

УДК 389.0

И.Ю. Ткаченко<sup>1</sup>, Д.Б. Гладилович<sup>2</sup>, Г.Р. Нежиховский<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Всероссийский НИИ метрологии им. Д.И. Менделеева, Санкт-Петербург*

<sup>2</sup> *ООО «Люмэкс-маркетинг», Санкт-Петербург*

## ОЦЕНИВАНИЕ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПРОБАХ ПОЧВ ФЛЮОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

*Решена задача оценивания неопределенности при аттестации методики измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв флуориметрическим методом. Рассмотрен источник неопределенности, связанный с отличием градуировочного вещества от определяемого компонента. Показаны приемы оценивания вкладов в неопределенность по установленным в методике нормативам.*

**Ключевые слова:** *методика измерений, нефтепродукты, источники неопределенности измерений, дефинициальная неопределенность, стандартная неопределенность.*

### Введение

Под нефтепродуктами (далее – НП) при анализе объектов окружающей среды понимают сумму неполярных и малополярных углеводородов (алифатических, ароматических, алициклических), составляющих главную и наиболее характерную часть нефти и продуктов ее переработки [1].

Основными методами определения НП в объектах окружающей среды в России и за рубежом являются: гравиметрический [2, 3], спектрофотометрический в УФ-области спектра [4], флуориметрический [5], спектрометрический в ИК-области спектра [6, 7] и хроматографический [8, 9].

В 2012 г. ООО «Люмэкс - маркетинг» была разработана методика измерений массовой доли НП в пробах почв и образцах грунтов (песков), реали-

зующая флуориметрический метод [10]. Методика представляла собой дополненную версию ПНД Ф 16.1:2.21, применявшуюся более 15 лет экоаналитическими лабораториями во многих регионах России. Аттестация новой методики, проведенная ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», включала оценивание неопределенности измерений (приписанной неопределенности) и ее сопоставление с целевой неопределенностью. Последняя составляла 45 % при массовой доле НП от 5 до 250 мг/кг и 30 % при массовой доле НП свыше 250 до  $20 \cdot 10^3$  мг/кг (свыше 0,250 до 20 мг/г).

### Описание процесса измерений

Структурная схема процесса измерений массовой доли НП в пробе почвы (образце песка) представлена на рис. 1.

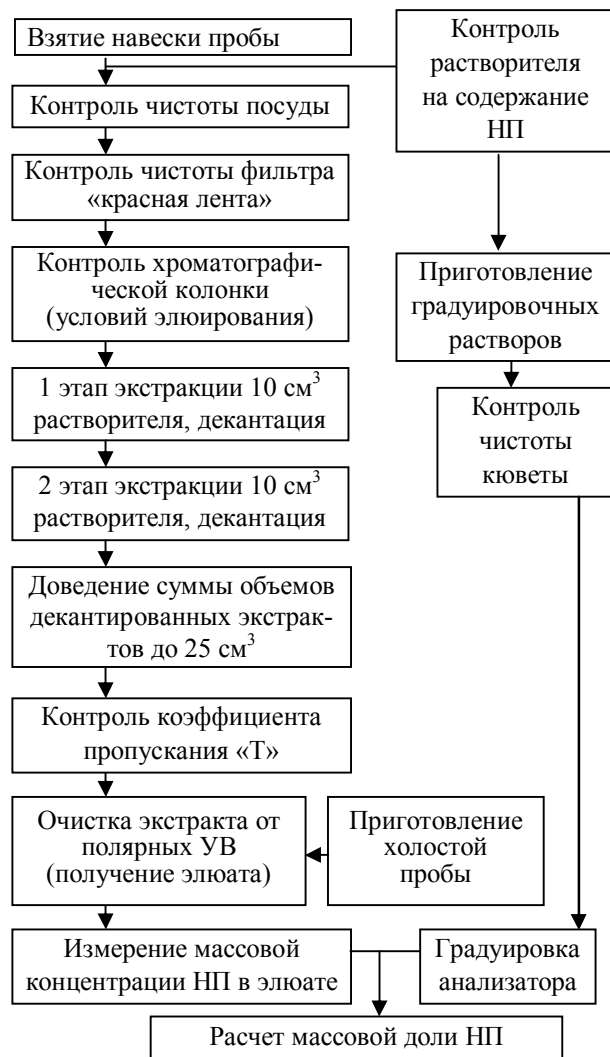


Рис. 1. Схема процесса измерений массовой доли НП в пробе почвы (образце песка)

Навеску подготовленной пробы почвы (образца песка) помещают в коническую колбу, добавляют экстрагент (гексан, хлористый метилен или хлороформ) и проводят экстракцию. Выбор экстрагента зависит от «свежести» загрязнения почвы. Полученный экстракт фильтруют декантацией через подготовленный фильтр «красная лента» в мерную колбу вместимостью 25 см<sup>3</sup>. Проводят повторную экстракцию НП из остатка в колбе, объединяют полученные фильтраты, доводят объем фильтрованного экстракта до 25 см<sup>3</sup> и определяют на анализаторе жидкости «Флюорат-02» коэффициент пропускания экстракта («Т»). Исходя из значений «Т», принимают решение о необходимости очистки экстракта на колонке с окисью алюминия от полярных и малополярных углеводов и о величине аликвоты экстракта, вводимой в колонку.

