УДК 615:07

Е.Т. Володарский[1], Л.А. Кошевая[2], М.В. Мороженко[1]

[1]*Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», Киев, Украина*
[2]*Национальный авиационный университет, Киев, Украина*

УМЕНЬШЕНИЕ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ПРОЦЕДУРЫ РАЗВЕДЕНИЯ РАСТВОРОВ ПРИ АНАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Показана возможность уменьшения неопределенности коэффициентов разведения растворов, используемых при химическом анализе, биологических испытаниях, и вносящих вклад в неопределенность конечного результата

Ключевые слова: *коэффициент разведения, схема разведения, погрешность мерных устройств, относительная неопределенность, неопределенность результата измерений*

Введение

При проведении химического анализа часто используется процедура разведения при приготовлении рабочих растворов, титровании и т.п. Известно, что процедура разведения, в частности, схема разведения, влияет на оценку неопределенности конечного результата исследований. [1].

На рис. 1 приведен пример схемы разведения препаратов при проведении аналитических исследований. От выбора типа дозатора на каждом этапе разведения и соотношения объемов смешиваемых жидкостей зависит точность разведения, определяемая точностью коэффициента разведения.

Цель статьи. Выработка рекомендаций по выбору дозаторов на каждом этапе разведения, метрологические характеристики которых с учетом соотношения объемов смешиваемых жидкостей вносят наименьшую неопределенность в коэффициент разведения.

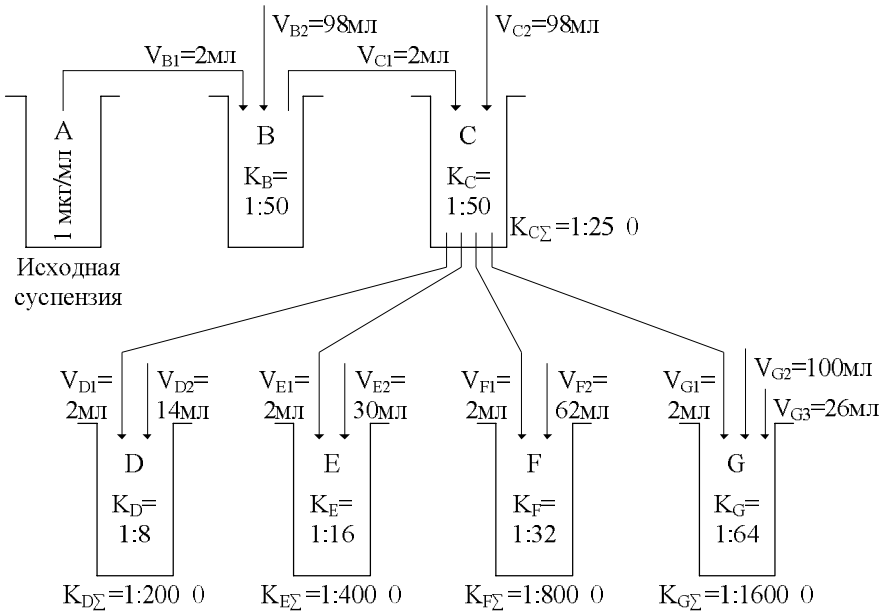

Рис. 1. Последовательно-параллельная схема разведения при проведении аналитических исследований

Постановка проблемы. Как правило, при проведении процедуры разведения препаратов для отбора исходного раствора определенной концентрации используется мерная пипетка или автоматический дозатор, а для необходимого объема «растворителя» применяют мерные цилиндры, представленные дискретным рядом номинальных значений их объемов и классов точности. Отобранные объемы вносятся, например, в колбу, где они смешиваются (рис. 1). Неточность при отборе объемов исходного состава и растворителя приводит к неопределенности коэффициента разведения и, в конечном итоге, к неопределенности результата исследования.

© Е.Т. Володарский, Л.А. Кошевая, М.В. Мороженко

Основная часть

При анализе неопределенности коэффициента разведения

$$k_p = \frac{V_1}{V_1 + V_2}, \qquad (1)$$

где V_1 – объем исходного раствора; V_2 – объем растворителя, будем исходить из паспортных данных на средства измерений, в которых представлена основная погрешность мерного инструмента Δ_1 и Δ_2 с ценой деления шкалы $\Delta_{д1}$ и $\Delta_{д2}$. При этом предполагается, что случайные погрешности дозирования $\overset{\circ}{\Delta}_1$ и $\overset{\circ}{\Delta}_2$ находятся в пределах $\pm\Delta_{д1}/2$ и $\pm\Delta_{д2}/2$ соответственно.

