

Разработка комплекта стандартных образцов открытой пористости горных пород

Егор Павлович Собина¹, Илья Петрович Аронов²✉

^{1, 2} Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева», Екатеринбург, Россия

¹251@uniim.ru, ²AronovIP@uniim.ru✉

Аннотация. Разработан набор стандартных образцов открытой пористости горных пород (имитаторов) (набор ОПГП СО УНИИМ) ГСО 11116-2018/ГСО 11119-2018 в виде керамических цилиндров на основе оксида алюминия. Аттестованные значения открытой пористости определены методом газовой пикнометрии. Стандартные образцы предназначены для аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений открытой пористости при петрофизических исследованиях керна и шлама в лабораторных условиях. Стандартные образцы можно применять для калибровки, поверки средств измерений открытой пористости горных пород, испытаний средств измерений и стандартных образцов в целях утверждения типа, а также для метрологического контроля различных видов при соответствии метрологических характеристик стандартных образцов установленным требованиям. Представлен полный бюджет неопределённости аттестованного значения стандартного образца с учётом изменений температуры окружающего воздуха при использовании в испытательных и калибровочных лабораториях.

Ключевые слова: открытая пористость, стандартный образец, пикнометр газовый, горные породы

Для цитирования: Собина Е. П., Аронов И. П. Разработка комплекта стандартных образцов открытой пористости горных пород // Измерительная техника. 2021. № 3. С. 58–66. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2021-3-58-66>

Development of certified reference materials set for opened porosity of solid substances and materials

Egor P. Sobina¹, Ilya P. Aronov²✉

^{1, 2} UNIIM – Affiliated branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology, Yekaterinburg, Russia

¹251@uniim.ru, ²AronovIP@uniim.ru✉

Abstract. The article deals with data of research for development of certified reference materials set for opened porosity of solid substances and materials (imitators) (OPGP SO UNIIM set) GSO 11116-2018/GSO 11119-2018. The certified values of open porosity are determined using a gas pycnometer. Certified reference materials are intended for certification of measurement techniques and control of the accuracy of open porosity measurement results for petrophysical studies of core. Certified reference materials can be used for calibration, verification of open porosity measurements of rock and for testing of measuring instruments. A complete budget of the CRM uncertainty is presented, taking into account changes in ambient temperature when it used in testing and calibration laboratories.

Keywords: opened porosity, reference material, gas pycnometer, solid substances

Введение. Широкое распространение автоматизированных средств измерений (СИ) в науке, технике, на производстве, а также их использование при обеспечении качества контроля горных пород должно сопровождаться развитием методов и средств метрологического обеспечения [1]. Важной характеристикой горных пород является открытая пористость. В настоящее время для измерений открытой пористости всё чаще используют приборы, принцип работы которых основан на законе Бойля-Мариотта с применением инертных газов (как правило, азота или гелия) [2, 3]. Калибруют и (или) поверяют такие приборы с помощью стандартных образцов (СО) (имитаторов)

ГСО 10583-2015 в виде полых цилиндров из нержавеющей стали [4]. Данные СО нельзя использовать для контроля точности установок, реализующих метод жидкостенасыщения [5], и точности методик измерений открытой пористости горных пород.

В Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений (далее – ФИФ) внесены следующие СО открытой пористости и газопроницаемости горных пород: ГСО 8956-2008 – имитаторы; ГСО 10913-2017/ГСО 10915-2017 – набор ОПГП СО ГЕОЛОГИКА.

ГСО 8956-2008 представляет собой сборную конструкцию в форме полого цилиндра из твёрдого сплава, производится

за рубежом, является дорогостоящим и наиболее востребован для СИ газопроницаемости. ГСО 10913-2017/ГСО 10915-2017 – СО из песчаника Огайо и теоретически могут быть использованы для определения открытой пористости методом жидкостенасыщения по ГОСТ 26450.1-85 «Породы горные. Метод определения коэффициента открытой пористости жидкостенасыщением». Однако интервал значений открытой пористости указанных СО достаточно узкий (19,5–23,4 %), и его недостаточно для метрологического обеспечения существующих СИ открытой пористости.

Цель настоящей работы – создание СО из материала, имитирующего структуру керна [6, 7], при этом открытая пористость СО должна варьироваться в достаточно широком интервале 3–50 %.

