

УДК 389.0

И.Ю. Ткаченко, Г.Р. Нежиховский

Всероссийский НИИ метрологии им. Д.И. Менделеева, Санкт-Петербург, Россия

ОЦЕНИВАНИЕ НЕОПРЕДЕЛЁННОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ В ПРОБАХ ПЛАСТОВОЙ ВОДЫ

Приведен пример оценивания неопределённости при аттестации методики аналитических измерений. Рассмотрены пути решения проблемы, связанной с отличием определяемого и градуировочного веществ. Показаны приёмы учёта установленных в методике нормативов при оценивании вкладов в неопределённость.

Ключевые слова: методика измерений, ингибитор коррозии, источники неопределённости измерений, дефиниционная неопределённость, стандартная неопределённость.

Введение

Ингибитор коррозии (ИК) – вещество, которое при введении в коррозионную среду (в незначительном количестве) заметно снижает скорость

коррозии металла [1]. ИК используются в виде концентрата активного вещества или в виде товарной формы (раствор концентрата) с содержанием активной части, нормируемым в документах изготовителя.

Аналитический контроль содержания ингибиторов выполняется, в частности, при добыче и переработке нефти и газового конденсата. При этом необходимо измерять массовую концентрацию ингибиторов коррозии в пластовой воде в диапазоне от 15 до 1000 мг/дм³ с целевой относительной неопределённостью (15 - 18)%. Методика измерений [2] была разработана ФГОУ ВПО «Астраханский государственный технический университет» (далее - АГТУ) в 2008 году и представлена аттестацию во ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева» (далее - ВНИИМ). При аттестации ставилась задача оценить неопределённость измерений, выполняемых по методике, и сопоставить её с целевой неопределённостью.

1. Описание методики измерений

Структурная схема процесса измерений представлена на рис. 1.

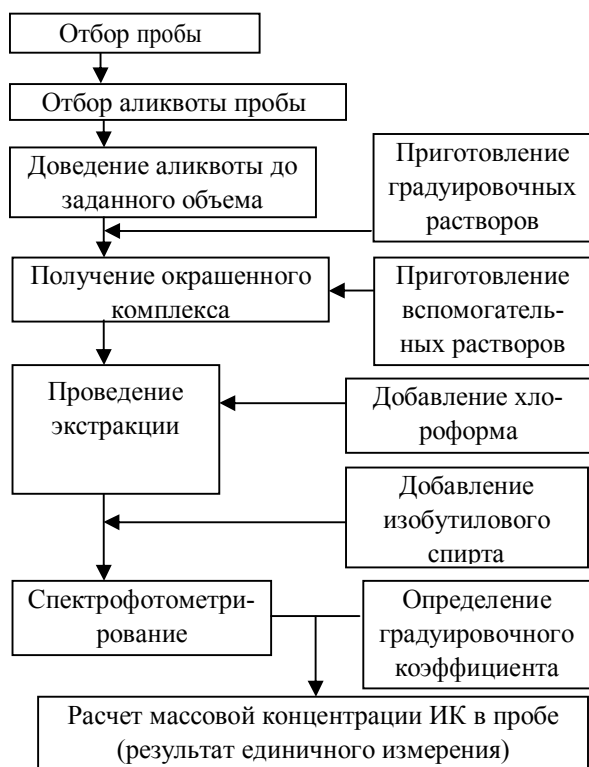


Рис. 1. Схема процесса измерений массовой концентрации ингибиторов в пробе пластовой воды

От пробы, воды отобранной согласно [3, 4], отбирают аликвоту и помещают ее в делительную воронку. Объем аликвоты зависит от предполагаемого содержания ИК в объекте анализа (табл. 1). Объем раствора с аликвотой пробы, взятой для анализа, доводят дистиллированной водой до 100 см³ и добавляют раствор ацетатного буфера, содержащий индикатор метиловый оранжевый, образующий с определяемым ингибитором окрашенный комплекс.

Реакцию образования комплекса контролируют по изменению окраски образующегося раствора, характерной для рН=4. Затем добавляют в воронку

20 см³ хлороформа и, после отстоя, проводят экстракцию в течение 4 минут.

Таблица 1

Рекомендации по выбору аликвоты пробы в зависимости от предполагаемого содержания ИК в объекте анализа [2]

Массовая концентрация ИК в пластовой воде \bar{C} , мг/дм ³	Объем аликвоты $V_{ал.}$, см ³
От 15 до 175 включ.	10
свыше 175 до 375 включ.	5
свыше 375 до 1000 включ.	2

После полного разделения слоёв нижний хлороформенный слой сливают в пробирку, добавляют 1 см³ изобутилового спирта и измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре при длине волны 420 нм в кювете с толщиной оптического слоя 10 мм. Массовую концентрацию ИК в экстракте (X , мг/дм³) определяют по линейной градуировочной зависимости

$$X = \frac{A}{K}, \quad (1)$$

где A – оптическая плотность, измеренная на спектрофотометре относительно растворителя хлороформа; K – градуировочный коэффициент.

