреннего контроля испытаний в лабораториях нефтяной сферы.

Список литературы

1. Леонтьева, С.А. Научные основы и методология хроматографического определения физико-химических и эксплуатационных свойств топлив и смазочных материалов: дис. д-ра хим. наук: 05.17.07/ Леонтьева Светлана Александровна. – М.: 1988. – 352 с.
2. Шимонаев, Г.С. Диссертация на специальную тему: дис. д-ра техн. наук: 20.02.19/ Шимонаев Геннадий Сергеевич. – М.: 1976.
3. Алаторцев, Е.И. Системные основы и методология комплексного совершенствования контроля качества нефтепродуктов: дис. д-ра техн. наук: 05.17.07 / Алаторцев Евгений Иванович. – М.: 2014. – 346 с.
4. Волгин, С.Н. Диссертация на специальную тему: дис. д-ра техн. наук: 20.02.19/ Волгин Сергей Николаевич. – М.: 2002.
5. Долматов, М.Ю. Математическая интерпретация спектров сложных нефтехимических и химических систем./ М.Ю. Долматов, А.И. Быстров. - Уфа: ЦНИИТЭнефтехим, 1988. - 10 с.
6. Муромцев, Ю.Л. Основы автоматики и системы автоматического управления: учебное пособие./ Ю.Л. Муромцев, Д.Ю. Муромцев. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2008. – Ч. 1. – 96 с.
7. Николаева, М.А. Идентификация как средство обнаружения фальсификации./ М.А. Николаева. // Пищевая промышленность. - 2006. - № 1. - С. 6 - 8.
8. Филатов, О.К. Идентификация спиртосодержащей продукции./ О.К. Филатов, А.В. Воробьева, Н.А. Краснова, А.М. Муратшин, В.С. Шмаков. // Пищевая промышленность. - 2005. - № 8. – С. 48 - 49.
9. Чепурной, И.П. Идентификация и фальсификация продовольственных товаров: Учебник / И.П. Чепурной. – М.: Изд. Дом «Дашков и К», 2005. – 460 с.
10. Richardson, Paul T. Интерферогранный метод корреляции при обработке выходных данных комплекса газовая хроматография. ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье. / Paul T. Richardson, James A. Haseth. // Anal. Chem. - 1988. - V 60. - № 5. - С. 386-390.
11. Wythoff, B. Анализ смесей с использованием ИК-спектроскопии и компьютерной обработкой данных, адаптированный подход. / B. Wythoff, S. Tomellini, Y. Li-shi, S. Levine. // Anal. Chem. and Appl. Spectrosc: Abstr. Pap. Pittsburgh Conf. and Expo. - New Orleans, La: 1988. - Pittsburgh, Pa: 1988, - С. 954.
12. Bohme, W. Поиск в базе данных по спектрам в видимой и ультрафиолетовой области и по данным, полученным при использовании сочетания жидкостной хроматограф-спектрометр. / W. Bohme, W. Liekmeier, M. Steinwand. // GIT. – 1988. - V 32. - № 5. - С. 505-509.
13. Harrington, P.V. Об автоматизированных системах идентификации веществ по ИК-спектрам. / P.V. Harrington, T.L. Insenhour. // Appl. Spectrosc. - 1987. – V 41. - № 8. - С. 1298-1302.
14. Алаторцев, Е.И. Критерии оценки достоверности методов испытаний нефтепродуктов. / Е.И. Алаторцев, В.А. Иванов. // Нефтепереработка и нефтехимия: - М.: 2015. - №11. - С. 14-16.
15. Алаторцев, Е.И. К вопросу достоверности методов испытаний нефтепродуктов. / Е.И. Алаторцев, В.А. Иванов. // Нефтепереработка и нефтехимия: - М.: 2016. - №4. - С. 31-33.
16. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 ÷ ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. – М.: Стандартиформ, 2006.
17. ГОСТ 33701-2015 Определение и применение показателей точности методов испытаний нефтепродуктов. – М.: Издательство стандартов, 2016. – 62 с.
18. ГОСТ Р 51672-2000 Метрологическое обеспечение испытаний продукции для целей подтверждения соответствия. Основные положения. – М.: Издательство стандартов, 2004. – 19 с.
19. ИСО 4259-92 Нефтепродукты. Определение и применение показателей точности методов испытаний.
20. Дворкин, В.И. Внутрелабораторный контроль точности результатов измерений по стандартам ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 и ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. В.И. Дворкин. // Партнеры и конкуренты. - 2003. - № 1. - С. 26 - 39.
21. Shewhart, W.A. Statistical Method for the View Point of Quality Control. / W.A. Shewhart. (Deming W.E., ed.). - Pennsylvania: Lancaster Press, 1939.
22. Levey, S., Jennings, E.R. // Am.J.Clin.Pathol. - 1950. - V. 20, - С. 1059 - 1066.