Оборудование и материалы. Для характеристики СО использована эталонная установка из состава Государственного первичного эталона единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твёрдых веществ и материалов ГЭТ 210-2019, реализующая метод гелиевой пикнометрии при атмосферных условиях [8]. В состав установки входит следующее оборудование:

весы электронные GX-1000 (A&D Company Ltd., Япония), I (специальный) класс точности по ГОСТ OIML R 76-1-2011 «ГСИ. Весы неавтоматического действия. Ч. 1. Метрологические и технические требования. Испытания (с Поправкой)», ФИФ № 20325-06, наименьший предел взвешивания 0,1 г, наибольший предел взвешивания 1100 г, дискретность показаний массы 0,001 г, пределы допускаемой погрешности измерений в диапазонах 0,1–500 г и 500–1100 г – соответственно $\pm 0,01$ и $\pm 0,02$ г;

пикнометр газовый Pycnomatic ATC (Thermo Fisher Scientific, Италия), ФИФ № 64386-16, диапазон измерений объема 3–100 см³, пределы допускаемой относительной погрешности измерений $\pm 0,5$ %;

микрометр цифровой 293-241-30 (Mitutoyo Corporation, Япония), ФИФ № 30740-12, диапазон измерений длины 25–50 мм, пределы допускаемой погрешности измерений ± 2 мкм;

секундомер механический СОСпр-26-2-010 (ОАО «Златоустовский часовой завод», Россия), ФИФ № 11519-11, диапазон измерений времени 0–3600 с, пределы допускаемой погрешности измерений в диапазонах 0–600 и 600–3600 с – соответственно $\pm 0,6$ и $\pm 1,8$ с;

шкаф сушильный Thermocenter TC40 (SalvisLab, Швейцария), диапазон поддержания температур 50–200 °С, отклонение температуры от заданной не более $\pm 0,5$ °С;

термогигрометр электронный «CENTER» 313 (CENTER Technology Corp., Тайвань), ФИФ № 22129 09, диапазон измерений температуры 10–35 °С и пределы допускаемой погрешности измерений $\pm 0,7$ °С, диапазон измерений относительной влажности 10–90 % с пределами допускаемой погрешности измерений $\pm 2,5$ %;

СО открытой пористости твёрдых веществ, материалов (имитаторы) утверждённого типа ГСО 10583-2015 (комплект ОПТВ СО УНИИМ), диапазон аттестованных значений открытой пористости 5–50 %, границы абсолютной погрешности

аттестованных значений $\pm 0,05$ % при $P=0,95$ (расширенная неопределённость аттестованного значения 0,05 % при $k=2$);

эксикатор (исполнение 2) по ГОСТ 25336 «Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры»;

гелий газообразный высокой чистоты (сжатый), марка А по ТУ 0271-001-37924839-2014.

Дополнительно для исследований исходного материала СО использовали термоанализатор синхронный Netzsch STA 449 (NETZSCH, Германия) с квадрупольным масс-спектрометром Netzsch QMS 403C (NETZSCH, Германия), ФИФ № 54911-13, а также микроскоп электронный растровый AURIGA (Carl Zeiss NTS, Германия) с приставкой, реализующий энергодисперсионный метод анализа.

Кандидаты в СО открытой пористости (далее – образцы) имели вид цилиндров диаметром и высотой около 30 мм. Материал СО – формованный спечённый огнеупор на основе оксида алюминия массовой долей Al_2O_3 не менее 85 % (ООО «ЭкогеосПром», Россия). Поверхность данного материала достаточно шероховатая, как можно наблюдать на микрофотографии (рис. 1), полученной с помощью электронного растрового микроскопа AURIGA.

Методика измерений. Метод измерений открытой пористости горных пород с помощью газового пикнометра основан на изменении давления газа в измерительной камере пикнометра в результате расширения газа и его вытеснения из вспомогательной камеры в измерительную камеру с исследуемым образцом [9]. В ходе эксперимента снимали показания встроенного в пикнометр датчика давления до и после открытия клапана в измерительную камеру с исследуемым образцом. Измерительная камера пикнометра оснащена термостатом, измерения проводили в термостатированных условиях при температурах 15, 20, 25 и 30 °С.

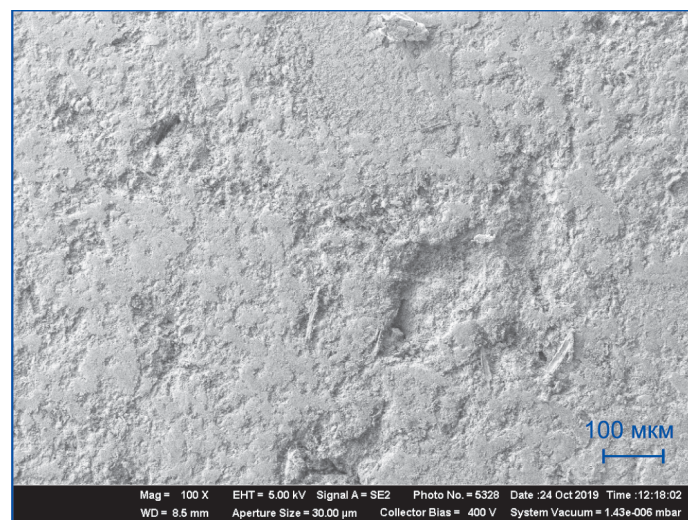


Рис. 1. Характерная микрофотография материала-кандидата в СО № 4, полученная с помощью электронного микроскопа AURIGA

Fig. 1. Micrograph of reference material no. 4 obtained with an AURIGA electron microscope

Перед измерениями цилиндрический образец высушивали в течение 2 ч при температуре 150 °С в сушильном шкафу. Затем образец помещали в эксикатор и охлаждали при комнатной температуре в течение 60 мин.