После очистки объем полученного элюата доводят гексаном до 25 см<sup>3</sup>. Аналитическую порцию полученного элюата помещают в кювету предварительно отградуированного анализатора жидкости «Флюорат-02» и регистрируют в режиме «Измере-

ние» массовую концентрацию НП ( $C_{изм}$ , в мг/дм<sup>3</sup>).

Если «Т» менее 70 % (или массовая концентрация НП более 10 мг/дм<sup>3</sup>) элюат разбавляют гексаном.

Одновременно готовят холостую пробу из чистого экстрагента, «проводя» ее через процедуры фильтрации, разбавления, очистки и измерения.

Массовую долю НП ( $X$ , мг/кг) вычисляют по формуле

$$X = \frac{(C_{изм} \cdot K_2 \cdot K_3 - C_{хол}) \cdot V_{Г}}{m \cdot \eta} \quad (1)$$

где  $C_{изм}$  - массовая концентрация НП в элюате, мг/дм<sup>3</sup>;  $C_{хол}$  - массовая концентрация НП в элюате холостой пробы, мг/дм<sup>3</sup>;  $K_2$  - коэффициент разбавления экстракта, равный отношению объемов полученного элюата (25 см<sup>3</sup>) и аликвоты экстракта, взятой для очистки (1 - 5 см<sup>3</sup>);  $K_3$  - коэффициент дополнительного разбавления элюата (соотношение объемов полученного разбавленного элюата и аликвоты исходного элюата);  $\eta$  - коэффициент извлечения НП;  $V_{Г}$  - объем гексанового экстракта (25 см<sup>3</sup>);  $m$  - масса почвы (песка), взятой для анализа, г.

До начала проведения измерений проводят контроль:

- чистоты экстрагента,
- чистоты лабораторной посуды,
- чистоты вспомогательных материалов и реактивов (фильтров «красная лента», ваты медицинской гигроскопической, окиси алюминия),
- условий элюирования НП.

Коэффициент извлечения НП из экстракта на колонке определяют для подготовленной партии окиси алюминия, вспомогательных материалов, посуды и растворителя при проведении контроля **условий элюирования НП**, пропуская через колонку раствор с массовой концентрацией НП около 10 мг/дм<sup>3</sup>.

Градуировку анализатора проводят по раствору с массовой концентрацией НП в гексане 10 мг/дм<sup>3</sup>, **контролируя** предварительно **чистоту кюветы** аналогично контролю чистоты гексана.

Раствор готовят из стандартного образца состава раствора нефтепродуктов в гексане ГСО 7950-2001 с аттестованным значением массовой концентрации нефтепродуктов 1,0 г/дм<sup>3</sup>. Стандартный образец представляет собой раствор масла турбинного Т<sub>22</sub> (ГОСТ 32-74) в гексане. Процесс приготовления раствора для градуировки с массовой концентрацией НП ( $X_{гр}$ ) 10 мг/дм<sup>3</sup> описывается выражением

$$X_{гр} = X_{ГСО} \cdot V_{ГСО} \cdot V_{100} / (V_1 \cdot V_2), \quad (2)$$

где  $X_{ГСО}$  - массовая концентрация масла турбинного Т<sub>22</sub> в ГСО, мг/см<sup>3</sup>;  $V_{ГСО}$  - объем стандартного образца, взятый для приготовления раствора НП в гексане с массовой концентрацией 100 мг/дм<sup>3</sup>, см<sup>3</sup>;  $V_1$  - объем приготавливаемого раствора НП в гексане с массовой концентрацией 100 мг/дм<sup>3</sup>, см<sup>3</sup>;  $V_{100}$  -

объем раствора НП в гексане с массовой концентрацией 100 мг/дм<sup>3</sup>, взятый для приготовления раствора для градуировки анализатора, см<sup>3</sup>; V<sub>2</sub> – объем раствора для градуировки с массовой концентрацией НП 10 мг/дм<sup>3</sup>, см<sup>3</sup>.