23. Буйташ, П. Обеспечение качества результатов химического анализа. / П. Буйташ, Н.М. Кузьмин, Л. Лейстнер.– М.: Наука, 1993. – 42 с.
24. Клячкин, В.Н. Многомерный статистический контроль технологического процесса. / Клячкин В.Н. – М.: Финансы и статистика, 2003. – 192 с.
25. Каган, А.М.. Характеризационные задачи математической статистики. / А.М. Каган, Ю.В. Линник, С. Рао. – М.: Наука, 1972.
26. Александровская, Л.Н. Оценка статистических характеристик испытаний методом Монте-Карло./ Л.Н. Александровская, А.Г. Кузнецов, Е.А. Мельникова. // Партнеры и конкуренты. - 2003. - № 12. - С. 20 - 24.
27. Руководство по выражению неопределенности измерения. / Пер. с англ.; под ред. В.А. Слаева. – СПб: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 1999.
28. Заде, Л. Понятие лингвистической переменной и ее применение к принятию приближенных решений / Заде Л.; перевод с англ. Ринго Н.И. под ред. Моисеева Н.Н. – М.: Мир, 1976.
29. Калмановский, В.И. Продолжение легенды о неопределенности./ В.И. Калмановский. // Партнеры и конкуренты. - 2003. - № 6. - С. 35 - 39.
30. Красников, С.А. Разработка моделей сравнительного анализа нечетких спектральных данных для идентификации качества пищевых сред: автореф. дисс. канд. техн. наук: 05.13.18/ Красников Степан Альбертович. – М.: МГТА, 2003.
31. Краснов, А.Е. Информационные технологии пищевых производств в условиях неопределённости./ А.Е. Краснов, О.Н. Красуля, О.В. Большаков и др. – М.: ВНИИМП, 2001. – 496 с.
32. Кузнецов, А.Г. Непараметрические методы оценки качества технологических систем./ А.Г. Кузнецов, Н.Н. Патраков. // Партнеры и конкуренты. - 2003. - № 12. - С. 30 - 38.
33. Дворкин, В.И. Внутрिलाбораторный контроль качества химического анализа и компьютерная программа «Qcontrol»./ В.И. Дворкин. // Партнеры и конкуренты. - 2000. - № 4. - С. 30 - 39.
34. Дунин, С.А. Алгоритмы расчетов при исследовании жирно-кислотного состава./ С.А. Дунин, Ю.В. Пивоваров, В.А. Зенин. // Партнеры и конкуренты. - 2003. - № 2. - С. 29 - 33.
35. Калмановский, В.И. Продолжение легенды о прецизионности./ В.И. Калмановский. // Партнеры и конкуренты. - 2003. - № 12. - С. 25 - 28.
36. Налимов, В.В. Теория эксперимента. / В.В. Налимов.– М.: Наука, 1971. - 208 с.
37. Рабинович, С.Г. Погрешности измерений./ С.Г. Рабинович. – Л.: Энергия, 1978. – 262 с.
38. Рейх, Н.Н. Метрологическое обеспечение производства./ Н.Н. Рейх, А.А. Тупиченков, В.Г. Цейтлин. – М.: Изд. стандартов, 1987. – 247 с.
39. Краснов, А.Е. Основы математического моделирования рецептур продуктов пищевой биотехнологии. / А.Е. Краснов, О.Н. Красуля, А.В. Воробьева и др. – М.: Издательство «Пищевая промышленность», 2006. – 240 с.
40. Pedrycz, W. Fuzzy sets in pattern recognition: methodology and methods./ W. Pedrycz . // Pattern recognition. - 1990. - № 1/2. - V. 23. - С. 121 - 146.
41. Миттаг, Х.-Й. Статистические методы обеспечения качества./ Х.-Й. Миттаг, Х. Ринне. - Издание перераб. и доп.. Перевод с немецкого Кокот Е. под ред. Проф. Маркова Б.Н. – М.: Машиностроение, 1995. -616 с.
42. Дерффель, К. Статистика в аналитической химии./ К. Дерффель. – М.: Мир, 1994. – 272 с.
43. Себер, Дж. Линейный регрессионный анализ./ Себер Дж. – М.: Мир, 1980. – 456 с.
44. Холлендер, М. Непараметрические методы статистики./ М. Холлендер, Д. Вулф. – М.: Финансы и статистика, 1983. – 518 с.
45. Theil, A. // Proc. k. Ned. Wet. Ser. A. - 1950. - V. 53. - P. 386.
46. Draper, N.R., Smith H. Прикладной регрессионный анализ. / N.R. Draper, H. Smith. - 3rd Ed. – New York: Wiley Sons, 1998. – 706 с.
47. Rousseeuw ,P.J. Глубочайший регрессионный анализ в аналитической химии. P.J. Rousseeuw, S. van Aelst, P.J. Rambali, P.J. Smeyers-Verbeke. // Analytica Chimica Acta. - 2001. - V. 446. Is. 1 ÷ 2. - P. 243 - 253.
48. Бахвалов, Н.С. Численные методы. / Н.С. Бахвалов, Н.П. Жидков, Г.М. Кобельков. – М.: Лаборатория Базовых Знаний, 2002. – 632 с.
49. Анискин, Д.Ю. Принципы построения экспертных систем компьютерной квалиметрии для идентификации и контроля качества бензинов. / Д.Ю. Анискин, А.Е. Краснов, С.А. Красников. // Актуальные проблемы науки и высшего образования: сб. материалов Международной научно-практической конференции – М.: МГУТУ, 2005. – С. 109 - 111.
50. Васильев, В.А. Непараметрическое оценивание функционалов от распределений стационарных последовательностей./ В.А. Васильев, А.В. Добровидов, Г.М. Кошкин. – М.: Наука, 2004. – 508 с.
51. Воробьева, А.В. Когерентные методы исследования динамики наноструктур жидких сред./ А.В. Воробьева, Т.В. Ефимова, В.В. Камакин и др. // Фундаментальные и прикладные проблемы приборостроения, информатики,