Для измерения объёма твёрдой фазы образец помещали в измерительную камеру (кювету) пикнометра номинальным объёмом 20 или 40 см³ и термостатировали в ней на протяжении 1 ч. После этого вводили в управляющую программу пикнометра Русноматус АТС параметры анализа (время продувки потоком гелия 60 с, количество циклов очистки 10, время установления давления 20 с, среднее квадратическое отклонение (СКО) не более 0,1 %, число измерений 10) и начинали измерение.

После измерения объёма твёрдой фазы измеряли геометрические параметры образца. Для этого термостатированный образец извлекали из измерительной камеры пикнометра и в максимально короткое время (не более 5 мин) микрометром измеряли его длину и диаметр. Длину l_i и диаметр d_i образца измеряли соответственно в десяти и двадцати равноотстоящих друг от друга точках (рис. 2).

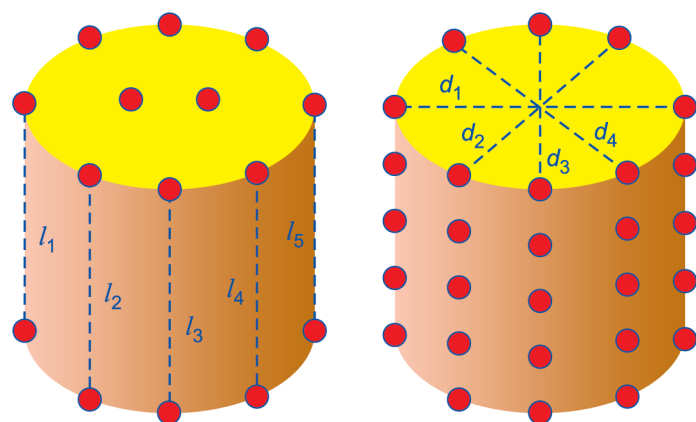


Рис. 2. Схематический вид СО с отображением точек измерений его длины l_i и диаметра d_i

Fig. 2. Schematic view of reference materials with the display of points at which the length l_i and diameter d_i of the sample were measured

Таблица 1

Характерные содержания (массовые доли, %) элементов в исследуемых образцах

Элемент	Номера исследованных экземпляров СО					
	2	3	4	5	6	7
O	49,36	52,75	56,44	57,44	35,64	58,60
Al	41,91	39,15	36,66	36,19	2,19	31,08
Si	4,82	7,42	6,02	5,28	1,04	10,32
Fe	–	–	0,88	1,09	0,76	–
Ti	–	–	–	–	60,38	–
Na	0,60	–	–	–	–	–
Cl	0,32	–	–	–	–	–
K	–	0,28	–	–	–	–

Открытую пористость A вычисляли по формуле

$$A = (1 - \bar{V}/V_{06}) \cdot 100; \quad (1)$$

$$\bar{V} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N V_i;$$

$$V_0 = \pi \bar{l} \bar{d}^2 / 4,$$

где $\bar{V}$ – среднее значение объёма твёрдой фазы; V_{06} – объём образца; N – количество измерений; V_i – i -й результат измерений объёма твёрдой фазы; $\bar{l}$, $\bar{d}$ – средние значения длины и диаметра, которые рассчитывают аналогично формуле (1).

На результаты измерений открытой пористости влияют основные методические факторы: режим сушки образца перед измерениями, связанный с возможной остаточной влажностью и с тем, что часть открытых пор может быть занята молекулами воды; изменение начальной температуры образца, обусловленное варьированием в достаточно широких пределах температуры окружающей среды в лаборатории. При изменении температуры образца эквивалентно увеличиваются размеры как тела, так и пор внутри него, в результате пористость образца остаётся неизменной. При этом для корунда характерен низкий температурный коэффициент линейного расширения, поэтому влияние данного параметра должно быть несущественно. Однако в состав выбранных авторами настоящей статьи корундовых образцов входит не только оксид алюминия, но и другие материалы – связующие компоненты, которые могут быть неоднородны по объёму цилиндра. Это может приводить к неполной компенсации влияния изменений температуры на результат измерений открытой пористости. Данный вопрос требует экспериментальных исследований (табл. 1).

