

O'zbekiston

# **K**ompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Узбекский научно-технический и производственный журнал  
**Композиционные материалы**

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Х.А. Аликулова, М.Э. Икрамова, Н.С. Абед, С.С. Негматов

**Введение.** Стандартные образцы (СО) в большинстве случаев являются средством хранения и передачи единицы физической величины при поверке и калибровке средств измерений состава и свойств веществ, а также выполняют функции эталонов. Очевидно, что для передачи единицы величины, хранимой стандартным образцом, необходимо принимать во внимание неопределенность значения этой величины. Одним из источников неопределенности аттестованного значения стандартного образца является его нестабильность во времени. В 2003 г. была разработана рекомендация по оцениванию характеристики стабильности стандартных образцов Р 50.2.031-2003. В настоящее время некоторые подходы, описанные в Р 50.2.031-2003, не вполне согласуются с международной практикой, которая основана на применении подходов, описанных в ISO Guide 35:2017.

**Результаты исследования и их обсуждение.** *Сравнительный анализ.* В основе подходов, описанных в Р 50.2.031-2003 и ISO Guide 35:2017, лежит очевидное предположение, которое заключается в том, что аттестованное значение состава или свойства СО может меняться во времени. Исходя из этого утверждения предлагается, например, линейная модель такого поведения

$$X(\tau) = X_0 + a\tau, \quad \tau \geq 0, \quad (1)$$

где,  $X_0$  – установленное аттестованное значение СО;

$a$  – угловой коэффициент линейного уравнения;

$\tau$  – интервал времени.

Для оценки характеристики погрешности от нестабильности в течение некоторого периода получают  $N$  результатов измерений аттестуемой характеристики  $\tilde{X}_n$  ( $n = 0, 1, \dots, N-1$ ) в моменты времени.

Основное различие математического аппарата в Р 50.2.031-2003 и ISO Guide 35:2017 заключается в том, что в отечественной рекомендации предполагается сглаживание результатов измерений. Коэффициент сглаживания зависит от соотношения случайной составляющей погрешности применяемой методики измерений к пределу допускаемой погрешности исследуемого СО и может

принимать значения от 0,1 до 0,3 ( $a(S\Delta) \in 0.1 \dots 0.3, S\Delta \leq 2$ ).

Известно, что любое сглаживание вносит систематическую погрешность и снижает случайную. Вероятно, разработчики Р 50.2.031-2003 ввели такой подход для снижения влияния выбросов, которые могут присутствовать среди результатов измерений и для уменьшения влияния случайной погрешности методики на оценку срока годности СО. При этом применение сглаживания в ряде случаев (например, при  $a \rightarrow 0$  может привести к колоссальному завышению срока годности).

Для иллюстрации подобного эффекта авторы провели синтетический тест со следующими параметрами:

$$S\Delta \approx 1; N = 21; a \rightarrow 0.$$

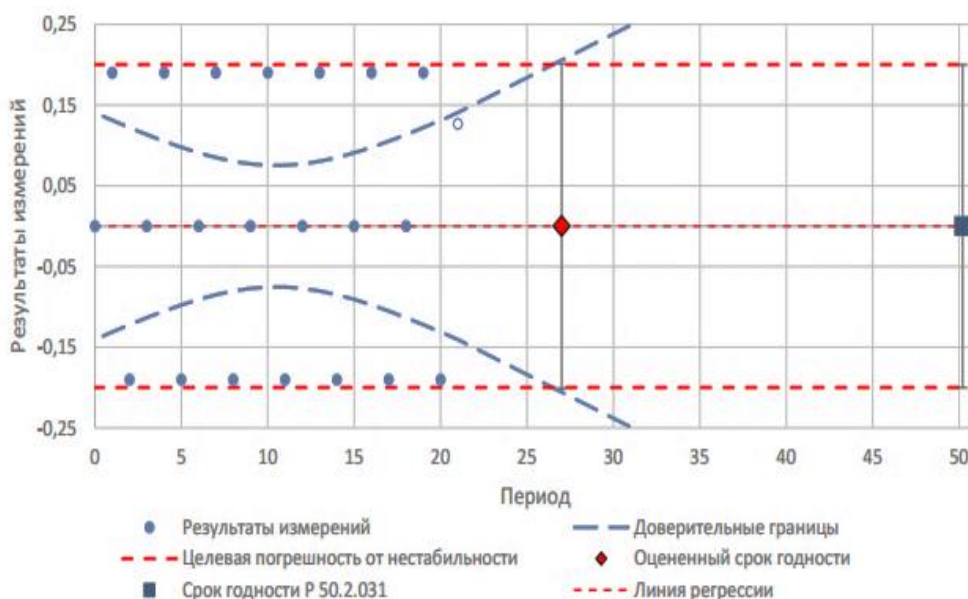
Графически результаты оценки срока годности представлены на рис. 1, где видно, что доверительные границы уравнения (1) превышают целевую погрешность от нестабильности на сроке 27 месяцев, в то время как расчет по Р 50.2.031-2003 приводит к сроку годности более 50 месяцев.