Градуировочные растворы готовят из концентрата ингибитора коррозии «Додиген 4482-1». Сначала готовят исходный раствор с массовой концентрацией товарной формы ИК в изобутиловом спирте 500 мг/дм³. Процесс приготовления исходного раствора описывается выражением

$$X_{исх} = \frac{m \cdot w_{ак}}{w_{ат} \cdot V_{исх}}, \quad (2)$$

где: m – масса навески концентрата ингибитора «Додиген 4482-1», мг; $w_{ак}$ – массовая доля активной части концентрата ингибитора «Додиген 8842-1» ($w_{ак}=0,67$); $w_{ат}$ – массовая доля активной части товарной формы ИК ($w_{ат}=0,40$) [5]; $V_{исх}$ – объем растворителя – изобутилового спирта, дм³.

Градуировочные растворы ($i=1, \dots, n$) с массовой концентрацией ИК (X_i) в интервале от 1,0 до 20,0 мг/дм³, приготавливают, разбавляя аликвоты исходного раствора ($V_i^{исх}$ от 0,2 до 2,4 см³) раствором соляной кислоты до объема $V_{гр}$

$$X_i = \frac{X_{исх} \cdot V_i^{исх}}{V_{гр}}. \quad (3)$$

Градуировочные растворы обрабатывают по аналогии с пробами для анализа.

Для трех серий градуировочных растворов проводят измерения оптической плотности, вычисляют среднее значение для каждого i -го градуировочного раствора $A_{i,ср}$, проверяя приемлемость результатов трёх измерений по заранее установленному критерию. Градуировочный коэффициент K оце-

нивают методом наименьших квадратов по полученным $A_{i\text{cp}}$ и X_i . Найденный градуировочный коэффициент признают приемлемым, если для каждой экспериментальной точки выполняется условие

$$\frac{|A_{i\text{cp}} - A_{i\text{гр}}|}{A_{i\text{гр}}} \cdot 100 \leq Z_A, \quad (4)$$

где $A_{i\text{гр}}$ – значение оптической плотности i -го градуировочного раствора, найденное по градуировочному графику; Z_A – норматив контроля, рассчитанный на этапе аттестации МИ.

Он равен 12 % для оптической плотности в интервале от 0,05 до 0,3 и 8 % для оптической плотности в интервале св. 0,3 до 1,4.

Массовую концентрацию ИК (по товарной форме «Додиген 8842-1») в пробе пластовой воды (C , мг/дм³) рассчитывают по формуле

$$C = \frac{X \cdot V_p}{V_{\text{ал.}}} = \frac{A \cdot V_p}{K \cdot V_{\text{ал.}}}, \quad (5)$$

где V_p – объём раствора, полученный после разбавления аликвоты ($V_p = 100 \text{ см}^3$).

Процесс, отражённый на рис. 1, проводят два раза при неизменных условиях, отбирая аликвоты из одной пробы пластовой воды. Результаты единичных измерений (C_1 и C_2) признают приемлемыми при выполнении условия:

$$|C_1 - C_2| \leq 0,01 \cdot \bar{C} \cdot d, \quad (6)$$

где \bar{C} – среднее арифметическое для C_1 и C_2 , мг/дм³, d – норматив (предел повторяемости результатов единичных измерений), в % от \bar{C} .

При выполнении условия (6) \bar{C} принимают в качестве измеренного значения массовой концентрации ИК в пробе.

2. Выявление источников неопределённости

На этом этапе применялась диаграмма «причина – следствие»:

– рис. 2 (для процесса измерений в целом);

– рис. 3 (для этапа, связанного с определением градуировочного коэффициента).

На основную линию диаграммы, ведущую к результату измерений (\bar{C} , мг/дм³), направлены:

– линии, соответствующие величинам, входящим в уравнение для расчёта измеряемой величины (5): массовая концентрация ИК в экстракте, найденная по градуировочной характеристике (X , мг/дм³), объём аликвоты пробы ($V_{\text{ал.}}$, см³), объём разбавленной аликвоты (V_p , см³);

– линия, соответствующая разбросу результатов единичных измерений и отражающая уравнение (6).

Были рассмотрены и другие источники неопределённости, не входящие в уравнения (5) и (6).

Один из них, связан с неполнотой преобразования активной части ИК в окрашенный комплекс. Соответствующий эффект несущественен в связи с детальным описанием процедуры приготовления и дозирования вспомогательных растворов, контролем рН, а также тем, что определяемое вещество адекватно градуировочному.