экономики и права: книга «Приборостроение»: научные труды VII Международной науч.-практ. конф. – М., МГАПИ, 2004. – с. 26-28.

52. Добровидов, А.В. Непараметрическое оценивание сигналов. / А.В. Добровидов, Г.М. Кошкин. – М.: Наука, 1997. – 336 с.

53. Заварин, А.Н. Использование априорной информации в непараметрических оценках функции регрессии./ А.Н. Заварин. // Автоматика и телемеханика. – 1985. - № 5. – С. 79-86.

54. Заварин, А.Н. О вероятностных моментах непараметрической оценки функции регрессии. / А.Н. Заварин. // Автоматика и телемеханика. - 1985. - № 4. - С. 57-68.

References

1. Leontieva, S.A. Scientific foundations and methodology of chromatographic determination of physico-chemical and operational properties of fuels and lubricants: dis. Doctor of Chemical Sciences: 05.17.07/ Leontieva Svetlana Alexandrovna. – М.: 1988. – 352 p.

2. Shimonaeв, G.S. Dissertation on a special topic: dis. Doctor of Technical Sciences: 02/20/19/ Gennady Sergeevich Shimonaeв. – М.: 1976.

3. Alatortsev, E.I. System bases and methodology of complex improvement of quality control of petroleum products: dis. ...Doctor of Technical Sciences: 05.17.07 / Alatortsev Evgeny Ivanovich. – М.: 2014. – 346 p.

4. Volgin, S.N. Dissertation on a special topic: dis. Doctor of Technical Sciences: 02/20/19/ Volgin Sergey Nikolaevich. – М.: 2002.

5. Dolmatov, M.Y. Mathematical interpretation of spectra of complex petrochemical and chemical systems./ M.Y. Dolmatov, A.I. Bystrov. Ufa: Tsniiteneftekhimi, 1988. - 10 p.

6. Muromtsev, Yu.L. Fundamentals of automation and automatic control systems: a textbook./ Yu.L. Muromtsev, D.Yu. Muromtsev. Tambov: Publishing House of the Tambov State Technical University. Unita, 2008. – Part 1. – 96 p.

7. Nikolaeva, M.A. Identification as a means of detecting falsification./ M.A. Nikolaeva. // Food industry. - 2006. - No. 1. - pp. 6 - 8.

8. Filatov, O.K. Identification of alcohol-containing products./ O.K. Filatov, A.V. Vorobyova, N.A. Krasnova, A.M. Muratshin, V.S. Shmakov. // Food industry. - 2005. - No. 8. – pp. 48-49.

9. Chepurnoy, I.P. Identification and falsification of food products: Textbook / I.P. Chepurnoy. – М.: Ed. House "Dashkov and K", 2005. – 460 p.

10. Richardson, Paul T. The interferogram correlation method for processing the output data of the gas chromatography complex. IR spectroscopy with Fourier transform. / Paul T. Richardson, James A. Haseth. // Anal. Chem. - 1988. -V. 60. - No. 5. - pp. 386-390.