*Выбор числа измерений.* В ISO Guide 35:2017 нет четких критериев выбора продолжительности исследований СО и необходимого количества результатов измерений для оценки стабильности СО. Эти рекомендации даны в виде таблицы без пояснения смысла и причин, которые лежат в основе численного значения  $N$ .

В результате исследований, направленных на актуализацию Р 50.2.031-2003, авторами было принято решение математически обосновать основные процедуры эксперимента по изучению стабильности СО. Таким образом, установлено, что

$$S / \Delta_T \leq 2, N > t_{p, N-2}^2 \cdot (1 + 3 \cdot \frac{N-1}{N+1}) \cdot \left( \frac{S}{\Delta_T} \right)^2, \quad (2)$$

Смысл условия для  $N$  состоит в том, что для стабильных СО ( $a=0$ ) нестабильность, обнаруживаемая вследствие влияния случайных погрешностей методики измерений, с вероятностью  $p$  не превысит целевого значения. По сути, выполнение этого условия обеспечивает нахождение доверительного интервала для регрессии (1) внутри полосы  $\pm \Delta_T$ .



**Рис. 1. Графическое представление результатов оценки срока годности СО со следующими параметрами:  $S/\Delta \approx 1$ ;  $N = 21$ ;  $a \rightarrow 0$**

где,  $S$  – случайная составляющая погрешности применяемой методики измерений;

$\Delta_T$  – целевое значение погрешности от нестабильности СО;

$t_{p,N-2}$  – коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности  $p$ .

*Характеристики стабильности СО.* На основе вышеизложенного можно оценить характеристики стабильности СО:

а) определить погрешность от нестабильности на основании целевого срока годности по формуле

$$\hat{\Delta}_T(\tau_T) = |\hat{a}| \cdot \tau_T + t_{p,N-2} \cdot S(\hat{X}(\tau_T)), \quad (3)$$

б) определить срок годности ( $\hat{\tau}_T$ ) на основании целевой погрешности от нестабильности ( $\Delta_T$ ) как положительный корень квадратного уравнения относительно  $\tau_T$

$$\frac{1}{N} + \frac{(\tau_T - \bar{\tau})^2}{\sum_{n=0}^{N-1} (\tau_n - \bar{\tau})^2} = \frac{(\hat{\Delta}_T - |\hat{a}| \cdot \tau_T)^2}{(t_{p,N-2} \cdot S(\epsilon))^2}. \quad (4)$$

Для иллюстрации расчета рассмотрим модифицированный пример из Р 50.2.031–2003. Графически он представлен на рис. 2, где приведены результаты измерений массовой доли сырого жира в течение половины предполагаемого срока годности (24 мес.). На основании этих результатов измерений построена зависимость  $X(\tau) = -2,6923 \cdot 10 - 3 \cdot \tau + 8,1656$  и оценены доверительные границы  $t_{p,N-2} \cdot S(X)(\tau)$  при  $p = 0,95$ .

В табл. 1 приведены исходные данные и результаты расчетов для описанного выше примера. Значения искомых параметров округлены до 6-го знака для возможности валидации расчетов по алгоритмам, предложенным в статье.

