

## АТТЕСТАЦИЯ ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ - ПРОГРАММЫ «АНАЛИЗАТОР»

Ю.А. Кудеяров, А.Ю. Мосолов, П.В. Тихонов, Ш.Р. Фаткудинова

В связи с широким применением в современных средствах измерений и измерительных системах вычислительной техники для сбора, обработки и передачи измерительной информации оценка качества соответствующих программных средств становится все более актуальной. Давно прошло то время, когда пользователи автоматизированных средств измерений и измерительных систем безоговорочно доверяли многозначным числам, появляющимся на экранах мониторов или на лентах самописцев. В настоящее время все чаще возникают вопросы о гарантиях правильности результатов, полученных с помощью соответствующего программного обеспечения, о степени влияния используемого программного продукта на метрологические характеристики средств измерений и о степени доверия к полученным таким образом результатам. Необходимость оценки качества программного обеспечения средств измерений настоятельно подчеркивается в ряде международных и отечественных рекомендаций [1,2].

Сказанное напрямую относится и к программному обеспечению хроматографических измерений. Здесь нет необходимости обсуждать важность и актуальность измерений такого рода. Специалистам это все хорошо известно. Известно также, что в связи со все возрастающими объемами хроматографических измерений соответственно возрастает и цена всякого рода ошибок, в том числе и ошибок, обусловленных использованием некачественного программного обеспечения.

Указанными выше соображениями руководствовались разработчики программного обеспечения хроматографических измерений – программы «Анализатор», когда обратились во ВНИИ метрологической службы (ВНИИМС) с просьбой о проведении независимого исследования (тестирования) и аттестации этой программы. Такая аттестация была проведена совместно специалистами ВНИИМС и организации – разработчика программы «Анализатор» - ООО «БАКС» (г. Самара) в марте 2004 г. Результаты аттестации и методы, которые при этом использовались, являются предметом данной публикации.

Прежде всего, следует кратко остановиться на структуре и возможностях программы «Анализатор» (далее Программа).

Программа предназначена для использования при проведении качественного и количественного анализа компонентов исследуемой смеси и выполняет следующие функции:

- сбор хроматографических данных с осуществлением контроля условий проведения анализа;

- обработка хроматограмм, полученных при анализах;
- хранение результатов проведенных анализов;
- ведение отчетной документации по результатам анализов.

Программа может использоваться в комплексе с газовыми, жидкостными или ионными хроматографами, системами капиллярного электрофореза или с хроматомасс-спектрометрами, предоставляющими измерительную информацию в цифровом виде посредством встроенных или дополнительных АЦП.

Структура Программы обусловлена ее функциями. В нее входят следующие основные части:

- подпрограмма сбора хроматографической информации, предназначенная для работы с 24-разрядным АЦП, выдающим хроматографические данные в оцифрованном виде в соответствии со своим интерфейсом обмена, сама Программа при этом только отображает и хранит массив данных, полученных с АЦП;

- подпрограмма определения параметров и метрологических характеристик хроматографических пиков на нулевой линии (максимальных погрешностей при определении времени удерживания, их площадей и высот) для набора значений уровня шумов и дрейфа нулевой линии;

- подпрограмма, содержащая интерпретатор расчетных формул и алгоритмы вычисления расчетных параметров анализируемых смесей по стандартным методикам;

- подпрограммы настроек, режимов работы, графического представления и ряда других управляющих и вспомогательных функций.

О функциях и структуре программы можно получить представление из общего вида рабочего окна программы, представленного на рис. 1.

Основное меню программы включает в себя:

- главное меню, содержащее наборы команд для управления работой программы;
- основную инструментальную панель, содержащую кнопки быстрого вызова ряда команд основного меню;

- панель режима обработки, содержащую наборы кнопок быстрого вызова различных режимов обработки хроматограмм собранных анализов (доступна только в режиме расчета);

- панель состояния клапанов, отражающую текущее состояние работы дискретных каналов управления (доступна только в режиме сбора для комплексов с данными элементами управления);

- панель состояния термостата, отражающую текущий режим работы термостата колонок (доступна только для комплексов с управляемыми режимами тестирования);