Другой источник неопределённости обусловлен вероятностью неполного извлечения окрашенного комплекса при экстракции. Эффект минимизирован контролем за объёмом вводимого экстрагента, а также установлением и контролем минимального времени экстракции.

Неопределённость X формируется составляющими, связанными с градуировочным коэффициентом (рис. 3) и измерением оптической плотности экстракта. Последняя составляющая проявляется в разбросе результатов единичных измерений и поэтому не требует отдельного учёта.

Неопределённость коэффициента K формируется: а) на этапе градуировки, т.е. при установлении градуировочного коэффициента, б) в период между градуировками, в связи с возможным изменением ранее установленного коэффициента.

На этапе градуировки выделены следующие источники: установление X_i (при приготовлении градуировочных растворов), измерение среднего значения оптической плотности i -го градуировочного раствора $A_{i\text{cp}}$, вычисление K («Аппроксимация»).

Неопределённость установленных (приписанных) значений массовой концентрации градуировочных растворов X_i зависит от точности значения массовой доли активного вещества в используемом концентрате, точности измерений массы навески концентрата, а также измерения объёмов при приготовлении исходного раствора и градуировочных растворов, см. выражения (2) и (3).

На рис. 3 (также как и на рис. 2) пунктиром обозначены повторяющиеся источники неопределённости («получение окрашенного комплекса», «экстракция», «приготовление вспомогательных растворов»). Во избежание дублирования, при расчете относительной стандартной неопределённости они будут учтены только при оценке источников неопределённости для коэффициента K .

При учете и оценке источника неопределённости, связанного с установлением приписанных значений массовой концентрации аналита в градуировочных растворах, основной вклад будет составлять стандартная неопределённость, обусловленная приготовлением исходного раствора ИК ($X_{\text{исх}}$). Источники неопределённости, связанные с измерением объёмов растворов при приготовлении градуировочных растворов (стрелки «пипетка» к стрелке $V_i^{\text{исх}}$ и «мерная колба» к стрелке $V_{\text{гр}}$ на рис. 3) были рассмотрены дополнительно.

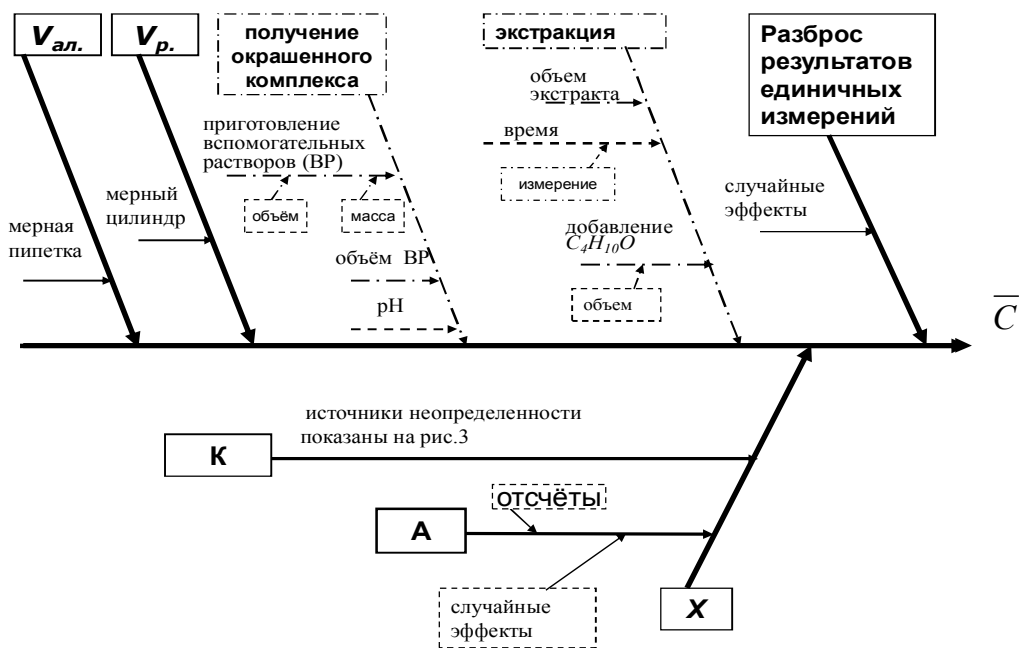


Рис. 2. Источники неопределённости измерений массовой концентрации ингибиторов в пробе пластовой волю