Из рис. 2 виден смысл формулы (3) – это точка, в которой перестает выполняться неравенство, т. е. прогнозируемое аттестованное значение выходит за пределы целевой погрешности от нестабильности с учетом доверительных границ линии регрессии по [2]. Этот подход оправдан, когда погрешность/неопределенность от нестабильности вносит значительный вклад в точность аттестованного значения. Тогда целесообразно пожертвовать сроком годности для обеспечения заданной точности.

С другой стороны, в ряде случаев продолжительный срок годности может превалировать над точностью аттестованного значения и погрешность/неопределенность от нестабильности не скажется на потребительских свойствах СО. Тогда оценить вклад в точность аттестованного значения от нестабильности можно по формуле (4).

#### Период исследований стабильности

На основании анализа составляющих погрешности от нестабильности (см. (3) и ранее описанные составляющие) можно выделить 2 основных источника:

1-е слагаемое при  $a \rightarrow 0$  стремится к нулю, а при значимости  $a$  может стать основным источником погрешности от нестабильности, т. к. в этом случае очевидно изменение свойств/состава материала СО во времени;

2-е слагаемое тем меньше, чем больше величина  $N$  и период исследований и чем

меньше величина  $S(\varepsilon)$ , которая характеризует СКО погрешностей регрессии.

Из рис. 1, 2 видно, что доверительный интервал имеет наименьшее значение в середине периода исследований и

увеличивается при прогнозировании срока годности.

В этой связи можно действовать следующим образом.

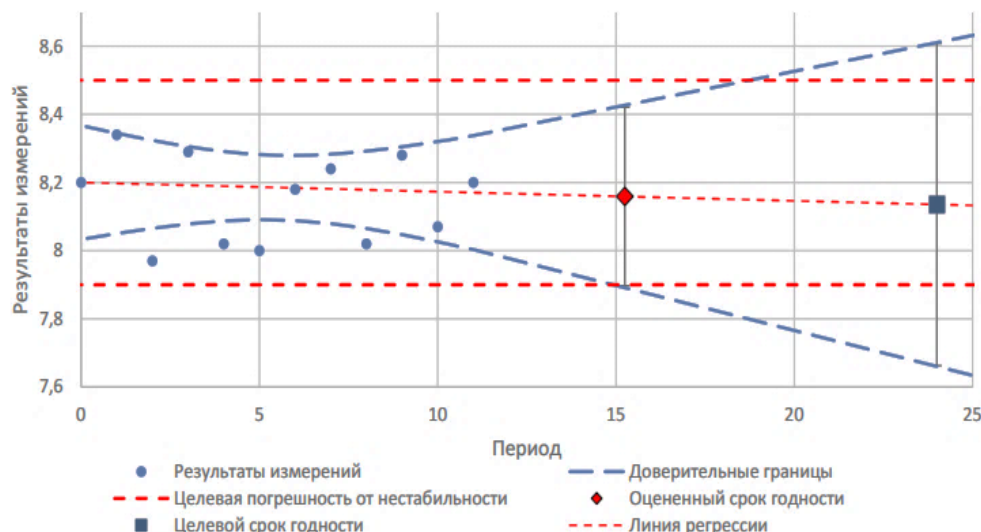


Рис. 2. Пример оценки срока годности и целевой погрешности от нестабильности СО

Выбирают первоначальную продолжительность исследований — не менее половины предполагаемого срока годности, оценивают необходимое число  $N$  и проводят не менее трех измерений  $X$ . С опорой на полученные результаты делают предварительные оценки погрешности от нестабильности на основании целевого срока годности или срока годности на основании целевой погрешности от нестабильности (как описано выше). Измерения повторяют (желательно через равные промежутки времени) до тех пор, пока погрешность от нестабильности или значение срока годности не станут соответствовать установленным требованиям (например, описанным в техническом задании на разработку СО) или до тех пор, когда дальнейшие исследования становятся нецелесообразными (например, обнаруживается нестабильность материала СО, которая не позволит использовать этот материал по целевому назначению).

Примечательно, что при использовании такого подхода становится возможным на ранних этапах исследований скорректировать план эксперимента и оценить характеристики точности от нестабильности СО более корректно.