Градуировку анализатора проводят по одному градуировочному раствору. При этом в методике предусмотрена обязательная проверка линейности функции преобразования для двух поддиапазонов (от 0,2 - 1,0 мг/дм<sup>3</sup> и св. 1,0 до 10 мг/дм<sup>3</sup>) с использованием 1 - 2 контрольных растворов для каждого поддиапазона.

### Выявление источников неопределенности

На этом этапе применялась диаграмма «причина – следствие» (рис. 2). На основную линию диаграммы, ведущую к измеренному значению массовой доли НП (X, мг/дм<sup>3</sup>), направлены сплошные

стрелки, соответствующие входным величинам уравнения для расчета (1). На каждую из них направлены стрелки, соответствующие влияющим величинам. Сплошными стрелками показаны входные величины в уравнениях для расчета. Штриховые стрелки соответствуют факторам, влияние которых минимизировано в методике предупреждающими действиями и контрольными операциями и признано несущественным на фоне других влияний. Три таких фактора объединяет штриховая стрелка «чистота». Штрихпунктирные стрелки соответствуют факторам, которые не представлены в уравнениях для расчета, но должны быть учтены при оценивании неопределенности измерений. Два из них представлены безразмерными коэффициентами: f<sub>прец</sub> - отражает возможный разброс результатов измерений массовой доли НП в условиях повторяемости, а f<sub>НП</sub> - возможную неадекватность определяемого НП градуировочному веществу (маслу турбинному T<sub>22</sub>).

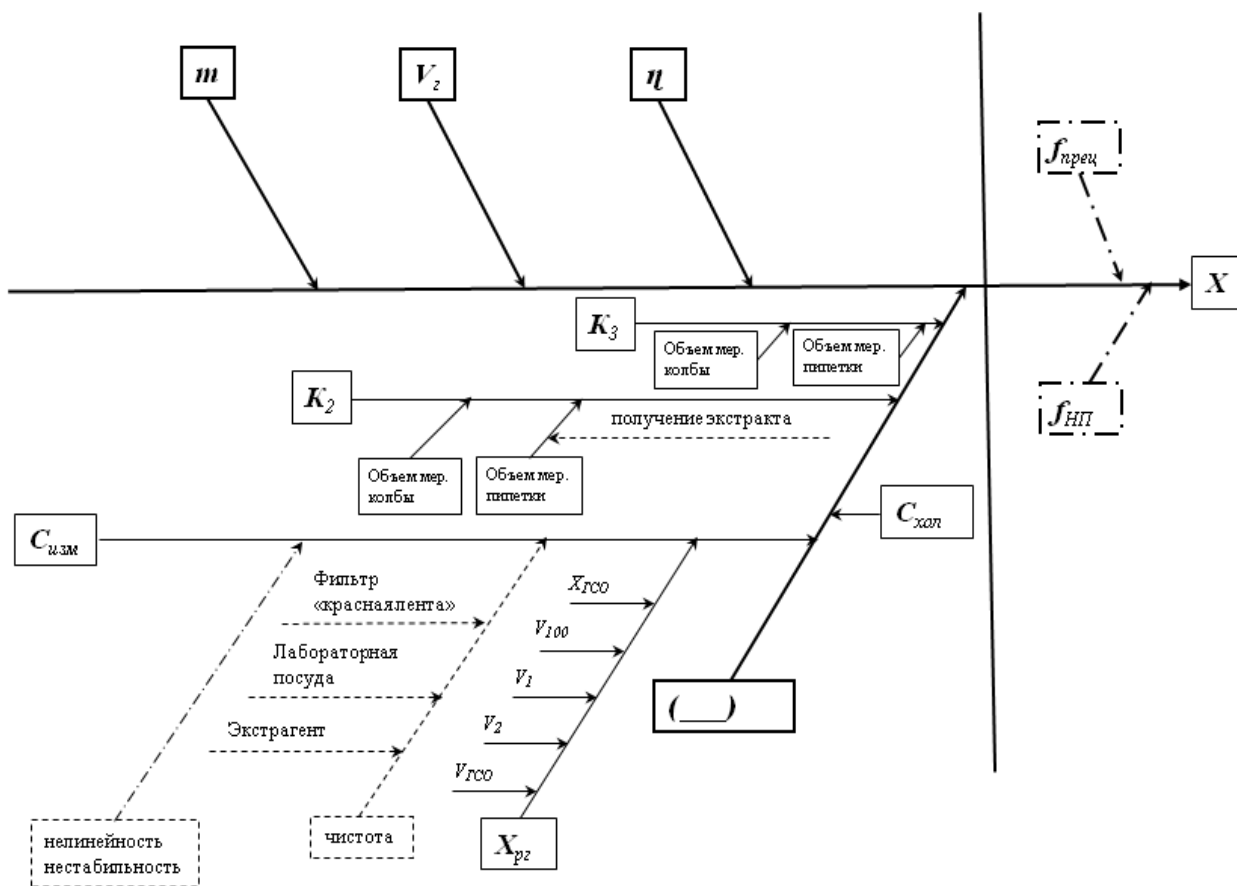


Рис. 2. Источники неопределенности измерений массовой доли нефтепродуктов пробе почвы