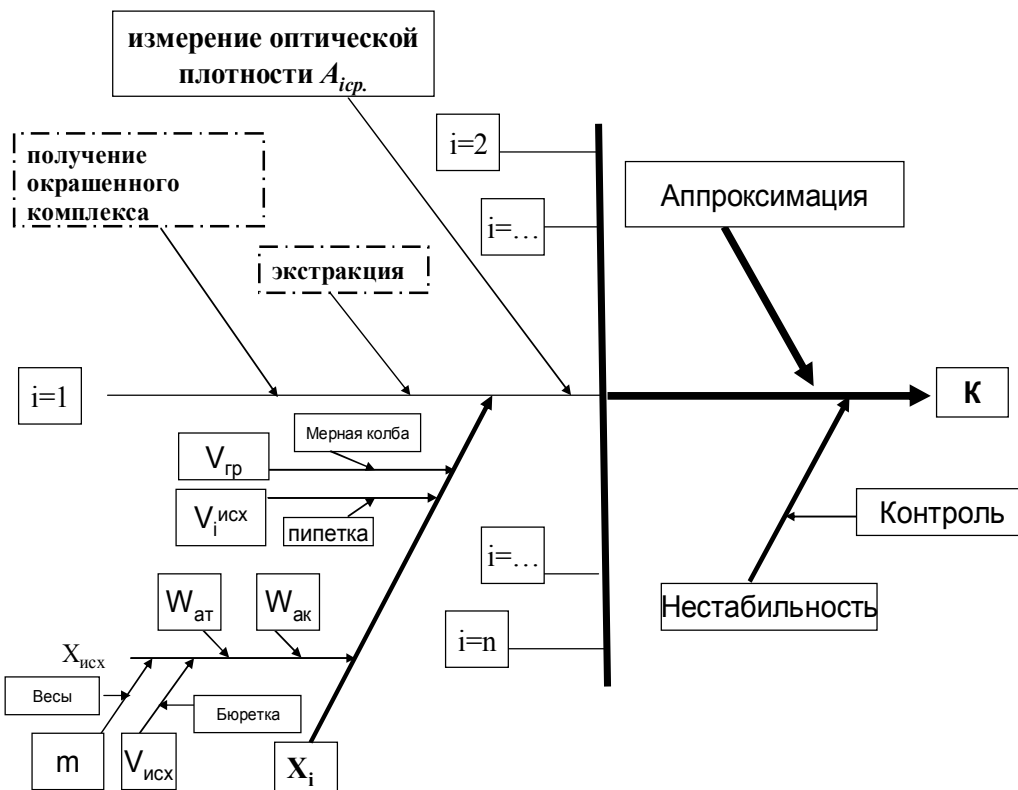


Рис. 3. Источники неопределённости при определении и применении градуировочного коэффициента

3. Особый аспект: дефинициальная неопределённость

Эта неопределённость характерна для методик, нацеленных на определение обобщённых показателей, таких как жесткость, перманганатная окисляемость нефтепродукты суммарно, поверхностно-активные вещества (ПАВ) [6].

Источник неопределённости в том, что обобщённый показатель, соответствует определённой группе веществ, тогда как градуировка проводится лишь по одному или нескольким веществам из этой группы.

Существуют несколько путей решения проблемы:

1) Выбор градуировочного вещества, обеспечивающего средний (по спектру) аналитический

сигнал, и оценивание дефинициальной неопределённости.

2) Установление коэффициентов относительной чувствительности веществ, формирующих группу, и градуировочного вещества. Этот путь возможен для методов, позволяющих разделять и идентифицировать все вещества группы.

3) Приближение состава градуировочного образца к составу группы веществ, охваченных обобщённым показателем. Этот путь связан с экономическими затратами и не исключает необходимости оценивания остаточной дефинициальной неопределённости.

4) Унификация градуировочного вещества для данного обобщённого показателя и применение его во всех методиках.

5) Указание градуировочного вещества (после наименования обобщённого показателя). Этот путь позволяет исключить дефинициальную неопределённость, но не обеспечивает сопоставимости результатов, получаемых по разным методикам.

В данной методике был выбран последний путь: при планировании измерений и представлении их результатов указывается, что измеряемой величиной является массовая концентрация ингибиторов коррозии (по товарной форме «Додиген 4482-1»).

4. Оценивание составляющих и вычисление суммарной стандартной неопределённости

Исходное выражение для вычисления относительной суммарной стандартной неопределённости в %:

$$u_C = \sqrt{u_B^2 + u_A^2}, \quad (7)$$

где индексы «В» и «А» соответствуют типам оценок неопределённости.