Таким образом, стандартные неопределенности [2] отбираемых объемов составят:

$$u(V_1) = \sqrt{u^2(\Delta_1) + u^2\left(\overset{\circ}{\Delta}_1\right)};$$

$$u(V_2) = \sqrt{u^2(\Delta_2) + u^2\left(\overset{\circ}{\Delta}_2\right)},$$

где $u^2(Д_i) = Д_i/\sqrt{3}$ и $u^2\left(\overset{\circ}{\Delta}\right) = \Delta_{дi}/2\sqrt{3}$, $i = \overline{1,2}$.

Суммарная стандартная неопределенность коэффициента разведения представляется выражением:

$$u_c(k_p) = \sqrt{\frac{V_2^2}{(V_1+V_2)^4}u^2(V_1) + \frac{V_1^2}{(V_1+V_2)^4}u^2(V_2)}. \qquad (2)$$

Как видно из выражения (2) при выбранном мерном инструменте неопределенность коэффициента разведения k_p зависит от соотношения вносимых объемов. Применение другого типа мерного инструмента приводит к изменению суммарной неопределенности.

Преобразуем выражение (2), умножив и разделив первое слагаемое на V_1^2, а второе – на V_2^2. В результате получим:

$$u_c(k_p) = B\sqrt{\frac{u^2(V_1)}{V_1^2} + \frac{u^2(V_2)}{V_2^2}}, \qquad (3)$$

где $B = \frac{V_1 V_2}{(V_1+V_2)^2}$ – является некоторой константой для данного коэффициента разведения.

Как следует из выражения (3) суммарная стандартная неопределенность коэффициента разведения $u_c(k_p)$ зависит не от абсолютного значения стандартных неопределенностей, вносимых мерным инструментом, а от соотношения $\frac{u(V_1)}{V_1}$ и $\frac{u(V_2)}{V_2}$, которое и подлежит дальнейшему анализу.

1. Анализ условия

$$\frac{u(V_1)}{V_1} = \frac{u(V_2)}{V_2}. \qquad (4)$$

Рассмотрим, как будет изменяться $u_c(k_p)$ при изменениях абсолютных значений $u(V_1)$ и $u(V_2)$. При этом следует помнить, что константа B включает в себя значения V_1 и V_2 и при выполнении условия (4) должно соблюдаться соотношение

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{u(V_2)}{u(V_1)},$$

На рис.2. представлено изменение $u_c(k_p)$ от $u(V_1)$ и $u(V_2)$ при выполнении условия (4). Здесь изменение $u(V_1)$ откладывается по оси X, а изменение $u(V_2)$ – по оси Y. Изменение $u_c(k_p)$ представлено в виде поверхности, различные сегменты которой соответствуют одному и тому же значению $u_c(k_p)$ при различных сочетаниях $u(V_1)$ и $u(V_2)$ при выполнении условия (4). Точки 1 и 2 отвечают значению $u_c(k_p)$ при соответственном уменьшении $u(V_1)$ и $u(V_2)$ на 40%. Эти точки расположены в одном и том же сегменте поверхности $u_c(k_p)$, что и следовало ожидать в соответствии с (3). Точка 3 отображает уменьшение и $u(V_1)$, и $u(V_2)$ на 20%. Она находится в сегменте $u_c(k_p)$, расположенном ниже такого же значения в точках 1 и 2, т.е. значение $u_c(k_p)$ в этом случае будет меньше.

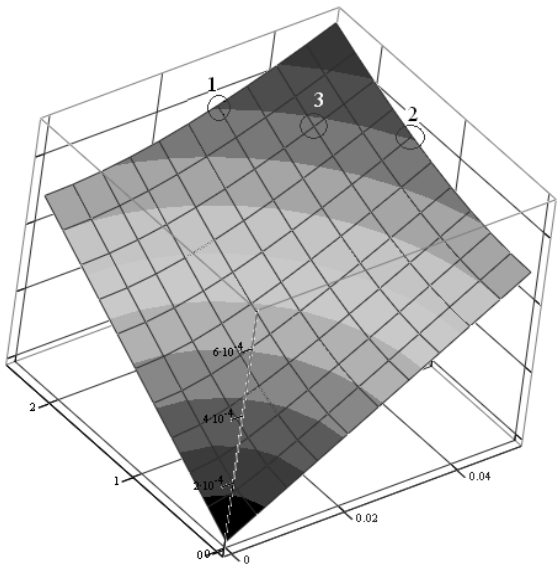

Рис. 2. График зависимости $u_c(k_p)$ от $u(V_1)$ и $u(V_2)$ при условии (4).