Еще одна группа факторов, требующих учета при оценивании, связана с градуировкой анализатора (случайные эффекты при измерении массовой концентрации НП с помощью анализатора отражены в f<sub>прец.</sub>). Учету подлежат: а) массовая концентрация НП в приготовленном растворе для градуировки - X<sub>гр</sub>, б) отклонение от линейности градуировочной функции анали-

затора и возможная нестабильность анализатора в период между градуировками. При этом X<sub>гр</sub> зависит от аттестованного значения ГСО, точности измерений объема ГСО, объемов при приготовлении промежуточного и градуировочного растворов, согласно (2). Приведенной на рис. 2 диаграмме «причина – следствие» соответствует полное уравнение измерений

$$X = \frac{(C_{\text{изм}} \cdot K_2 \cdot K_3 - C_{\text{хол}}) \cdot V_{\text{Г}}}{m \cdot \eta} \cdot f_{\text{НП}} \cdot f_{\text{прец}} \quad (3)$$

### Особый аспект: дефинициальная неопределенность

Эта неопределенность характерна для методик определения показателей группового состава, таких как ПАВ, фенолы, нефтепродукты, жиры и т.д. Такие показатели (их называют также обобщенными [11]) несут информацию о группах веществ, тогда как градуировка проводится лишь по одному веществу или нескольким веществам из соответствующей группы. Несоответствие определяемого компонента и градуировочного вещества является потенциальным источником неопределенности измерений, которую в соответствии с [12] можно классифицировать как «дефинициальную неопределенность». На практике она может служить причиной расхождений результатов, полученных разными методами, а также одним и тем же методом в тех случаях, когда соотношение веществ в анализируемом объекте не является постоянным.

Существуют несколько путей решения проблемы [13, 14].

1. Выбор градуировочного вещества, обеспечивающего средний (по спектру) аналитический сигнал. Такой выбор позволяет уменьшить дефинициальную неопределенность.

2. Установление коэффициентов относительной чувствительности градуировочного вещества и веществ, формирующих группу. Этот путь возможен для методов, позволяющих разделять и идентифицировать все вещества группы [15].

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

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

5. Указание градуировочного вещества (после наименования группового показателя). Это позволяет исключить дефинициальную неопределенность, но не обеспечивает сопоставимости результатов, получаемых по разным методикам [14].

6. Представление результата измерений с указанием неопределенности, включающей дефинициальную составляющую.

Для данной методики был выбран последний путь. Разработчиками методики был организован межлабораторный эксперимент, предусматривающий сопоставление результатов, полученных флуориметрическим методом, с результатами, полученными методом ИК-спектроскопии. Результаты эксперимента бы-

ли использованы при оценивании дефинициальной неопределенности измерений массовой доли НП.

### Оценивание составляющих и вычисление суммарной стандартной неопределенности

Относительная суммарная стандартная неопределенность,  $u_c^0$ , формируется из вкладов величин входящих в (3):

$$u_c^0 = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\_) + u_{\text{rel}}^2(V_{\text{Г}}) + u_{\text{rel}}^2(m) + u_{\text{rel}}^2(\eta) + u_{\text{rel}}^2(f_{\text{НП}}) + (u_{\text{прец}}^0)^2} \quad (4)$$

Оценивание  $u_{\text{rel}}(\_)$ , связанной с  $C_{\text{изм}}$ ,  $C_{\text{хол}}$ ,  $K_2$ ,  $K_3$   
Связь между  $u_{\text{rel}}(\_)$  и относительными стандартными неопределенностями величин в круглой скобке формулы (5) выражается следующим образом

$$u_{\text{rel}}(\_) = \sqrt{[u_{\text{rel}}^2(C_{\text{изм}}) + u_{\text{rel}}^2(K_2) + u_{\text{rel}}^2(K_3)] \cdot \lambda^* + u_{\text{rel}}^2(C_{\text{хол}}) \cdot \lambda^{**}} \quad (5)$$