Относительная стандартная неопределённости, u_B , складывается из оценок относительной стандартной неопределённости трёх величин в (5):

$$u_B = \sqrt{u_{rel}^2(V_{ал}) + u_{rel}^2(V_p) + u_{rel}^2(K)}. \quad (8)$$

4.1. Неопределённость $u_{rel}(V_{ал})$, связанная с $V_{ал}$

При расчете $u_{rel}(V_{ал})$ опирались на данные о пределах допускаемой погрешности пипеток по сливаемому объёму $D_{Vп}$ для пипеток с одной меткой 2-го класса [7]. Относительная стандартная неопределённость вычислялась, исходя из предположения о треугольном распределении [8] по выражению

$$u_{rel}(V_{ал}) = \sqrt{\left(\frac{\Delta V_{пн} \cdot 100}{V_n}\right)^2} / 6. \quad (9)$$

Получено:

для пипетки с номинальным объёмом 10 см^3 –

$$u_{rel}(V_{ал}) = \sqrt{\left(\frac{0,04 \cdot 100}{10}\right)^2} / 6 = 0,16\%, \quad (10)$$

с номинальным объёмом 5 см^3 –

$$u_{rel}(V_{ал}) = \sqrt{\left(\frac{0,03 \cdot 100}{5}\right)^2} / 6 = 0,24\%, \quad (11)$$

с номинальным объёмом 2 см^3 –

$$u_{rel}(V_{ал}) = \sqrt{\left(\frac{0,02 \cdot 100}{2}\right)^2} / 6 = 0,41\%. \quad (12)$$

4.2. Неопределённость $u_{rel}(V_p)$, связанная с V_p

При расчёте опирались на данные о допускаемой погрешности по наливному объёму $D_{Vц}$ для цилиндров 2-го класса точности номинальной вместимостью 100 см^3 [9].

Выражение для расчёта

$$u_{rel}(V_p) = \sqrt{\left(\frac{\Delta V_{ц} \cdot 100}{V_p}\right)^2} / 6. \quad (13)$$

Расчёты проводились для объёмов, добавляемых к разным аликвотам. Получено:

$$\text{при } V_{ал}=10 \text{ см}^3 - u_{rel}(V_p) = \sqrt{\left(\frac{1 \cdot 100}{90}\right)^2} / 6 = 0,45\%, \quad (14)$$

$$\text{при } V_{ал}=5 \text{ см}^3 - u_{rel}(V_p) = \sqrt{\left(\frac{1 \cdot 100}{95}\right)^2} / 6 = 0,43\%, \quad (15)$$

$$\text{при } V_{ал}=2 \text{ см}^3 - u_{rel}(V_p) = \sqrt{\left(\frac{1 \cdot 100}{98}\right)^2} / 6 = 0,42\%. \quad (16)$$

Относительная стандартная неопределённость вычислялась, исходя из предположения о треугольном распределении [8].

4.3. Неопределённость $u_{rel}(K)$, связанная с K

Как было отмечено выше, $u_{rel}(K)$ представляет собой сумму составляющих, обусловленных неточностью определения градуировочного коэффициента $u_{rel}(K_0)$ и возможным изменением коэффициента во времени (нестабильностью) $u_{rel}(K_{НС})$. Таким образом,

$$u_{rel}(K) = \sqrt{u_{rel}^2(K_0) + u_{rel}^2(K_{НС})}. \quad (17)$$

Выбор выражения для расчёта $u_{rel}(K_0)$ обычно определяется характером имеющейся информации о точности входных и выходных величин в принятой математической модели, а также её адекватности экспериментальным данным. В рассматриваемой методике определена модель - прямая линия, проходящая через ноль, установлены критерии приемлемости градуировочного коэффициента (4).

Если предположить, что:

а) относительная стандартная неопределённость приписанных значений массовой концентрации определяемого вещества в градуировочных растворах постоянна в диапазоне градуировки ($u_{rel}(X)=const$),

б) $u_{rel}(X)$ не проявляется в отклонениях средних значений оптической плотности градуировочных растворов от значений, рассчитанных с помощью градуировочного коэффициента,

в) критерий приемлемости градуировочного коэффициента (Z) установлен, как граница интервала, в котором с вероятностью 95 % находятся все относительные отклонения средних значений оптической плотности градуировочных растворов, то для приблизительной оценки сверху $u_{\text{rel}}(K_O)$ можно использовать выражение

$$u_{\text{rel}}(K_O) = \sqrt{u_{\text{appr}}^2 + u_{\text{rel}}^2(X_{\text{гр}})} = \sqrt{\frac{(Z/2)^2}{n} + (u_{\text{rel}}^2(X_{\text{исх}}) + u_{\text{rel}}^2(V_1^{\text{исх}}) + u_{\text{rel}}^2(V_{\text{гр}}))}. \quad (18)$$

В данном выражении первое слагаемое отражает вклад, обусловленный отклонениями средних значений оптической плотности n градуировочных растворов (соответствует стрелкам «измерение оптической плотности $A_{\text{иср}}$ » и «Аппроксимация» на рис. 3). При $Z=12\%$ и $n=5$ получаем $u_{\text{appr}}=2,6\%$, для $Z=8\%$ учаем $u_{\text{appr}}=1,8\%$

Второе слагаемое составляют неопределённости величин из выражения (3): $u_{\text{rel}}(X_{\text{исх}})$ - относительная стандартная неопределённость значения массовой концентрации определяемого вещества в исходном растворе ($X_{\text{исх}}$), $u_{\text{rel}}(V_1^{\text{исх}})$ - относительная стандартная неопределённость измерений объёма аликвоты исходного раствора ($V_1^{\text{исх}}$), $u_{\text{rel}}(V_{\text{гр}})$ - относительная стандартная неопределённость измерений объёма градуировочного раствора ($V_{\text{гр}}$).