Истинное значение A с учётом всех источников неопределённости для данного СО можно представить в виде

$$A = \left(1 - \frac{4\bar{V}}{\pi \bar{l} \bar{d}^2} \right) \cdot 100 + \delta A_x + \delta A_{нд} + \delta A_{нс}, \quad (2)$$

где δA_x , $\delta A_{нд}$, $\delta A_{нс}$ – погрешности аттестованного значения СО, обусловленные соответственно характеризацией, неоднородностью и нестабильностью СО (в расчётах математическое ожидание принимается равным нулю, а в общий бюджет неопределённости аттестованного значения СО добавляется соответствующая стандартная неопределённость, связанная с характеризацией, неоднородностью и нестабильностью).

С учётом уравнения (2) аттестованное значение СО вычисляли как

$$A = \left(1 - \frac{4\bar{V}}{\pi \bar{l} \bar{d}^2} \right) \cdot 100.$$

Оценивание стандартной неопределённости, обусловленной характеризацией СО. Оценивание проводили

в соответствии с ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008 «Неопределённость измерения. Ч. 3. Руководство по выражению неопределённости измерения». Модель источников неопределённости аттестованного значения СО $\delta A_{\text{хар}}$ формируется из следующих вкладов:

$$\delta A_{\text{хар}} = \delta A_{\text{п}} + \delta A_{\text{ин}} + \delta A_{\text{Т}} + \delta A_{\text{В}},$$

где $\delta A_{\text{п}}$ – погрешность аттестованного значения СО, зависящая от повторяемости измерений открытой пористости (оценивается как стандартная неопределённость измерений по типу А); $\delta A_{\text{ин}}$ – погрешность аттестованного значения СО, связанная с инструментальными погрешностями измерений открытой пористости (оценивается как стандартная неопределённость измерений по типу В исходя из сертификатов калибровки применяемых средств измерений); $\delta A_{\text{Т}}$, $\delta A_{\text{В}}$ – погрешности аттестованного значения СО, обусловленные изменениями температуры и остаточной влажностью СО соответственно.

Стандартную неопределённость типа А результата измерения открытой пористости рассчитывали по формуле

$$u_A(A) = \sqrt{[c_l u_A(l)]^2 + [c_d u_A(d)]^2 + [c_V u_A(V)]^2}, \quad (3)$$

где c_l , c_d , c_V – коэффициенты чувствительности; $u_A(l)$, $u_A(d)$, $u_A(V)$ – стандартные неопределённости типа А результатов измерений длины l и диаметра d образца, а также объема V твёрдой фазы образца.

Стандартную неопределённость типа А результата измерения длины вычисляли как

$$u_A(l) = \sqrt{\frac{1}{N(N-1)} \sum (l_i - \bar{l})^2},$$

где N – количество измерений; l_i – i -й результат измерений длины образца; $\bar{l}$ – среднее значение измеренной длины образца.

Коэффициенты чувствительности находили по формулам

$$c_l = \frac{\partial A}{\partial l} = \frac{4\bar{V}}{\pi d^2 \bar{l}^2} \cdot 100;$$

$$c_d = \frac{\partial A}{\partial d} = \frac{8\bar{V}}{\pi d^2 \bar{l}^2} \cdot 100;$$

$$c_V = \frac{\partial A}{\partial V} = -\frac{4}{\pi d^2 \bar{l}} \cdot 100.$$

Стандартную неопределённость типа В результата измерения открытой пористости A рассчитывали аналогично формуле (3), где вместо стандартных неопределённостей типа А для входных величин использовали соответствующие значения стандартных неопределённостей типа В, равные стандартным неопределённостям из сертификатов калибровки используемых средств измерений, а также учитывали