где  $\lambda^*$  и  $\lambda^{**}$  - коэффициенты чувствительности, рассчитываемые по формулам

$$\lambda^* = \frac{(C_{\text{изм}} \cdot K_2 \cdot K_3)^2}{(C_{\text{изм}} \cdot K_2 \cdot K_3 - C_{\text{хол}})^2} \quad (6)$$

$$\lambda^{**} = \frac{(C_{\text{хол}})^2}{(C_{\text{изм}} \cdot K_2 \cdot K_3 - C_{\text{хол}})^2} \quad (7)$$

При соблюдении условий, приведенных в методике:  $C_{\text{хол}} < 0,5 < C_{\text{изм}}$  и наибольших значениях  $K_2=5$ ,  $K_3=10$ , выражение (5) можно упростить до

$$u_{\text{rel}}(\_) \approx \sqrt{u_{\text{rel}}^2(C_{\text{изм}}) + u_{\text{rel}}^2(K_2) + u_{\text{rel}}^2(K_3)} \quad (8)$$

Относительная стандартная неопределенность измерения массовой концентрации НП в элюате  $u_{\text{rel}}(C_{\text{изм}})$  представляет собой сумму двух составляющих

$$u_{\text{rel}}(C_{\text{изм}}) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(X_{\text{пр}}) + (u_{\text{ан}}^0)^2} \quad (9)$$

где  $u_{\text{rel}}(X_{\text{пр}})$  - относительная стандартная неопределенность массовой концентрации НП (масла турбинного Т22) в приготовленном растворе для градуировки, %;  $u_{\text{ан}}^0$  - относительная стандартная неопределенность, связанная с градуировочной функцией анализатора, %.

Первое слагаемое составляют неопределенности величин из выражения (2)

$$u_{\text{rel}}(X_{\text{пр}}) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(X_{\text{ГСО}}) + u_{\text{rel}}^2(V_{\text{ГСО}}) + u_{\text{rel}}^2(V_1) + u_{\text{rel}}^2(V_{100}) + u_{\text{rel}}^2(V_2)} \quad (10)$$

где  $u_{\text{rel}}(X_{\text{ГСО}})$  - относительная стандартная неопределенность аттестованного значения ГСО, %;  $u_{\text{rel}}(V_{\text{ГСО}})$  - относительная стандартная неопределен-

ность объема ГСО, взятого для приготовления, %;  $u_{rel}(V_1)$  - относительная стандартная неопределенность измерения объема промежуточного раствора с массовой концентрацией НП 100 мг/дм<sup>3</sup>, %;  $u_{rel}(V_{100})$  - относительная стандартная неопределенность измерения аликвоты промежуточного раствора для приготовления раствора для градуировки, %;  $u_{rel}(V_2)$  - относительная стандартная неопределенность измерения объема раствора для градуировки, %.

Относительную стандартную неопределенность  $u_{rel}(X_{ГСО})$  оценивали на основе данных о «погрешности аттестованного значения» из паспорта ГСО по формуле

$$u_{rel}(X_{ГСО}) = \frac{\delta_{ГСО}}{2}. \quad (11)$$

При  $\delta_{ГСО}=3\%$ ,  $u_{rel}(X_{ГСО})=1,5\%$ .

Расчет неопределенности измерений объема пипеток и мерных колб, применяемых при приготовлении раствора для градуировки раствора, проведен исходя из допускаемой погрешности пипетки по сливаемому объему ( $\Delta V_{п}$ , см<sup>3</sup>) [16] и предположения о треугольном распределении [17] по общей формуле

$$u_{rel}(V_{ГСО(100)}) = \sqrt{\left(\frac{\Delta V_{п} \cdot 100}{V_{п}}\right)^2} / 6. \quad (12)$$

Ниже приведен расчет для объемов  $V_{ГСО}$  и  $V_{100}$  до- бавляемых пипеткой вместимостью 5 см<sup>3</sup>:

$$u_{rel}(V_{ГСО(100)}) = \sqrt{\left(\frac{0,05 \cdot 100}{5}\right)^2} / 6 = 0,4\%. \quad (13)$$

Относительную стандартную неопределенность, связанную с объемом мерных колб, применяемых при приготовлении градуировочного и контрольных растворов, вычисляли исходя из допустимой погрешности: для мерной колбы номинальной вместимостью 50 см<sup>3</sup> она составляет 0,12 см<sup>3</sup>:

$$u_{rel}(V_1) = \sqrt{\left(\frac{0,12 \cdot 100}{50}\right)^2} / 6 = 0,098\%. \quad (14)$$

Аналогичным образом проведен расчет  $u_{rel}(V_2)$ .

Подставив в (10) оценки, вычисленные дополнительно по (11), (13) и (14), получили  $u_{rel}(X_{пр}) = 1,6\%$ .