При оценивании $u_{\text{rel}}(X_{\text{исх}})$ использовали выражение, составленное на основе уравнения (2)

$$u_{\text{rel}}(X_{\text{исх}}) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(w_{\text{ак}}) + u_{\text{rel}}^2(m) + u_{\text{rel}}^2(V_{\text{исх}})}. \quad (19)$$

Относительную стандартную неопределённость $u_{\text{rel}}(w_{\text{ак}})$, связанную с $w_{\text{ак}}$ - оценивали на основе данных, приведенных в сертификате концентрата «DODIGEN 4482-1» [5], а также их экспертной оценки. Согласно сертификату действительное значение массовой доли активной части ИК может находиться в интервале от 0,60 до 0,70. Наиболее вероятное значение для партий концентрата (0,67±0,02). Следовательно,

$$u_{\text{rel}}(w_{\text{ак}}) = 100 \cdot \frac{|0,67 - 0,60|}{\sqrt{3} \cdot 0,67} = 6,1\%. \quad (20)$$

Относительную стандартную неопределённость измерений массы навески концентрата ИК ($u_{\text{rel}}(m)$) вычисляли, исходя наибольшей погрешности взвешивания применяемых весов (0,2 мг) и установленной массы навески $m=12$ мг:

$$u_{\text{rel}}(m) = 100 \cdot \frac{0,2}{\sqrt{3} \cdot 12} = 1,0\%. \quad (21)$$

Относительную стандартную неопределённость измерений объёма растворителя ИК ($u_{\text{V}_{\text{исх}}}$) вычисляли, исходя из предельной погрешности до-

пускаемой разности погрешностей между двумя любыми точками шкалы применяемой бюретки (0,1 см³) для объёма 40 см³ [10]

$$u_{\text{rel}}(V_{\text{исх}}) = 100 \cdot \frac{0,1}{\sqrt{3} \cdot 40} = 0,15\%. \quad (22)$$

Подставив в выражение (19) оценки, вычисленные по (20), (21), (22), получим $u_{\text{rel}}(V_{\text{исх}}) = 6,2\%$.

При вычислении $u_{\text{rel}}(V_1^{\text{исх}})$ и $u_{\text{rel}}(V_{\text{гр}})$ в (18) учитывали нормированные метрологические характеристики применяемой мерной посуды.

Расчет неопределённости измерений объёма пипеток, применяемых при приготовлении градуировочных растворов, проведен исходя из предела допускаемой погрешности по сливаемому объёму ($\Delta V_{\text{п}}$, см³) пипетки соответствующей номинальной вместимости по общей формуле

$$u_{\text{rel}}(V_i^{\text{исх}}) = \sqrt{\left(\frac{\Delta V_{\text{п}} \cdot 100}{V_{\text{п}}}\right)^2} / 6. \quad (23)$$

Ниже приведены выборочные расчеты для объёмов, добавляемых пипетками 1, 2 и 5 см³.

Получено: для пипетки объёмом 1 см³ -

$$u_{\text{rel}}(V_1^{\text{исх}}) = \sqrt{\left(\frac{0,006 \cdot 100}{0,1}\right)^2} / 6 = 1,22\%, \quad (24)$$

объёмом 2 см³ -

$$u_{\text{rel}}(V_2^{\text{исх}}) = \sqrt{\left(\frac{0,01 \cdot 100}{1,2}\right)^2} / 6 = 0,34\%, \quad (25)$$

объёмом 5 см³ -

$$u_{\text{rel}}(V_5^{\text{исх}}) = \sqrt{\left(\frac{0,03 \cdot 100}{2,8}\right)^2} / 6 = 0,44\%. \quad (26)$$

Относительную стандартную неопределённость измерений объёма мерных колб, применяемых при приготовлении градуировочных растворов, вычисляли исходя из допустимой погрешности от номинального объёма (0,2 см³) для мерной колбы номинальной вместимости 100 см³:

$$u_{\text{rel}}(V_{\text{гр}}) = \sqrt{\left(\frac{0,20 \cdot 100}{100}\right)^2} / 6 = 0,081\%. \quad (27)$$

Подставив в (18) оценки, вычисленные по (19), (23), и (27) получим $u_{\text{rel}}(X_{\text{гр}}) = 6,2\%$ и $u_{\text{rel}}(K_O) = 6,7\%$.