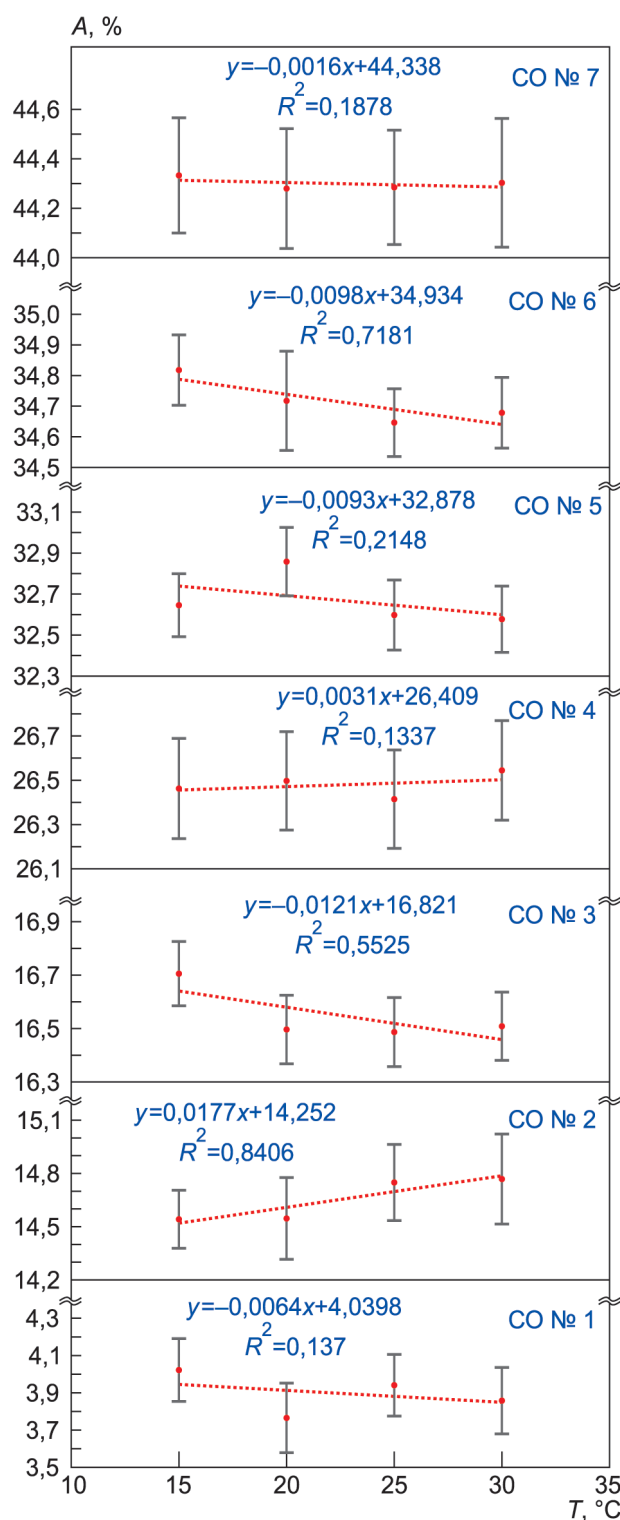


Рис. 3. Температурные зависимости результатов измерений открытой пористости СО с соответствующей расширенной неопределённостью для различных экземпляров СО

Fig. 3. Dependence of the results of measurements of the opened porosity of reference materials on temperature with corresponding expanded uncertainty

Таблица 2

Результаты измерений характеристик пористости СО, полученные разными методами анализа

Номер СО	ГА	РП					ГП
	S, м ² /г	D _{пр} , нм	V _п , мм ³ /г	S, м ² /г	D _{м.д} , нм	A, %	A, %
2	0,1811	207; 1276	45,66	0,406	1102	13,52	14,75
3	0,2007	185; 345	56,98	0,374	1203	16,56	16,49
4	0,1990	321; 330; 4044	99,59	0,322	1992	26,95	26,41
5	0,1868	271; 1202	143,68	0,51	4117	34,17	32,60
6	0,0192	—	—	—	—	—	34,44
7	0,0849	7363	217,8	0,107	8252	43,88	44,29

стандартные неопределённости $u_T(A)$, $u_W(A)$ аттестованного значения СО, обусловленные отклонением температуры СО от 20 °С и остаточной влажностью соответственно:

$$u_B(A) = \sqrt{[c_I u_B(I)]^2 + [c_d u_B(d)]^2 + [c_V u_B(V)]^2 + u_W^2(A) + u_T^2(A)}.$$

Стандартную неопределённость аттестованного значения СО, определяемую отклонениями температуры СО, оценивали по результатам экспериментальных исследований СО при различных температурах (рис. 3).

Обработку этих результатов проводили методом наименьших квадратов для нахождения неопределённых коэффициентов b_0 , b_1 линейных зависимостей вида

$$A = b_0 + b_1 T,$$

где T – температура СО в градусах Цельсия.

Для оценки отрезка b_0 , отсекаемого по оси координат, и коэффициента наклона b_1 соответственно использовали выражения

$$b_0 = \bar{A} - b_1 \bar{T};$$

$$b_1 = \frac{\sum_{j=1}^m (T_j - \bar{T})(A_j - \bar{A})}{\sum_{j=1}^m (T_j - \bar{T})^2}.$$

Стандартную неопределённость определения коэффициента наклона b_1 вычисляли как

$$u(b_1) = s / \sqrt{\sum_{j=1}^m (T_j - \bar{T})^2},$$

где

$$s = \sum_{j=1}^m (A_j - b_0 - b_1 T_j)^2 / (m - 2);$$

m – число точек, при которых исследовано влияние температуры образца на результаты измерений пористости.