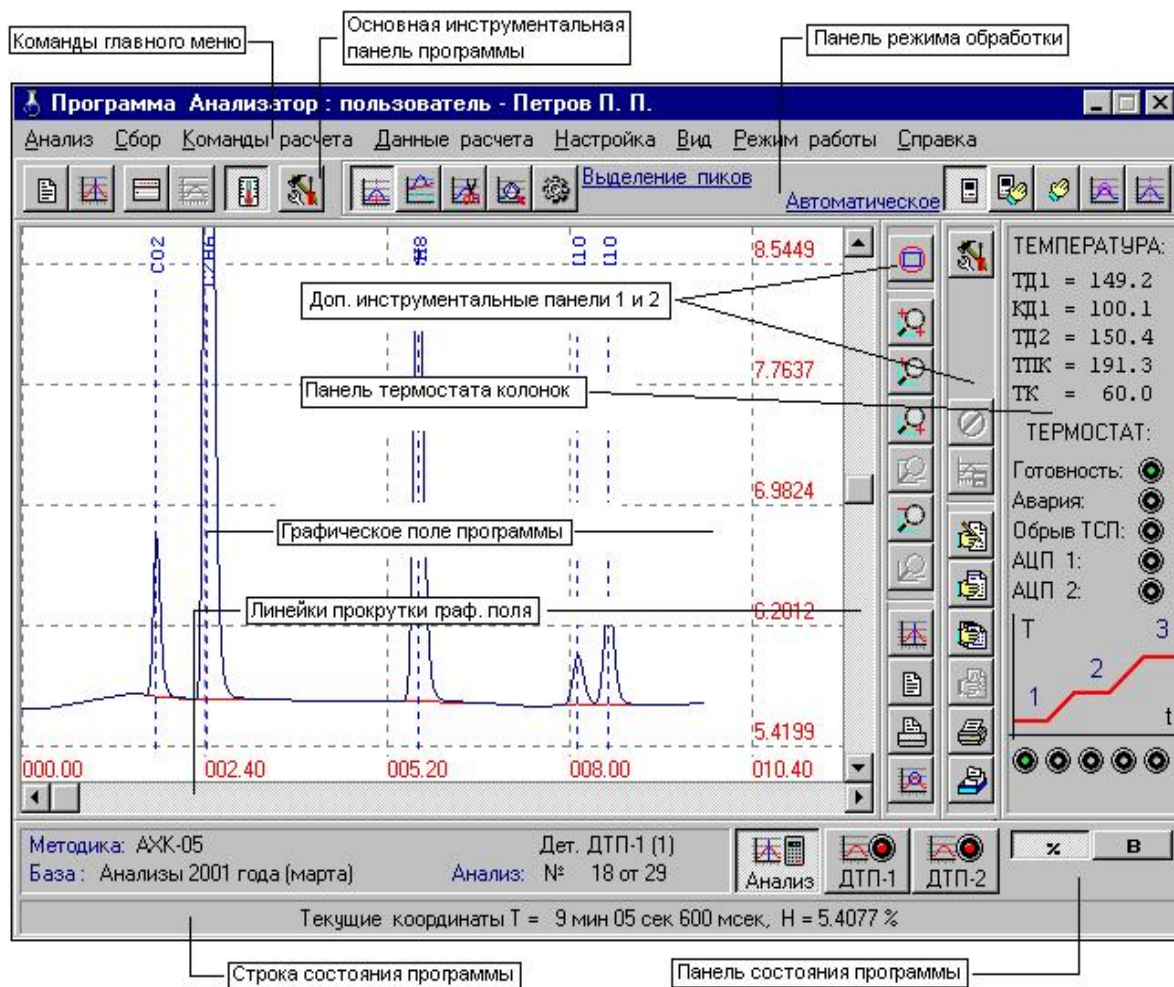


Рис.1. Общий вид основного рабочего окна программы «Анализатор»

- графическое поле вывода, отображающее анализируемые и собираемые хроматограммы анализов;
- дополнительные инструментальные панели (кнопки управления текущими масштабами вывода графического поля; дополнительные кнопки быстрого вызова ряда команд режимов расчета и сбора);
- панель состояния, содержащую кнопки быстрого переключения между режимами расчета и сбора, кнопки выбора единиц измерения сигнала с АЦП, а также отображающую дополнительную информацию по текущим режимам работы программы;
- строку состояния, выводящую краткую информацию по текущему состоянию программы или работе с ее управляющими элементами.