11. Wythoff, B. Analysis of mixtures using IR spectroscopy and computer data processing adapted approach. / B. Wythoff, S. Tomellini, Y. Li-shi, S. Levine. // Anal. Chem. and Appl. Spectrosc: Abstr. Pap. Pittsburgh Conf. and Expo. - New Orleans, La: 1988. - Pittsburgh, Pa: 1988, - p. 954.

12. Bohme, W. Search in the database for spectra in the visible and ultraviolet regions and according to data obtained using a combination of liquid chromatograph-spectrometer. / W. Bohme, W. Liekmeier, M. Steinwand. //GIT. – 1988. - V. 32. - No. 5. - pp. 505-509.

13. Harrington, P.B. On automated systems for the identification of substances by IR spectra. / P.B. Harrington, T.L. Insenhour. //Appl. Spectrosc. - 1987. – V. 41. - No. 8. - pp. 1298-1302.

14. Alatortsev, E.I. Criteria for assessing the reliability of petroleum product testing methods. / E.I. Alatortsev, V.A. Ivanov. // Oil refining and petrochemistry: - М.: 2015. - No.11. - pp. 14-16.

15. Alatortsev, E.I. On the reliability of methods of testing petroleum products. / E.I. Alatortsev, V.A. Ivanov. // Oil refining and petrochemistry: - М.: 2016. - No. 4. - pp. 31-33.

16. GOST R ISO 5725-1-2002 ÷ GOST R ISO 5725-6-2002 Accuracy (correctness and precision) of measurement methods and results. – М.: Standartinform, 2006.

17. GOST 33701-2015 Definition and application of accuracy indicators of petroleum products testing methods. – Moscow: Publishing House of Standards, 2016. – 62 p.

18. GOST R 51672-2000 Metrological support of product testing for conformity assessment purposes. The main provisions. – М.: Publishing House of standards, 2004. – 19 p.

19. ISO 4259-92 Petroleum products. Determination and application of indicators of accuracy of test methods.

20. Dvorkin, V.I. In-laboratory control of the accuracy of measurement results according to GOST R ISO 5725-1-2002 and GOST R ISO 5725-6-2002 standards. V.I. Dvorkin. // Partners and competitors. - 2003. - No. 1. - pp. 26-39.