4.4. Неопределённость $u_{\text{rel}}(K_{\text{НС}})$, связанная с возможной нестабильностью градуировочного коэффициента

Экспериментальные исследования, проводившиеся при разработке методики, не предусматривали оценивание нестабильности градуировочного коэффициента за продолжительный период. Для ограничения возможной нестабильности в методику включена контрольная операция, выполняемая с выбранной периодичностью. Эта операция включает приго-

товление исходного и одного из градуировочных растворов, трёхкратное измерение оптической плотности последнего, вычисление массовой концентрации определяемого вещества по среднему значению оптической плотности и ранее установленному градуировочному коэффициенту, вычисление относительного отклонения найденного значения массовой концентрации от приписанного градуировочному градуировочному раствору и сопоставление отклонения с нормативом. (Q=16 % в начале диапазона градуировки, Q=13 % в середине и конце). Следует отметить, что норматив был установлен «с запасом», т.е. допущена возможность некоторой нестабильности градуировочного коэффициента.

Соответствующую относительную стандартную неопределённость, $u_{rel}(K_{НС})$ вычисляли по формуле

$$u_{rel}(K_{НС}) = \sqrt{\left(\frac{Q}{2}\right)^2 - \left\{\left(\frac{Z}{2}\right)^2 + u_{rel}^2(\Sigma)\right\}}, \quad (28)$$

где третий член под корнем отражает суммарную относительную неопределённость измерений объёмов и массы при приготовлении исходного и градуировочного растворов (приблизительно 2 %), а четвёртый член – среднее квадратическое отклонение среднего (из трёх) значения оптической плотности (приблизительно 1 %).

Следовательно,

$$u_{rel}(K_{НС}) = \sqrt{(16/2)^2 - \{(12/2)^2 + 2^2 + 1^2\}} = \sqrt{64 - \{36 + 4 + 1\}} = 4,8\%; \quad (29)$$

$$u_{rel}(K_{НС}) = \sqrt{(13/2)^2 - \{(8/2)^2 + 2^2 + 1^2\}} = \sqrt{42 - \{16 + 4 + 1\}} = 4,6\%. \quad (30)$$

Относительная стандартная неопределённость и $u_{rel}(K)$ вычислялась суммированием составляющих в (17). Относительная стандартная неопределённость u_B вычислялась суммированием составляющих в (8).

4.5. Неопределённость u_A , связанная с разбросом результатов единичных измерений

При выполнении 2-х единичных измерений относительная стандартная неопределённость может быть вычислена по формуле

$$u_A = 100 \cdot \frac{S_C}{\sqrt{2} \cdot C}, \quad (31)$$

где S_C – среднее квадратическое отклонение единичных измерений в условия повторяемости, мг/дм³.

При подстановке в (31) норматива d из (6) получим

$$u_A = 100 \cdot \frac{d}{\sqrt{2} \cdot 2,8}. \quad (32)$$

При установленном в методике $d=8\%$ получаем $u_A = 2\%$.

Относительная суммарная стандартная неопределённость u_C , вычислялась суммированием составляющих в (7).

Относительная расширенная неопределённость вычислялась умножением относительной суммарной стандартной неопределённости на коэффициент охвата $k = 2$.

Результаты расчётов ($u_{rel}(K)$, $u_{rel}(X_{гр})$, $u_{анр}$, $u_{rel}(K_{НС})$, $u_{rel}(V_{ал})$, $u_{rel}(V_p)$, u_B , u_A , u_C) приведены в бюджете неопределённости (табл. 2).

5. Бюджет неопределённости измерений

В табл. 2 показаны вклады основных источников неопределённости измерений в виде относительных стандартных неопределённостей (в %) для трёх диапазона измерений массовой концентрации ИК. Для основного вклада, обусловленного определением и применением градуировочного коэффициента, приведены значения составляющих. В последних строках таблицы приведены значения суммарной стандартной и расширенной неопределённости.

Принятое значение расширенной неопределённости было приведено в свидетельстве об аттестации методики. Оно соответствует целевой неопределённости (15-18) %.

Приложенный к свидетельству бюджет неопределённости указывает на возможные направления повышения точности измерений. Наглядное представление даёт линейная диаграмма (рис. 4), где те же вклады изображены прямоугольниками, длина которых, соответствует значению относительной стандартной неопределённости. Доминирующим является вклад от градуировочного раствора, обусловленный широким интервалом возможных значений активной части ингибитора в концентрате. Это вклад можно уменьшить, предусмотрев измерение w_{AK} (например, гравиметрическим методом) в тех образцах концентрата "Додиген 4482-1", из которых готовится исходный раствор. Остаётся актуальной задача унификации вещества для градуировки в методиках измерений массовой концентрации ингибиторов коррозии.