Анализ хроматографических данных строится на основе методик выполнения измерений. Под понятием методика здесь понимается описание условий сбора, обработки и хранения данных для определенного типа хроматографических анализов.

Каждая методика анализа состава исследуемой смеси может выполняться с использованием результатов обработки нескольких (не более 4) независимых хроматограмм, которые могут собираться как на одном, так и на различных детекторах хроматографического комплекса. Данные первичного обсчета любой из этих независимых хроматограмм могут быть использованы впоследствии для получения окончательного результата анализа. Для достоверности получаемых результатов в каждый анализ любой методики может включаться информация по обработке нескольких независимых измерений (не более десяти) анализируемого образца. Первичная обработка отдельной хроматограммы анализа может быть проведена одним из стандартных способов:

- методом абсолютной калибровки (включая метод внутреннего стандарта),
- методом нормировки,
- методом добавки,
- методом имитированной дистилляции.

Настройки Программы позволяют использовать необходимое число методик анализов и задавать всю необходимую для их проведения и обработки информацию.

Аттестация Программы проводилась методом «черного ящика», т.е. без исследования исходных кодов. Метод «черного ящика», как известно, характеризуется относительной простотой и достаточной глубиной тестирования программного продукта и в силу этого широко используется при тестировании программного обеспечения средств измерений (см., например, [3]). Известно также [4], что метод «черного ящика» может быть реализован, по меньшей мере, в двух вариантах: первый вариант основан на использовании «эталонного программного обеспечения», второй – на генерации так называемых «эталонных наборов данных». При этом под «эталонным программным обеспечением» понимается программное обеспечение, отвечающее наивысшим требованиям к его точностным и функциональным характеристикам, подтвержденным (в ряде случаев независимыми методами) при его неоднократном тестировании и использовании [5]. Метод генерации «эталонных данных» может использоваться в качестве альтернативы методу, основанному на использовании «эталонного программного обеспечения», когда таковое отсутствует, при этом предполагается, что модельное решение измерительной задачи, должно быть априори известно [6].

По согласованию участвующих в аттестации сторон было решено провести аттестацию Программы с использованием «эталонного программного обеспечения», причем в качестве такового использовать два программных продукта: хорошо известный программный пакет Microsoft Excel и программу «МультиХром» (ЗАО «Амперсенд», г. Москва).

Программный пакет Microsoft Excel часто используется для обработки результатов измерений и его вычислительные возможности хорошо известны. Что касается программы «МультиХром», то она уже давно используется при обработке хроматографических данных, постоянно совершенствуется и пользуется высокой степенью доверия среди специалистов.

Из приведенных соображений видно, что критерии отнесения программного продукта к эталонному в настоящее время весьма условны и в значительной степени носят субъективный характер. По нашему убеждению, это нормальная ситуация, поскольку практически невозможно сформулировать критерии отнесения программного обеспечения к эталонному, пригодные на все случаи жизни. В каждом случае эта проблема должна решаться с учетом измерительной и функциональной конкретики. Общим должно быть то, что конкретный эталонный программный продукт должен, как это записано в его определении, отвечать наивысшим требованиям к его точностным и функциональным характеристикам, подтвержденным (в ряде случаев независимыми методами) при его неоднократном тестировании и использовании.

При аттестации Программы основное внимание было уделено тем ее частям, которые ответственны за сбор хроматографической информации, за определение параметров и метрологических характеристик хроматографических пиков на нулевой линии (максимальных погрешностей при определении времени удерживания, их площадей и высот) в зависимости от уровня шумов и дрейфа нулевой линии и за вычисление расчетных параметров анализируемых смесей по стандартным методикам. Таким образом, в соответствии с рекомендациями Руководства WELMEC 7.1. [1], процедура аттестации применялась не ко всей Программе в целом, а только к тем ее частям, которые определяют основные показатели качества Программы и в силу этого должны подвергаться метрологическому контролю.