Другой важной составляющей продолжительности исследований нестабильности является зависимость скорости деградации материала СО от величины внешнего воздействующего фактора. Если такая зависимость имеется, то исследования можно провести в условиях искусственного старения

[3]. Продолжительность времени исследования при ускоренном старении материала СО определяется исходя из предполагаемого срока годности экземпляра СО. Когда фактором нестабильности СО является температура хранения СО, период исследования нестабильности СО при ускоренном старении определяют, согласно правилу Вант-Гоффа, по формуле

$$\tau_v = \tau_r / \gamma^{\frac{T_1 - T_0}{10}}, \quad (5)$$

где  $\tau_v$  — период исследования нестабильности СО при ускоренном старении;

$\tau_r$  — предполагаемый срок годности СО при температуре хранения;

$T_0, T_1$  — температура хранения материала СО и температура хранения СО при ускоренном старении;

$\gamma$  — коэффициент ускорения реакции (принимается равным 2 или оценивается экспериментально).

При использовании ускоренного старения в расчетах значения  $\tau_1, \dots, \tau_{N-1}$  необходимо привести к нормальному используя уравнение:

$$\tau_n = \tau_{v,n} \cdot \gamma^{\frac{T_1 - T_0}{10}}. \quad (6)$$

Исходя из правила Вант-Гоффа для оценки коэффициента  $\gamma$  необходимо определить величины  $\tau_v$  и  $\tau_r$ . Для этого необходимо провести эксперимент при разных температурах хранения СО [4]. Выбирают такую  $T_x$ , чтобы  $T_0 \leq T_x \ll T_1$ . Тогда:

$$\gamma = \left( \frac{\tau_v}{\tau_x} \right)^{10/T_1 - T_x} \quad (7)$$

Следует обратить внимание, что  $T_x$  может быть равен  $T_0$ , а значит, можно совместить классическое и ускоренное исследование стабильности СО для оценки коэффициента ускорения.

По аналогии с описанным выше подходом проводят эксперимент по оцениванию стабильности при  $T_x$  и  $T_1$ . Выбор продолжительности исследований  $\tau_v$  при  $T_1$  производят по формуле (5) при  $\gamma = 2$ . Получают  $N$  результатов измерений при  $T_x$  и  $T_1$  в течение  $\tau_v$ . Рассчитывают соответствующие коэффициенты линейной регрессии  $\hat{a}_x$  и  $\hat{a}_v$ .

Вычисление проводят по формуле:

$$\gamma = \left( \frac{\hat{a}_v}{\hat{a}_x} \right)^{10/T_1 - T_x} \quad (8)$$

Следует обратить внимание на то, что  $\hat{a}_x$  может быть незначим (например, по критерию Стьюдента) по результатам эксперимента. Это может быть вызвано недостаточно высоким значением  $T_x$  или малой продолжительностью исследований. В такой ситуации целесообразно увеличить значение  $T_x$  или  $\tau_v$ .

Известное значение коэффициента ускорения позволяет более корректно определить характеристики стабильности СО и зачастую помогает еще быстрее исследовать стабильность СО при периодическом выпуске, контроле стабильности последующих партий данного СО или других СО, являющихся аналогами. Например, в [5] описано исследование стабильности СО растворов химических элементов, где было установлено значение  $\gamma = 3,2$ , что позволило значительно уменьшить срок исследований стабильности схожих СО, а также разработать экспрессный способ оценки стабильности новых партий СО того же типа.

**Стандартная неопределенность от нестабильности.** В зависимости от свойств построенной зависимости аттестованного значения СО от времени возможны различные варианты преобразования погрешности от нестабильности ( $\Delta I(\tau_i)$ ) в соответствующую стандартную неопределенность. Например, в ISO Guide 35:2017 (п. 8.6, 8.7.4) описан случай, когда наблюдается значимый тренд линейной регрессии, рекомендовано преобразование тренда в стандартную неопределенность и включение, вместе с неопределенностью

ожидаемой деградации, в неопределенность приписанного значения (например, с использованием равномерного распределения, если наблюдается линейный тренд) Математический аппарат для описанных рекомендаций в ISO Guide 35:2017 не приведен, но при этом указано, что «полученная неопределенность для зависящего от времени сертифицированного значения может быть применима только к одной стороне интервала в связи с тем, что деградация имеет тенденцию распространяться только в одном направлении, что приводит к ассиметричным неопределенностям».