Рассчитывали t -критерий Стьюдента для определения статистической значимости коэффициента наклона:

$$t = b_1 / u(b_1).$$

Согласно графическому анализу результатов измерений открытой пористости эти результаты либо постоянны, либо (для части образцов) прямо или обратно зависят от температуры образца. С учётом расширенной неопределённости результаты измерений для всех СО при различных температурах согласуются между собой, расчётные значения t -критерия для всех образцов менее $t_{\text{табл}}(n-2; P=0,95)=4,30$. Так как коэффициенты наклона незначимы, то стандартную неопределённость аттестованного значения СО рассчитывали по формуле

$$u_T(A) = u \Delta T(b_1),$$

где $\Delta T = 5^\circ \text{C}$ – допускаемое отклонение температуры от 20 °С, при которой определяли аттестованное значение СО.

Далее оценивали стандартную неопределённость аттестованного значения СО, обусловленную изменениями остаточной влажности. После высушивания образец хранится в эксикаторе, однако перед измерениями остаточная влажность может увеличиваться за счёт сорбции паров воды из окружающего воздуха. При этом процесс поглощения паров воды из атмосферы будет значительным, если в материале СО имеются микро- и (или) мезопоры (преобладающие диаметры пор $D_{\text{пр}}$ соответственно менее 2 нм и 2–50 нм). Для оценки размера пор образцы были исследованы методами ртутной порометрии (РП) и газоадсорбционным (ГА) на эталонных установках из состава ГЭТ 210-2019 (табл. 2, где S , V_p – удельная поверхность и удельный объём пор соответственно). Полученные этими методами результаты значимо расходятся с результатами измерений удельной поверхности, что косвенно свидетельствует о том, что поры имеют нецилиндрическую форму. Методом ртутной порометрии показано, что для данных образцов характерно многомодальное распределение пор по размерам, т. е. образцы получены спеканием оксида алюминия различных фракций, при этом экспериментально подтверждено, что все образцы являются макропористыми (медиана диаметров пор $D_{\text{м.д}} = 1102–8252$ нм). Отсутствие микро- и мезопор подтверждено результатами газоадсорбционного метода: для данных образцов характерны изотермы II типа по классификации IUPAC, свойственные непористым либо макропористым веществам. Значения открытой пористости, полученные методами ртутной [10] и гелиевой пикнометрии (ГП, см. табл. 2), согласуются между собой, поскольку образцы содержат только макропоры и ртуть, как и гелий, полностью их заполняет. Экспериментально установили, что для данных образцов наблюдается нелинейная монотонная прямая зависимость открытой пористости от медианы диаметров пор. Присутствие в СО только макропор позволяет утверждать, что данные материалы являются

негигроскопичными и не будут поглощать существенное количество влаги из атмосферы.

Перед сушкой образцов её параметры уточняли с помощью прибора синхронного термического анализа Netzsch STA 449 с квадрупольным масс-спектрометром Netzsch QMS 403C. Установили, что указанные в табл. 2 образцы сорбируют только воду, поскольку при измерениях выделяются только пары воды, что подтверждается показаниями масс-спектрометра (рис. 4, *кривая MC*) только для ионов с массовыми числами 16, 17, 18. Образец выходит на постоянную массу уже при температуре 150 °C (см. рис. 4, *кривая ТГ*). Именно при температуре 150 °C высушивали в сушильном шкафу образцы перед измерениями. Результаты измерений массы образцов до сушки в сушильном шкафу m_0 , после высушивания в течение 2 ч при температуре 150 °C (время охлаждения в эксикаторе 60 мин) m_1 и после досушивания в течение 1 ч при температуре 150 °C m_2 , а также значения влажности W представлены в табл. 3.

Максимальная влажность составляет 0,005 % для материала СО, которые хранились в лабораторных условиях даже без эксикатора. После их высушивания и хранения в эксикаторе перед измерениями предполагали возможность сорбции влаги не более 0,005 %. В связи с этим стандартную неопределённость аттестованного значения СО, обусловленную изменениями остаточной влажности, в предположении о равномерном распределении остаточной влажности 0...0,005 % вычисляли по формуле

$$u_W(A) = W / (2\sqrt{3}).$$

Оценивание стандартных неопределённостей измерений, связанных с неоднородностью и нестабильностью СО. Исследование однородности не проводили, поскольку для каждого экземпляра СО устанавливали индивидуальное значение открытой пористости. В связи с этим неопределённость, обусловленная неоднородностью, отсутствует.

Характеристики стабильности материала СО исследовали методом ускоренного старения в сочетании с классическим методом. СО предварительно выдерживали при повышенной температуре, имитирующей более длительные сроки хранения, которые рассчитывали на основе уравнения Вант-Гоффа:

$$\tau = T_{c.r} / 2^{0,1(t_1 - t_0)},$$

где τ , $T_{c.r}$ – время проведения эксперимента и предполагаемый срок годности (в днях); t_1 , t_0 – температуры испытаний и хранения материала СО.