2. Анализ условия

$$\frac{u(V_1)}{V_1} > \frac{u(V_2)}{V_2}. \qquad (5)$$

На рис.3 рассмотрен случай, когда $\frac{u(V_1)}{V_1} = 2\frac{u(V_2)}{V_2}$. Из рисунка следует, что уменьшение $u(V_1)$ по оси X приблизительно на 10% приводит практически к такому же изменению $u_c(k_p)$, т.е. переходу в другой сегмент поверхности отклика. В то время как при уменьшении переменной по оси Y $u(V_2)$ на те же 10%, значение $u_c(k_p)$ остается в том же сегменте поверхности отклика.

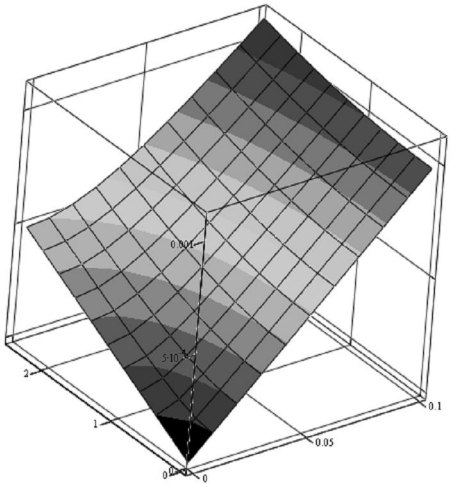

Рис. 3. График зависимости $u_c(k_p)$ от $u(V_1)$ и $u(V_2)$ при условии (5)

Таким образом, можно прийти к выводу, что при условии (5) для уменьшения суммарной стандартной неопределенности $u_c(k_p)$ необходимо уменьшать $u(V_1)$.

3. Анализ условия

$$\frac{u(V_2)}{V_2} > \frac{u(V_1)}{V_1}. \qquad (6)$$

Исследования, проведенные для условия (6), результаты которых представлены на рис. 4, показали, что для такого случая необходимо уменьшать $u(V_2)$, что подтверждается выражением (3).

Уменьшение неопределенностей $u(V_1)$ и $u(V_2)$ возможно путем выбора соответствующих по точности измерительных устройств.

Если необходимый вносимый объем растворителя V_2 превышает номинальное значение мерного цилиндра, то можно решить задачу отбора заданного объема, например, для сосуда G (рис. 1), двумя путями:

– произвести дважды отбор мерным цилиндром меньшего объема (100 мл);

– перейти к мерному цилиндру с большим номинальным объемом (250 мл).

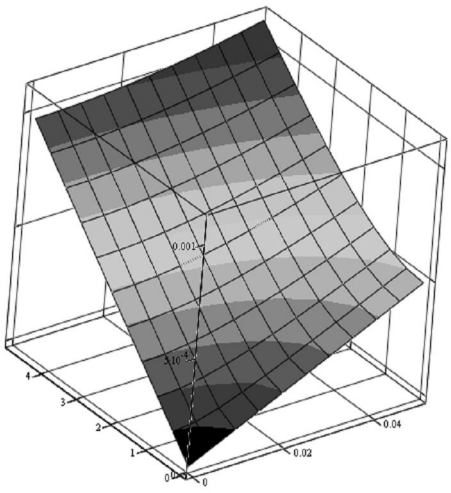

Рис. 4. График зависимости $u_c(k_p)$ от $u(V_1)$ и $u(V_2)$ при условии (6)

На рис. 1 представлен случай, когда в сосуд G вносится необходимый объем мерным цилиндром меньшего объема.

Коэффициент разведения в этом случае запишется как

$$k_{Gsm} = \frac{V_{G1}}{V_{G1} + V_{G2} + V_{G3}}$$

и квадрат его стандартной суммарной неопределенности составит:

$$u_c^2(k_{Gsm}) = \left(\frac{\partial k_G}{\partial G_1}\right)^2 u^2(V_{G1}) + \left(\frac{\partial k_G}{\partial G_2}\right)^2 u^2(V_{G2}) + \left(\frac{\partial k_G}{\partial G_3}\right)^2 u^2(V_{G3}) + 2\frac{\partial k_G}{\partial G_2}\cdot\frac{\partial k_G}{\partial G_3} u(V_{G2}, V_{G3}). \qquad (7)$$

В выражении (7) последнее слагаемое учитывает корреляцию между дозами V_{G2}, V_{G3}, отбираемыми одним и тем же мерным цилиндром:

$$u(V_{G2}, V_{G3}) = u(V_{G2})u(V_{G3})r(V_{G2}, V_{G3}) = \left[u(\Delta_ц) + u\left(\overset{\circ}{\Delta}_{ц1}\right)\right]\left[u(\Delta_ц) + u\left(\overset{\circ}{\Delta}_{ц2}\right)\right] = u^2(\Delta_ц),$$

где $\Delta_ц$ – систематическая погрешность мерного цилиндра; $\Delta_{цi}$, $i = \overline{1,2}$ – реализации случайной погрешности при отборе дозатором объемов V_{G2}, V_{G3}.