Авторы не отрицают возможность применения различных вариантов преобразования погрешности от нестабильности в соответствующую стандартную неопределенность. Конкретные варианты должны быть основаны на принципах, изложенных в Руководстве по выражению неопределенности измерений JCGM 100:2008. Однако в предположении равномерного распределения величины, связанной с угловым коэффициентом регрессии, стандартное отклонение погрешности и стандартная неопределенность от нестабильности СО могут быть вычислены по формуле:

$$S(\tau_r) = u(\tau_r) = \sqrt{\left( \frac{\hat{a} \cdot \tau_r}{\sqrt{3}} \right)^2 + S(\hat{X}(\tau_r))^2} \quad (9)$$

где,  $S(\tau_r)$  – стандартное отклонение погрешности от нестабильности;

$u(\tau_r)$  – стандартная неопределенность от нестабильности.

**Закключение.** Таким образом, в результате проведенных исследований по пересмотру Р 50.2.031–2003 были получены следующие выводы:

гармонизированы подходы с международной практикой, описанной в ISO Guide 35:2017;

устранены технические неточности в алгоритмах и примерах;

приведен конкретный алгоритм действий для оценки характеристик стабильности СО;

даны критерии выбора продолжительности исследований СО и необходимого количества результатов измерений для оценки стабильности СО. Отдельно можно отметить, что описанные алгоритмы можно применять для исследования как долговременной, так и кратковременной стабильности СО.