Все СО изучали не менее половины срока годности по каждой аттестованной характеристике. Результаты исследования стабильности материалов СО представлены в табл. 4 при следующих режимах (имитируемом количестве τ дней при температуре 20 °C и времени τ_T выдерживания в термостате при температуре 105 °C): 1 – $\tau=0$, $\tau_T=0$; 2 – $\tau=180$ дней, $\tau_T=12$ ч; 3 – $\tau=360$ дней, $\tau_T=25$ ч; 4 – $\tau=540$ дней, $\tau_T=36$ ч; 5 – $\tau=720$ дней, $\tau_T=48$ ч.

Для обработки экспериментальных данных табл. 4 использовали линейную модель изменения открытой пористости во времени, поскольку для другого заключения нет физических

Таблица 3

Результаты измерений массы СО до и после сушки в сушильном шкафу

Номер СО	m_0 , г	m_1 , г	m_2 , г	W , %
1	77,680	77,679	77,679	0,003
2	67,158	67,157	67,156	0,002
3	57,104	57,102	57,102	0,005
4	56,479	56,479	56,479	0,001
5	50,541	50,541	50,540	0,002
6	61,519	61,519	61,518	0,001
7	43,315	43,315	43,314	0,002

Таблица 4

Стабильность открытой пористости, %, материалов СО

Номер СО	Режим исследования				
	1	2	3	4	5
1	3,761	3,779	3,789	3,730	3,765
2	14,540	14,495	14,566	14,559	14,546
3	16,460	16,476	16,504	16,500	16,497
4	26,470	26,512	26,489	26,501	26,499
5	32,811	32,866	32,854	32,832	32,859
6	34,669	34,652	34,725	34,787	34,716
7	44,255	44,300	44,268	44,221	44,279

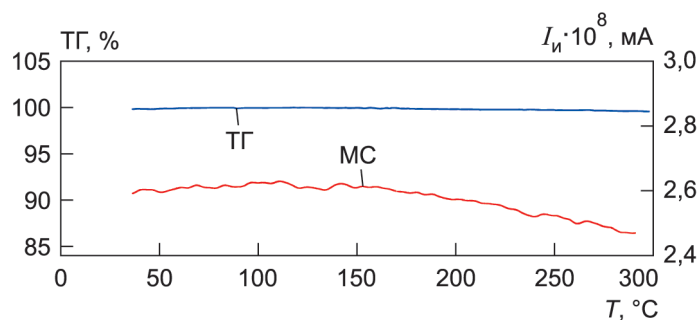


Рис. 4. ТГ-МС данные для СО № 7:

кривая MC – значения ионного тока $I_{и}$ масс-спектрометра Netzsch QMS 403C; *кривая ТГ* – данные синхронного термического анализа Netzsch STA 449

Fig. 4. TGA-MS data for reference material No 7 values of ion current $I_{и}$ using mass spectrometer Netzsch QMS 403C (*MS curve*) and synchronous thermal analysis Netzsch STA 449 (*TG curve*)

оснований. Таким образом, основная модель исследования стабильности представлена согласно ISO Guide 35:2017 (E) "Reference materials – Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability":

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X + \varepsilon,$$

где β_0 , β_1 – коэффициенты регрессии; ε – случайная погрешность.

Таблица 5

Бюджет неопределённости аттестованного значения экземпляра СО № 2

Источник	Значение	u_i		c_i	$c_i u_i$	Вклад, %
Объём твёрдой фазы V , см ³	19,69776	u_A	0,0006	−4,338	−0,002	0,04
		u_B	0,0029	−4,338	−0,013	1,18
Диаметр d , см	2,9714	u_A	0,0004	57,518	0,023	3,88
		u_B	0,0001	57,518	0,006	0,25
Длина l , см	3,3240	u_A	0,0040	25,708	0,103	78,67
		u_B	0,0001	25,708	0,003	0,05
Остаточная влажность W , %	0	u_B	0,0007	1,000	0,001	0,001
Влияние температуры, %	0	u_B	0,0055	1,000	0,027	5,58
Нестабильность, %	0	u_B	0,0372	1,000	0,037	10,34
Открытая пористость $A = 14,546$ %						
Стандартная неопределённость типа А $u_A = 0,105$ %						
Стандартная неопределённость типа В $u_B = 0,031$ %						
Суммарная стандартная неопределённость $u_c = 0,116$ %						
Расширенная неопределённость $U = 0,231$ % при $k = 2$, $P = 0,95$						