Подставив составляющие погрешности малого мерного цилиндра и определив коэффициенты

влияния, получим для малого (small) мерного цилиндра:

$$u_c\left(k_{Gsm}\right)=\frac{V_{G1}}{\left(V_{G1}+V_{G2}+V_{G3}\right)^2}\times$$
$$\times\sqrt{\left(\frac{V_{G2}+V_{G3}}{V_{G1}}\right)^2\left[u^2\left(\Delta_1\right)+u^2\left(\overset{\circ}{\Delta}_1\right)\right]+ \atop +4u^2\left(\Delta_{sm}\right)+2u^2\left(\overset{\circ}{\Delta}_{sm}\right)}, \quad (8)$$

где Δ_1 и $\overset{\circ}{\Delta}_1$ – систематическая и случайная составляющие погрешности мерной пипетки (дозатора), которой вносится объем V_{G2} исходного раствора; Δ_{sm} и $\overset{\circ}{\Delta}_{sm}$ – систематическая и случайная составляющие малого мерного цилиндра.

Если же берется мерный цилиндр большего объема (big), то коэффициент разведения при однократном внесении требуемого объема

$$V_{G4}=V_{G2}+V_{G3}$$

составит:

$$k_{Gbg}=\frac{V_{G1}}{V_{G1}+V_{G4}},$$

и суммарная стандартная неопределенность его значения будет составлять:

$$u_c\left(k_{Gbg}\right)=\frac{1}{\left(V_{G1}+V_{G4}\right)^2}\times$$
$$\times\sqrt{V_{G4}{}^2\left[u^2\left(\Delta_1\right)+u^2\left(\overset{\circ}{\Delta}_1\right)\right]+V_{G1}^2\left[u^2\left(\Delta_{bg}\right)+u^2\left(\overset{\circ}{\Delta}_{bg}\right)\right]}, \quad (9)$$

где Δ_{bg} и $\overset{\circ}{\Delta}_{bg}$ – систематическая и случайная составляющие большого мерного цилиндра.

Сопоставив выражения (8) и (9) после некоторых преобразований, получим, что при выполнении соотношения

$$2\left[\frac{u^2\left(\Delta_{sm}\right)}{u^2\left(sm\right)}+1\right]>\frac{u^2\left(bg\right)}{u^2\left(sm\right)},$$

целесообразно использовать больший цилиндр и проводить однократный отбор необходимого объема растворителя.

Выводы

Для уменьшения неопределенности коэффициента разведения необходимо исходить из относительной, а не абсолютной стандартной неопределенности измерительных устройств, при помощи которых отбираются необходимые объемы исходного раствора и растворителя. При этом следует выбирать объем мерного цилиндра исходя из необходимого объема отбираемого растворителя и соотношения между неопределенностью, которую вносит систематическая погрешность меньшего цилиндра и суммарными неопределенностями обоих мерных цилиндров.

Список литературы

1. Володарский Е.Т. Особенности оценивания неопределенности результатов биологических испытаний / Е.Т. Володарский Л.А. Кошевая // Системи обробки ін.-формації: зб. наук. пр. – Х.: ХУПС, 2010. – Вип. 4(85). – С. 142-144.

2. Руководство по выражению неопределенности измерения: пер. с англ. / Под. ред. В.А. Слаева. – СПб.: ГП ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 1999. – 126 с.

Поступила в редколлегию 9.12.2010

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

ЗМЕНШЕННЯ НЕВИЗНАЧЕНОСТІ ПРОЦЕДУРИ РОЗВЕДЕННЯ РОЗЧИНІВ ПРИ АНАЛІТИЧНИХ ДОСЛІДЖЕННЯХ

Є.Т. Володарський, Л.О. Кошева, М.В. Мороженко

Показано можливість зменшення невизначеності коефіцієнтів розведення розчинів, що використовуються при хімічному аналізі, біологічних випробуваннях та вносяться у невизначеність кінцевого результату.

Ключові слова: *коефіцієнт розведення, схема розведення, похибка вимірювальних пристроїв, відносна невизначеність, невизначеність результату вимірювань.*

REDUCING UNCERTAINTY OF BREEDING SOLUTIONS PROCEDURES WITH ANALYTICAL RESEARCH

E.T. Volodarskiy, L.A. Koshevaya, M.V. Morocshenko

The possibility of reducing the uncertainty of the dilution factor solutions used by chemical analysis, biological tests, and contributed to the uncertainty of the final result is shown.

Keywords: *dilution factor, dilution scheme, error of the measuring devices, the relative uncertainty, the uncertainty of measurement result.*