Результаты испытаний (тестирования) были оформлены в виде протоколов. Таких протоколов оказалось 10:

Протокол № 1 – проверки первичного расчета отдельной хроматограммы методом нормировки с учетом коэффициентов чувствительности детектора по веществам;

Протокол № 2 – проверки работы статистических функций Программы;

Протокол № 3 – проверки работы библиотечных функций Программы;

Протокол № 4 – проверки настроек Программы для расчета по ГОСТ 30319.1-96 молярной концентрации по значениям объемной концентрации;

Протокол № 5 – проверки настроек Программы для расчета по ГОСТ 22667-82 свойств природного газа;

Протокол № 6 – проверки результатов вычислений уровня дрейфа и флуктуационных шумов нулевого сигнала;

Протокол № 7 – проверки погрешности формирования модельных пиков;

Протокол № 8 – проверки погрешности расчета идеальных модельных пиков;

Протокол № 9 – проверки погрешности расчета параметров модельных пиков при наложении помех;

Протокол № 10 – проверки результатов сбора хроматографической информации и вычисления параметров зарегистрированных пиков (времени удерживания, высоты, площади).

Тестирование Программы, результаты которого отражены в протоколах № 1- 5 и 7, осуществлялось с использованием программного пакета Microsoft Excel, остальное тестирование основывалось на использовании программы «МультиХром».

Из приведенного перечня испытаний остановимся более подробно на результатах, представленных протоколом № 10.

Сравнение результатов сбора хроматографической информации и расчетов параметров зарегистрированных пиков (времени удерживания, высоты и площади), полученных при обработке идентичных хроматограмм Программой и программой «МультиХром» (протокол № 10), осуществлялось с помощью схемы, изображенной на рис. 2. Управляющий код с компьютера поступает на вход ЦАП по последовательному интерфейсу RS-232. ЦАП вырабатывает аналоговый сигнал, имитирующий хроматографический пик с заданными параметрами. Выходной сигнал ЦАП поступает на вход 24-х разрядного АЦП (модуль Е-24, производитель ЗАО «Л\_КАРД», г. Москва), после чего – в компьютер по интерфейсу RS-232 для последующей параллельной обработки программами «МультиХром» и «Анализатор». Значения относительной погрешности (в %) вычисления параметров хроматографических пиков рассчитывались программой "Анализатор" по формуле:

$$\frac{|P_{\text{Анализ}} - P_{\text{МультиХром}}|}{P_{\text{МультиХром}}} \cdot 100. \quad (1)$$

Рассмотрим результаты тестирования на примере данных, полученных для девяти пиков модельной хроматограммы (Таблица 1). Видно, что результаты вычисления времени удерживания совпадают, в то время как относительная разность в результатах расчета достигает 0,28 % при вычислении высоты и 0,4 % - площади.