21. Shewhart, W.A. Statistical Method for the View Point of Quality Control. / W.A. Shewhart. (Deming W.E., ed.). - Pennsylvania: Lancaster Press, 1939.
22. Levey, S., Jennings, E.R. // Am.J.Clin.Pathol. - 1950. - V. 20, - pp. 1059 - 1066.
23. Buytash, P. Ensuring the quality of chemical analysis results. / P. Buytash, N.M. Kuzmin, L. Leistner. - M.: Nauka, 1993. - 42 p.
24. Klyachkin, V.N. Multidimensional statistical control of the technological process. / Klyachkin V.N. - M.: Finance and Statistics, 2003. - 192 p.
25. Kagan, A.M... Characterization problems of mathematical statistics. / A.M. Kagan, Yu.V. Linnik, S. Rao. - M.: Nauka, 1972.
26. Alexandrovskaya, L.N. Evaluation of statistical characteristics of tests by the Monte Carlo method./ L.N. Alexandrovskaya, A.G. Kuznetsov, E.A. Melnikova. // Partners and competitors. - 2003. - No. 12. - pp. 20-24.
27. Guide to the expression of measurement uncertainty. / Translated from English; edited by V.A. Slaev. - St. Petersburg: VNIIM named after D.I. Mendeleev, 1999.
28. Zade, L. The concept of a linguistic variable and its application to making approximate decisions / L. Zade; translated from English. Ringo N.I. ed. Moiseeva N.N. - M.: Mir, 1976.
29. Kalmanovsky, V.I. Continuation of the legend of uncertainty. / V.I. Kalmanovsky. // Partners and competitors. - 2003. - No. 6. - pp. 35-39.
30. Krasnikov, S.A. Development of models for comparative analysis of fuzzy spectral data for identification of the quality of food media: abstract. diss. ... candidate of Technical Sciences: 05.13.18/ Krasnikov Stepan Albertovich. - M.: MGTA, 2003.
31. Krasnov, A.E. Information technologies of food production in conditions of uncertainty./ A.E. Krasnov, O.N. Krasulya, O.V. Bolshakov et al. - M.: VNIIMP, 2001. - 496 p
32. Kuznetsov, A.G. Nonparametric methods for assessing the quality of technological systems./ A.G. Kuznetsov, N.N. Patrakov. // Partners and competitors. - 2003. - No. 12. - pp. 30-38.
33. Dvorkin, V.I. Intra-laboratory quality control of chemical analysis and the computer program "Qcontrol"/ V.I. Dvorkin. // Partners and competitors. - 2000. - No. 4. - pp. 30-39.
34. Dunin, S.A. Calculation algorithms for the study of fatty acid composition./ S.A. Dunin, Yu.V. Pivovarov, V.A. Zenin. // Partners and competitors. - 2003. - No. 2. - pp. 29-33.
35. Kalmanovsky, V.I. Continuation of the legend of precision./ V.I. Kalmanovsky. // Partners and competitors. - 2003. - No. 12. - pp. 25-28.
36. Nalimov, V.V. Theory of experiment. / V.V. Nalimov. - M.: Nauka, 1971. - 208 p.
37. Rabinovich, S.G. Measurement errors./ S.G. Rabinovich. - L.: Energiya, 1978. - 262 p.
38. Reich, N.N. Metrological support of production./ N.N. Reich, A.A. Tupichenkov, V.G. Zeitlin. - M.: Publishing House of standards, 1987. - 247 p.
39. Krasnov, A.E. Fundamentals of mathematical modeling of formulations of food biotechnology products. / A.E. Krasnov, O.N. Krasulya, A.V. Vorobyova et al. - M.: Publishing house "Food industry", 2006. - 240 p.
40. Pedrycz, W. Fuzzy sets in pattern recognition: methodology and methods./ W. Pedrycz. // Pattern recognition. - 1990. - № 1/2. - V. 23. - Pp. 121 - 146.
41. Mittag, H.J. Statistical methods of quality assurance./ H.J. Mittag, H. Rinne. - Edition of the reprint. and add.. Translated from the German by Kokot E. ed. Prof. Markova B.N. - M.: Mechanical Engineering, 1995. - 616 p.
42. Derffel, K. Statistics in analytical chemistry./ K. Derffel. - M.: Mir, 1994. - 272 p.
43. Seber, J. Linear regression analysis./ Seber, J. - M.: Mir, 1980. - 456 p.
44. Hollender, M. Nonparametric methods of statistics./ M. Hollender, D. Wolf. - M.: Finance and Statistics, 1983. - 518 p.
45. Theil, A. // Proc. k. Ned. Wet. Ser. A. - 1950. - V. 53. - P. 386.
46. Draper, N.R., Smith H. Applied Regression Analysis. / N.R. Draper, H. Smith. - 3rd Ed. - New York: Wiley Sons, 1998. - 706 p.
47. Rousseeuw, P.J. Deepest regression in analytical chemistry. P.J. Rousseeuw, S. van Aelst, P.J. Rambali, P.J. Smeyers-Verbeke. // Analytica Chimica Acta. - 2001. - V. 446. Is. 1 ÷ 2. - P. 243 - 253.
48. Bakhvalov, N.S. Numerical methods. / N.S. Bakhvalov, N.P. Zhidkov, G.M. Kobelkov. - M.: Laboratory of Basic Knowledge, 2002. - 632 p.
49. Aniskin, D.Y. Principles of construction of expert systems of computer qualimetry for identification and quality control of gasoline. / D.Y. Aniskin, A.E. Krasnov, S.A. Krasnikov. // Actual problems of science and higher education: collection of materials of the International scientific and practical conference - Moscow: MGUTU, 2005. - pp. 109-111.
50. Vasiliev, V.A. Nonparametric estimation of functionals from distributions of stationary sequences./ V.A. Vasiliev, A.V. Dobrovidov, G.M. Koshkin. - M.: Nauka, 2004. - 508 p.

51. Vorobyova, A.V. Coherent methods for studying the dynamics of nanostructures of liquid media./ A.V. Vorobyova, T.V. Efimova, V.V. Kamakin et al. // Fundamental and applied problems of instrument engineering, informatics, economics and law: the book "Instrument engineering": scientific works of the VII International Scientific and Practical Conference. – M., MGAPI, 2004. – pp. 26-28.
52. Dobrovidov, A.V. Nonparametric estimation of signals. / A.V. Dobrovidov, G.M. Koshkin. – M.: Nauka, 1997. – 336 p.
53. Zavarin, A.N. The use of a priori information in nonparametric estimates of the regression function./ A.N. Zavarin. // Automation and telemechanics. - 1985. - No. 5. – pp. 79-86.
54. Zavarin, A.N. On probabilistic moments of nonparametric estimation of the regression function. / A.N. Zavarin. // Automation and telemechanics. - 1985. - No. 4. - pp. 57-68.