Второе слагаемое оценивалось комплексно, исходя их норматива, применяемого при проверке отклонения от линейности и контроле нестабильности градуировочной функции - 20 % в диапазоне 0,2 – 0,5 мг/дм<sup>3</sup> и 10 % в диапазоне св. 0,5 до 10 мг/дм<sup>3</sup>.  $u_{ан}$  принималась равной половине указанного норматива, то есть для диапазона св. 0,5 до 10 мг/дм<sup>3</sup>  $u_{ан} = 5\%$ , для диапазона 0,2 – 0,5 мг/дм<sup>3</sup>  $u_{ан} = 10\%$ .

После подстановки числовых значений в (9)  $u_{rel}(C_{изм})$  принимает значение 5,2 % для диапазона

св. 0,5 до 10 мг/дм<sup>3</sup> и 10 % для диапазона 0,2 – 0,5 мг/дм<sup>3</sup>.

Относительные стандартные неопределенности  $K_2$  и  $K_3$  вычислялись исходя из нормированных в [16, 18] допустимых погрешностей мер вместимости, применяемых при разбавлении.

Получено для  $K_2=5$  -  $u_{rel}(K_2)=1,2\%$ ;

для  $K_3=10$  -  $u_{rel}(K_3)=1,2\%$ .

После подстановки числовых значений в (9) получили 10 % для диапазона 0,2 – 0,5 мг/дм<sup>3</sup> и 5,5 % для диапазона св. 0,5 до 10 мг/дм<sup>3</sup>.

#### Оценивание $u_{rel}(V_r)$

При расчете опирались на данные о допустимой погрешности  $\Delta V_r$  для мерных колб 2-го класса точности номинальной вместимостью 25 см<sup>3</sup> [18].

Выражение для расчета

$$u_{rel}(V_r) = \sqrt{\left(\frac{\Delta V_r \cdot 100}{V_r}\right)^2} / 6. \quad (15)$$

Получено:

$$u_{rel}(V_r) = \sqrt{\left(\frac{0,08 \cdot 100}{25}\right)^2} / 6 = 0,13\%. \quad (16)$$

#### Оценивание $u_{rel}(m)$

Относительную стандартную неопределенность навески вычисляли, исходя из середины регламентируемого в методике диапазона значений массы от 0,9 до 1,1 г и допускаемой погрешности весов (0,01 г) по формуле

$$u_{rel}(m) = 100 \cdot \frac{0,01}{\sqrt{3} \cdot 1} = 0,64\%. \quad (17)$$

#### Оценивание $u_{rel}(\eta)$

При разработке методики был проведен эксперимент, в ходе которого определялось отношение заданного значения массовой концентрации НП в искусственном растворе от значения, измеренного после элюирования. Среднее отношение в шести опытах ( $n=6$ ) было принято в качестве коэффициента извлечения  $\eta = 0,8$ , при этом относительное СКО составило  $S_{оэ}=5,7\%$ . Относительную стандартную неопределенность вычисляли по формуле

$$u_{rel}(\eta) = \frac{S_{оэ}}{\sqrt{n}} \quad (18)$$

В результате было получено 2,3 %.

#### Оценивание $u_{rel}(f_{НП})$

По данным межлабораторного эксперимента с пробами воды в пятнадцати лабораториях было получено среднее расхождение результатов измерений, полученных флуориметрическим и ИК-спектрометрическим методами. Экспертами было принято решение о возможности использования полученных данных для почв и мягких грунтов. Это решение обосновывалось тем, что в рамках одного

метода градуировочное вещество для воды и почвы не меняется.

Относительная стандартная неопределенность (в %) рассчитывалась по близким к расчетным робастным значениям, по формуле

$$u_{rel}(f_{НП}) = \sqrt{|H15|^2 + 1,5S_{H15}^2} \quad (19)$$

для среднего расхождения H15, и стандартного отклонения S<sub>H15</sub>, равного 1,9 %,  $u_{rel}(f_{НП}) = 10$  %.

Оценивание неопределенности  $u_{прец}^0$

Относительная стандартная неопределенность  $u_{прец}^0$ , вычислялась исходя из указанных в методике пределов повторяемости для двух поддиапазонов измерений (табл. 1). Эти пределы были установлены на основе большого массива экспериментальных данных, полученных при разработке предыдущей версии методики и при ее применении.

Таблица 1

Поддиапазоны измерений

Диапазон измерений массовой доли НП, мг/кг	Предел повторяемости r, %	Относительная стандартная неопределенность $u_{прец}^0$ , %
от 5 до 250 включ.	28	10
св. 250 до 20·10 <sup>3</sup> включ.	15	5,5

Относительная стандартная неопределенность  $u_{прец}^0$  (равная СКО повторяемости результатов измерений) вычислялась как  $g/2,8$ .