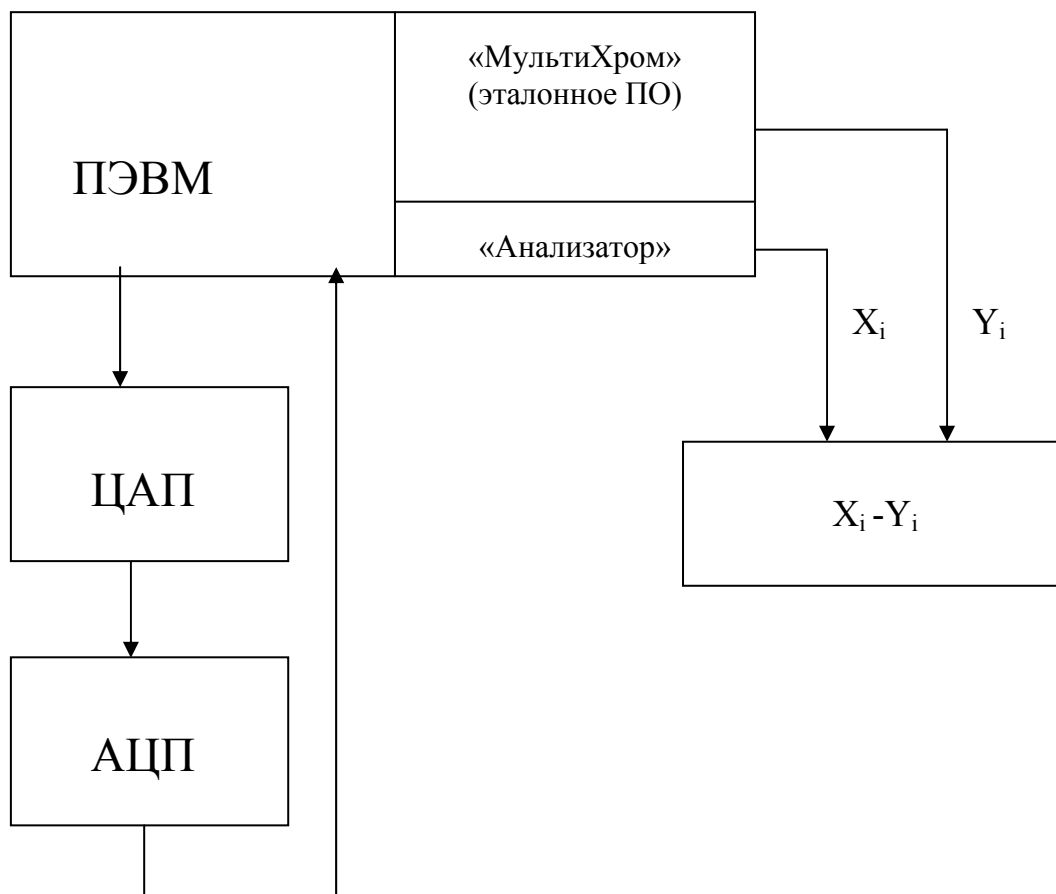


Рис.2. Принципиальная схема, используемая при аттестации программы "Анализатор"

Таблица 1. Результаты тестирования расчетов программой «Анализатор» параметров зарегистрированных пиков

№ п.п.	"МультиХром"			"Анализатор"			Относительная погрешность тестирования, %		
	Т, с	Н, мВ	S, мВ·с	Т, с	Н, мВ	S, мВ·с	dT	dH	dS
1	29,9	901,19	5009,84	29,9	898,93	4996,50	0,00000	0,25078	0,26628
2	59,9	450,60	2504,92	59,9	449,47	2498,41	0,00000	0,25078	0,25989
3	89,9	225,30	1252,49	89,9	224,74	1249,30	0,00000	0,24856	0,25469
4	119,9	112,65	626,25	119,9	112,74	624,87	0,00000	0,07989	0,22036
5	149,9	56,32	313,13	149,9	56,20	312,65	0,00000	0,21307	0,15329
6	179,9	28,17	156,58	179,9	28,11	156,61	0,00000	0,21299	0,01916
7	209,9	14,08	78,29	209,9	14,07	78,66	0,00000	0,07102	0,47260
8	239,9	7,04	39,18	239,9	7,04	39,43	0,00000	0,00000	0,63808
9	269,9	3,53	19,58	269,9	3,52	19,67	0,00000	0,28329	0,45965

Известно, что допускаемая основная относительная погрешность ( $Q$ , %) при измерении эталонным программно-аппаратным комплексом "МультиХром" площади и высоты

хроматографического пика на горизонтальной нулевой линии не превышает значения, рассчитанного по формуле:

$$Q = (0,2 + 200 \frac{H_n}{H}), \quad (2)$$

где  $H_n$  - уровень шумов нулевого сигнала (В),  $H$  - значение амплитуды измеряемого сигнала (В).

Абсолютная погрешность  $\Delta T$  измерения времени удерживания пиков с амплитудой не менее 1/10 диапазона измерения должна быть не более значения, рассчитанного по формуле

$$\Delta T = (\frac{0,2}{F} + 0,1 \cdot W) \text{ (с)}, \quad (3)$$

где  $F$  - частота опроса (Гц),  $W$  - значение ширины хроматографического пика (с).

Результаты испытаний программы «МультиХром» показывают, что эта программа обеспечивает выполнение требований (2-3), причем это обстоятельство было подтверждено неоднократно при ее использовании и тестировании.

При уровне шумов нулевого сигнала, характерного для модельных хроматографических пиков, вторым членом в формуле (2) можно пренебречь. Это означает, что погрешность измерения параметров хроматографических пиков эталонным комплексом не превышает 0,2%. Из приведенных выше оценок погрешности тестирования следует, что вычислительные возможности сравниваемых программ при вычислении времени удерживания и высоты пиков практически одинаковы. Вместе с тем, погрешность определения программой «Анализатор» площади хроматографических пиков существенно превышает сформулированные выше нормы. На это обстоятельство было обращено внимание разработчиков Программы. Это замечание было учтено, разработчики Программы внесли соответствующие коррективы, после чего повторные испытания дали значение относительной погрешности тестирования, равное 0,10 % для высоты пиков и 0,15 % - для площади пиков.