## 6. Проблемные обзоры

|                                                                                                                                                                                                                                                                                            |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Z.S. Asrorova, Z.Z. Yaxshiyeva.</b> Jizzax akkumulyator zavodidagi rotor shlaki tarkibida temir ionlarini aniqlash.                                                                                                                                                                     | 165 |
| <b>З.З. Яхшиева, Н.К. Мадусманова, З.А. Сманова, Ф.А. Умаров, З.Х. Асророва, Х.Б. Жураев, Г.Б. Карабаева, Р.М. Калонов.</b> Аналитический реагент 2-нитрозо-5-метоксифенол в определении ионов железа                                                                                      | 167 |
| <b>М. Каршиев, В.М. Мелиев, Б.Б. Полатов, С.А. Калауов, М.М. Файзиев.</b> Қишлоқ хўжалиги машина деталларининг ерга ишлов бериш шароити ва ишдан чиқиши сабаблари                                                                                                                          | 169 |
| <b>M.Z.Turonov, T.Umarov, I.O.Hamidov.</b> Qattiq qotishmadan tayyorlangan perosimon parmalar uchun strukturaviy tahlil va qo'llash shartlari                                                                                                                                              | 172 |
| <b>Б.М. Хусанов, Н.Т. Турабов, Й.Ш. Эшмурзаев, Ж.Н. Тоджиев, Ф.М. Наврузов, Б.А. Тулиев, Ж.А. Жумаев.</b> Эффективный метод обнаружения микроколичеств ионов никеля с помощью нового азореагента                                                                                           | 174 |
| <b>М. Каршиев, С.А. Калауов, М.М. Файзиев, Р.Р. Баёзов, Т.М. Нишонов, Х.Б. Махкамов, Ж.Э. Исхаков, К.И. Юнусалиева, Ў.Р. Бойназаров, З.У. Махаммаджонов.</b> Экологические чистые фильтры с высокими эксплуатационными свойствами полученных методом порошковой металлургии                | 178 |
| <b>С.С. Негматов, Н.Х. Талипов, Н.С. Абед, О.Х. Панжиев, М.А. Абдуллаев, В.С. Туляганова.</b> Исследование влияние микрокремнезема на свойства композиционных тампонажных материалов, применяющих в процессе бурения нефтегазовых скважин                                                  | 181 |
| <b>Г.М. Камилова.</b> Композиционные материалы на основе полимерной матрицы                                                                                                                                                                                                                | 184 |
| <b>С.С. Негматов, Т.У. Улмасов, Н.С. Абед, Б.Т. Тожибоев, Ж.Н. Негматов, Н.А. Икрамов, Ш.А. Бозорбоев, Ш.Х. Жовлиев.</b> Исследование структуры композиционных эпоксидных полимерных покрытий и их влияние на внутренние напряжения                                                        | 187 |
| <b>С.С. Негматов, А.Я. Разоков, Р.Х. Солиев, Ж.Н. Негматов, Д.С. Шотмонов, Ш.Х. Жовлиев, Р.Х. Пирматов, Б.Б. Эшмурадов.</b> Исследование влияния органоминеральных наполнителей на важнейшие свойства фурано-эпоксид-сланцевых полимерных покрытий                                         | 189 |
| <b>С.С. Негматов, Д.С. Шотмонов, Р.Х. Солиев, С.У. Султанов, Ж.Н. Негматов, А.Я. Раззаков, Ш.Х. Жавлиев, М.М. Машарипова.</b> Исследование физико-механических свойств покрытий из термореактивных эпоксидных полимерных материалов, применительно к разработке полимерных покрытий из них | 191 |
| <b>Д.С. Шотмонов, С.С. Негматов, Р.Х. Солиев, С.У. Султанов, Ж.Н. Негматов, А.Я. Раззаков, Ш.Х. Жавлиев, М.М. Машарипова.</b> Исследование свойств и разработка антикоррозионных эпоксидных композиционных полимерных покрытий                                                             | 194 |
| <b>С.С. Негматов, Н.С. Абед, М.Э. Икрамова, М.А. Бабаханова, Х.Ю. Рахимов.</b> Маҳаллий ва иккиламчи хомашёлардан полимер композицияси асосидаги янги лок-бўёқ материаллари                                                                                                                | 195 |
| <b>Н.Х. Талипов, А.Д. Ербеков, Г.М. Досанова.</b> Теплоизоляционные композиционные материалы на основе пористого заполнителя и модифицирующих добавок                                                                                                                                      | 197 |
| <b>С.С. Негматов, Т.У. Улмасов, Н.С. Абед, Б.Т. Тожибоев, Ж.Н. Негматов, Н.А. Икрамов, Ш.А. Бозорбоев, Ш.Х. Жовлиев.</b> Кинетика изменения внутренних напряжений при старении эпоксидных полимерных покрытий                                                                              | 199 |
| <b>M.M. Yakubov, T.P. Karimova, O.M. Yoqubov, M.S. Maksudxo'jayeva.</b> Pirometallurgik mis ishlab chiqarishda shlak tarkibidagi misni kamaytirish tadqiqotlari                                                                                                                            | 201 |
| <b>Х.А. Аликулова, М.Э. Икрамова, Н.С. Абед, С.С. Негматов.</b> Исследование стабильности стандартных образцов для определения плотности нефтепродуктов                                                                                                                                    | 203 |
| <b>S.Sh. Tashpulatov, Sh.F. Tursunova.</b> To'qimachilik materiallarida dekorativ bezak elementi sifatida pigmentli gul bosishni loyihalash usullarining tahlili                                                                                                                           | 207 |
| <b>A.S. Xasanov, Sh.M. Munosibov, O.N. Usmankulov.</b> Kaltsiy perrenat birikmasini gips tarkibli cho'kmadan ajratib olishning innovatsion usuli                                                                                                                                           | 210 |
| <b>A.S. Xasanov, Sh.M. Munosibov, O.N. Usmankulov.</b> Ammoniy perrenatini ajratib olishni tadqiq qilish                                                                                                                                                                                   | 213 |
| <b>Т.С. Халимжанов.</b> Исследования прочностных свойств полимерных композитов от продолжительности ультразвуковой обработки                                                                                                                                                               | 215 |
| <b>Т.С. Халимжанов.</b> Исследования влияния модификации органоминеральными наполнителями и ультразвуковой обработкой на антифрикционно-износостойкие свойства КППМ                                                                                                                        | 216 |

## 7. Вести из лабораторий

|                                                                                                                                                                                                                   |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Д.Н. Ходжаева, С.С. Негматов, Н.С. Абед, К.С. Негматова.</b> Методы определения и исследования горючих свойств композиционных древесно-пластиковых плитных материалов с использованием минеральных антипиренов | 219 |
| <b>С.С. Негматов, Н.С. Абед, М.Э. Икрамова, М.А. Бабаханова, Х.Ю. Рахимов.</b> Пойабзал саноатида қўлланиладиган лок-бўёқ материалларининг оптимал таркиби ва хоссалари                                           | 221 |