При применении методики осуществляется периодический контроль результатов измерений с использованием  $g$  в качестве нормативов. Таким образом гарантируется долговременная стабильность приведенных оценок  $u_{прец}^0$ .

**Бюджет неопределенности измерений**

Относительная суммарная стандартная неопределенность  $u_c^0$ , вычислялась суммированием составляющих в (4).

Относительная расширенная неопределенность  $U^0$  вычислялась умножением относительной суммарной стандартной неопределенности на коэффициент охвата  $k=2$ .

В табл. 2 показаны вклады основных источников неопределенности измерений в виде относительных стандартных неопределенностей (в %) для двух поддиапазонов измерений массовой доли НП. Вклад  $u_{rel}(\_)$  показан в сумме и раскрыт по составляющим. В конце таблицы приведены значения относительной суммарной стандартной неопределенности, а также вычисленные и принятые значения относительной расширенной неопределенности.

Таблица 2

Бюджет неопределенности измерений

Обозначение	Источник неопределенности	Тип оценки	Относительная стандартная неопределенность (вклад), %, для диапазонов массовой доли НП, мг/кг	
			от 5,0 до 250 вкл.	св. 250 до 20·10 <sup>3</sup> вкл.
$u_{rel}(\_)$	<b>Определение массовой концентрации НП на анализаторе «Флюорат-02» включая:</b>		<b>10</b>	<b>5,5</b>
$u_{rel}(X_{рг})$	• <i>приготовление раствора для градуировки</i>	В	1,6	
$u_{rel}(K_2)$	• <i>коэффициент разбавления экстракта</i>	В	-	1,2
$u_{rel}(K_3)$	• <i>коэффициент разбавления экстракта</i>	В	-	1,2
$u_{ан}$	• <i>аппроксимация</i>	В	10	5
$u_{rel}(V_r)$	<b>Измерение объема экстракта</b>	<b>В</b>	<b>0,13</b>	
$u_{rel}(m)$	<b>Измерение массы пробы</b>	<b>В</b>	<b>0,64</b>	
$u_{rel}(\eta)$	<b>Коэффициент, учитывающий полноту очистки экстракта на хроматографической колонке</b>	<b>А</b>	<b>2,3</b>	
$u_{rel}(f_{НП})$	<b>Фактор, отражающий возможную неадекватность градуировочного вещества определяемому НП</b>	<b>А</b>	<b>10</b>	
$u_{прец}^0$	<b>Разброс результатов измерений массовой доли НП в условиях повторяемости</b>	<b>А</b>	<b>10</b>	<b>5,5</b>
$u_c^0$	<b>Относительная суммарная стандартная неопределенность</b>		<b>18</b>	<b>13</b>
$U^0$	<b>Относительная расширенная неопределенность (k = 2)</b>		<b>36</b>	<b>26</b>
	<b>ПРИНЯТО</b>		<b>40</b>	<b>25</b>

Принятое значение расширенной неопределенности было приведено в свидетельстве об аттестации методики. Оно соответствует целевой неопределенности 40 % и 25 % для первого и второго поддиапазонов измерений.

Приложенный к свидетельству бюджет неопределенности указывает, что наибольшим является вклад, обусловленный отличием определяемого НП от градуировочного вещества (масла турбинного Т22). Это подтверждает актуальность поиска оптимального пути решения проблемы, рассмотренной в разделе «Основной аспект: дефинициальная неопределенность» данной статьи, а также в [19, 20].

### Список литературы

1. ГОСТ 17.1.4.01-80 «Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к методам определения нефтепродуктов в природных и сточных водах».
2. ПНД Ф 16.1.41-04 Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах почв гравиметрическим методом.
3. EPA 1664A Method 1664, Revision A: N-Hexane Extractable Material (HEM; Oil and Grease) and Silica Gel Treated N-Hexane Extractable Material (SGT-HEM; Non-polar Material) By Extraction and Gravimetry <http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/oil/1664a-mod.cfm>
4. ПНД Ф 14.1:2.62-96 Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в природных и очищенных сточных водах методом колоночной хроматографии со спектрофотометрическим окончанием.
5. МУК 4.1.068-96. Методические указания по измерению массовой концентрации нефтепродуктов флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования. М.: Минздрав России, 1997.
6. ГОСТ Р 51797-2001. Вода питьевая. Метод определения содержания нефтепродуктов.
7. ASTM D7678 – 11 Стандартный метод определения общего содержания нефтяных углеводородов (TPH) в воде и сточных водах с использованием экстракции растворителем и с помощью лазерной спектроскопии в средней ИК-области // <http://www.astm.org/Standards/D7678-RUS.htm>
8. ГОСТ Р 52406-2005 Вода. Определение нефтепродуктов методом газовой хроматографии.
9. ISO 16703:2004 Качество почвы. Определение содержания углеводорода в диапазоне C10-C40 методом газо-