Аналогично были исследованы и другие характеристики Программы. Результаты такого тестирования отражены в списке протоколов испытаний, приведенном выше. Замечаний, подобных замечаниям по тестированию Программы, представленному протоколом № 10, к программе «Анализатор» не было.

Важным показателем тестируемой программы является ее соответствие той версии, которая была установлена (зафиксирована) при испытаниях средств измерений, где эта программа используется, с целью утверждения типа. Для определения степени соответствия была рассмотрена документация на автоматизированные хроматографические ком-



плексы «АХК-05» (51Г.500.000 РЭ) и «АХК-06» (61Г.500.000 РЭ), предназначенные для определения компонентного состава природного газа в лабораторных условиях по ГОСТ 23781 с последующим расчетом теплоты сгорания, относительной плотности и чисел Воббе. Эти комплексы внесены в Государственный реестр средств измерений (регистрационный № 21793-01). Они обрабатывают хроматографическую информацию и проверяются с помощью программы «Анализатор». В результате было констатировано соответствие программы «Анализатор» той версии, которая была установлена (зафиксирована) при испытаниях указанных комплексов.

Наконец была рассмотрена проблема защиты измерительной информации в программе «Анализатор». По классификации Руководства WELMEC 7.1 в Программе реализован средний уровень защиты, т.е. и сама Программа и измерительная информация защищены от недопустимых изменений с помощью текстового редактора и организационными мерами (система паролей, многоуровневая система допуска, журнал вмешательств пользователей в настройки и режимы работы Программы).

По результатам аттестации (протоколы № 1-10 и акты испытаний № 1-3) Программы было выдано Свидетельство об аттестации, в котором кратко изложены результаты аттестации различных характеристик Программы. Свидетельство содержит вывод о том, что по результатам аттестации программа «Анализатор» может быть допущена к применению для сбора, обработки, хранения и представления результатов хроматографических измерений при решении широкого круга задач в различных отраслях хозяйства и техники, в том числе:

- при расчете метрологических характеристик аналитического оборудования;
- для проведения мониторинга экологической обстановки;
- для осуществления контроля процесса производства;
- для осуществления контроля качества получаемого/поставляемого сырья и т.п.

Проведенная работа по аттестации программного обеспечения хроматографических измерений показала, что ВНИИМС обладает необходимыми методическими и техническими возможностями для проведения аттестации программного обеспечения средств измерений. В настоящее время проводится дальнейшая разработка методических материалов и ведется накопление «эталонных программ» и «эталонных данных», относящихся к различным измерительным задачам, что позволит расширить список программных продуктов, используемых при обработке измерительной информации, характеристики которых можно будет протестировать и оценить с помощью достаточно простых и эффективных методик.

### Список литературы

1. Руководство WELMEC 7.1. Требования к программному обеспечению на основе директивы по измерительным приборам.
2. ГОСТ Р 8.596-2002. ГСИ. Метрологическое обеспечение измерительных систем. Общие положения.
3. МИ 2174 – 91. ГСИ. Аттестация алгоритмов и программ обработки данных при измерениях. Основные положения.
4. H.R. Cook, M.G. Cox, M.P. Dainton, P.H. Harris. Methodology for testing spreadsheets and other packages used in metrology. Report to National Measurement System Policy Unit, September 1999.
5. МИ 2891 – 2004. ГСИ. Общие требования к программному обеспечению средств измерений.
6. Ю.А. Кудеяров, Ю.Е. Лукашов, А.А. Сатановский. Метрологическая аттестация программного обеспечения средств измерений (состояние и перспективы). Законодательная и прикладная метрология, № 4, 2003, 39-44.

## **АННОТАЦИЯ**

Приводятся результаты аттестации программного обеспечения хроматографических измерений – программы «Анализатор». Кратко изложена методика аттестации. На примере этой аттестации показано, что ВНИИ метрологической службы обладает необходимыми методическими и техническими возможностями для проведения аттестации программного обеспечения средств измерений.