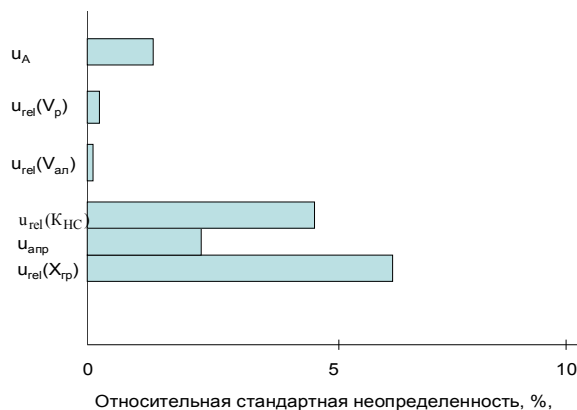


Рис. 4. Вклады в суммарную неопределённость

Бюджет неопределенности измерений

Обозначение	Источник неопределенности	Тип оценки	Относительная стандартная неопределенность, %, в диапазонах измерений массовой концентрации ингибитора коррозии (по товарной форме "Додиген 4482-1") в пробах пластовой воде		
			от 15 до 175 мг/дм ³	св. 175 до 375 мг/дм ³	св. 375 до 1000 мг/дм ³
$u_{rel}(K)$	Градуировочный коэффициент K , включая:	В	8,1	7,8	7,8
$u_{rel}(X_{гр})$	приготовление градуировочных растворов	В	6,2	6,2	6,2
$u_{анр}$	аппроксимацию	В	2,6	1,8	1,8
$u_{rel}(K_{НС})$	возможную нестабильность	В	4,8	4,6	4,6
$u_{rel}(V_{ал})$	Измерение объёма аликвоты	В	0,16	0,24	0,41
$u_{rel}(V_{р})$	Измерение объёма раствора	В	0,46	0,43	0,42
u_B	Стандартная неопределенность по типу В (в сумме)	В	8,1	7,8	7,8
u_A	СКО результата измерений (стандартная неопределенность по типу А)	А	2	2	2
u_C	Суммарная относительная стандартная неопределенность		8,3	8,0	8,0
U	Относительная расширенная неопределенность		16,6	16,0	16,0
Принято:			16		

Список литературы

- ГОСТ 5272-68 Межгосударственный стандарт. Коррозия металлов. Термины. – М.: ИПК «Издательство стандартов», 1999.
- МИ-160-ЦЗЛ-ОТК-2008 «Методика количественного определения ингибиторов коррозии в стабильном конденсате и пластовой воде спектрофотометрическим методом». – Астрахань: ООО «Газпромдобыча Астрахань». – 23 с.
- ГОСТ 2517-85 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб.
- ГОСТ Р 51592-2000 Вода. Общие требования к отбору проб.
- Сертификат инспекции качества в соответствии с EN 10204-3.1 на материал: «DODIGEN 4482-1», концентрат.
- СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества.

- ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Ч. 1. Общие требования.
- Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях: рук-во ЕВРАХИМ/СИТАК. Второе издание / Пер. с англ. Р.Л. Кадиса, Г.Р. Нежиховского, В.Б. Симина; под общ. ред. Л.А. Конопелько. – СПб.: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002.
- ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия.
- ГОСТ 29251-91 Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Ч. 1. Общие требования.

Поступила в редколлегию 11.01.2012

Рецензент: д-р техн. наук, проф. И.В. Руженцев, Харьковский национальный университет радиоэлектроники, Харьков, Украина.

ОЦІНЮВАННЯ НЕВИЗНАЧЕНОСТІ ВИМІРЮВАНЬ МАСОВОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ ІНГІБІТОРІВ КОРОЗІЇ В ПРОБАХ ПЛАСТОВОЇ ВОДИ

І.Ю. Ткаченко, Г.Р. Нежіховський

Приведений приклад оцінювання невизначеності при атестації методики аналітичних вимірювань. Розглянуті шляхи вирішення проблеми, пов'язаної з відмінністю визначуваної і градуовальної речовин. Показані прийоми обліку встановлених в методиці нормативів при оцінюванні внесків в невизначеність.

Ключові слова: методика вимірювань, інгібітор корозії, джерела невизначеності вимірювань, дефініційна невизначеність, стандартна невизначеність.

ESTIMATION OF UNCERTAINTY IN MEASUREMENTS OF MASS CONCENTRATION OF CORROSION INHIBITORS IN STRATAL WATER SAMPLES

I.Yu. Tkachenko, G.R. Nezhikhovsky

An example of uncertainty estimation when approving a procedure for analytical measurements is given. Ways of resolving the issue associated with the difference between the material under investigation and the reference material are described. Techniques of accounting for standard specifications prescribed by the procedure when estimating contributions to the uncertainty are shown.

Keywords: procedure for measurements, corrosion inhibitor, source of measurement uncertainty, definitional uncertainty, standard uncertainty.