вой хроматографии // [http://www.iso.org/iso/ru/home/store/catalogue\\_detail.htm?csnumber=39937](http://www.iso.org/iso/ru/home/store/catalogue_detail.htm?csnumber=39937)

10. М 03-03-2012 «Методика измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и грунтов флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02» (проект ПНД Ф 16.1:2.21, редакция 2012 г.). ООО «Люмэкс-маркетинг».
11. ГОСТ 27384-2002 МГС. ВОДА. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств.
12. Международный словарь по метрологии: основные и общие понятия и соответствующие термины: пер. с англ. и фр. / Всерос. НИИ метрологии им. Д.И. Менделеева, Белорус. гос. ин-т метрологии. — СПб.: НПО «Профессионал», 2010. — 82 с. (ISBN 978-5-91259-057-3)
13. Оценка и нормирование качества природных вод: критерии, методы, существующие проблемы: Учебно – методическое пособие [Текст] / сост. О.В. Гагарина. / Изд-во «Удмуртский университет». - 2012. - 199 с.
14. И.Ю. Ткаченко, Г.Р. Нежиховский Оценка неопределенности измерений массовой концентрации ингибиторов коррозии в пробах пластовой воды» УДК 389.0 // Системы обработки информации. – 2012, вып. 1 (99)
15. Вершинин, В. И. Хемометрика в работах российских аналитиков / В. И. Вершинин // Журнал аналитической химии. - 2011. - Т. 66, № 11. - С. 1124-1134.
16. ГОСТ 29227—91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Ч. 1. Общие требования.
17. Международный словарь по метрологии: основные и общие понятия и соответствующие термины: пер. с англ. и фр. / Всерос. науч.-исслед. ин-т метрологии им. Д. И. Менделеева, Белорус. гос. ин-т метрологии. Изд. 2-е, испр. — СПб.: НПО «Профессионал», 2010. — 82 с. (ISBN 978-5-91259-057-3).
18. ГОСТ 1770—74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия.
19. В.И. Вершинин, М.П. Кулешова, Н.А. Исаченко, П.В. Шилгин Методология анализа неразделенных смесей. Пределы погрешности при оценке суммарного содержания аналитов в пересчете на стандартное вещество // ЖАХ, 2013, том 68, № 6, с. 535-543.
20. В.И. Вершинин, Н.С. Бриленок, Т.Г. Цюпка Методология спектрофотометрического анализа смесей органических соединений. Погрешность оценки суммарного содержания аналитов с учетом их коэффициентов чувствительности // ЖАХ, 2012, том 67, № 7, с. 715-720.

Поступила в редколлегию 21.03.2014

Рецензент: д-р техн. наук, проф. Ю.П. Мачехин, Харьковский национальный университет радиоэлектроники, Харьков.

### ОЦІНЮВАННЯ НЕВИЗНАЧЕНОСТІ ВИМІРЮВАНЬ МАСОВОЇ ЧАСТКИ НАФТОПРОДУКТІВ В ПРОБАХ ГРУНТІВ ФЛЮОРИМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ

І.Ю. Ткаченко, Д.Б. Гладілович, Г.Р. Нежіховський

Вирішено завдання оцінювання невизначеності при атестації методики вимірювань масової частки нафтопродуктів в пробах ґрунтів флуориметричним методом. Розглянуто джерело невизначеності, пов'язане з відмінністю градуальної речовини від визначуваного компоненту. Показані прийоми оцінювання внесків в невизначеність по встановлених в методиці нормативах.

**Ключові слова:** методика вимірювань, нафтопродукти, джерела невизначеності вимірювань, дефініційна невизначеність, стандартна невизначеність.

### EVALUATION OF UNCERTAINTY IN MEASUREMENTS OF MASS FRACTION OF OIL PRODUCTS IN SOIL SAMPLES BY THE FLUORIMETRIC METHOD

I.Yu. Tkachenko, D.B. Gladilovich, G.R. Nezhivovskiy

The issue of evaluating the uncertainty when certifying a measurement procedure for measurement of the mass fraction of oil products in soil samples by the fluorimetric method has been settled. The source of the uncertainty due to divergence of the analyte from the calibration substance is discussed. Techniques of evaluating uncertainty contributions according to the norms set up in the measurement procedure are shown.

**Keywords:** measurement procedure, oil products, sources of measurement uncertainty, definitional uncertainty, standard uncertainty.