Таблица 6

Бюджет неопределённости аттестованного значения экземпляра СО № 5

Источник	Значение	u_i		c_i	$c_i u_i$	Вклад, %
Объём твёрдой фазы V , см ³	14,23351	u_A	0,0015	−4,717	−0,007	0,70
		u_B	0,0029	−4,717	−0,014	2,76
Диаметр d , см	3,0171	u_A	0,0008	44,508	0,035	17,89
		u_B	0,0001	44,508	0,004	0,29
Длина l , см	2,9653	u_A	0,0010	22,643	0,022	7,25
		u_B	0,0001	22,643	0,002	0,08
Остаточная влажность W , %	0	u_B	0,0016	1,000	0,002	0,01
Влияние температуры, %	0	u_B	0,0125	1,000	0,063	57,65
Нестабильность, %	0	u_B	0,0301	1,000	0,030	13,37
Открытая пористость $A = 32,859$ %						
Стандартная неопределённость типа А $u_A = 0,042$ %						
Стандартная неопределённость типа В $u_B = 0,064$ %						
Суммарная стандартная неопределённость $u_c = 0,082$ %						
Расширенная неопределённость $U = 0,165$ % при $k = 2$, $P = 0,95$						

Случайная погрешность ε может быть обусловлена и систематическими погрешностями. При исследовании стабильности СО вводили обозначения: X – время; Y – открытая пористость. Коэффициент наклона оценивали по выражению

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^n [(X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})]}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}.$$

Для оценки отрезка, отсекаемого по оси координат, использовали формулу

$$b_0 = \bar{Y} - b_1 \bar{X}.$$

Стандартную неопределённость коэффициента наклона находили как

$$u(b_1) = s / \sqrt{\sum_{j=1}^m (X_j - \bar{X})^2},$$

где

$$s = \sqrt{\sum_{i=1}^n (Y_i - b_0 - b_1 Y_i)^2 / (n - 2)}.$$

Дисперсию коэффициента b_0 оценивали по формуле

$$v(b_0) = v(\bar{Y} - b_1 \bar{X}) = s^2 \left[\frac{1}{n} + \frac{\bar{X}^2}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \right] = \frac{s^2 \sum_{i=1}^n X_i^2}{n \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}.$$

После нахождения неопределённых коэффициентов определяли значимость коэффициентов регрессии по t -критерию Стьюдента. Сравнивали полученное значение $\hat{t}$ с квантилем распределения Стьюдента со степенью свободы $f - t_{f, 0,95}$. Значение $t_{f, 0,95}$ находили по Р 50.2.031-2003 «ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Методика оценивания характеристики стабильности» (Приложение А, таблица). Гипотезу о незначимости коэффициента регрессии b_1 принимали, если выполнялось неравенство $\hat{t} \leq t_{f, 0,95}$. В этом случае стандартную неопределённость, обусловленную нестабильностью в течение времени τ , рассчитывали по формуле

$$u_{н.ст} = \tau u(b_1).$$

В противном случае, т. е. при значимых коэффициентах регрессии, данную неопределённость находили как

$$u_{н.ст} = \sqrt{\tau^2 u^2(b_1) + b_1^2 u_c^2},$$

где $u_c = \tau / \sqrt{3}$ – стандартная неопределённость.

Определение метрологических характеристик СО. В качестве аттестованных значений СО приняты значения открытой пористости, полученные при температуре 20 °С. Примеры бюджетов неопределённости аттестованных значений экземпляров СО №№ 2, 5 представлены в табл. 5, 6 соответственно. Наибольший вклад в значение суммарной

Таблица 7

Метрологические характеристики стандартных образцов открытой пористости

Индекс СО в наборе	Номер СО	A, %	u_A , %	u_B , %	$u_{н. ст.}$, %	u_C , %	U , %, при $k=2, P=0,95$
ОПГП-5	1	3,765	0,065	0,058	0,032	0,093	0,19
ОПГП-15	2	14,546	0,105	0,031	0,037	0,116	0,22
	3	16,497	0,046	0,042	0,016	0,064	0,13
ОПГП-30	4	26,499	0,103	0,032	0,021	0,110	0,22
	5	32,859	0,042	0,064	0,030	0,082	0,17
	6	34,716	0,049	0,026	0,057	0,080	0,16
ОПГП-45	7	44,279	0,112	0,018	0,043	0,121	0,24

Список литературы

1. Князев А. Р., Некрасов А. Н. Технология оценки пористости, кавернозности и открытой трещиноватости сложнопостроенных карбонатных пород // Геофизика. 2011. № 5. С. 81–88.
2. Гильманов Я. И. Опыт ООО «ТННЦ» в определении пористости образцов керна // Нефтепромысловое дело. 2020. № 9 (621). С. 35–41.
[https://doi.org/10.30713/0207-2351-2020-9\(621\)-35-41](https://doi.org/10.30713/0207-2351-2020-9(621)-35-41)
3. Фролова Т. В., Недорезков Г. Б., Никольский Г. Э., Колганов В. А. Устройство для определения коэффициента открытой пористости образцов керна // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2007. № 6. С. 89–93.
4. Собина Е. П. Разработка комплекта стандартных образцов открытой пористости твердых веществ, материалов (имитатор) // Стандартные образцы. 2016. № 2. С. 36–43.
5. Козыряцкий Н. Г. Методические погрешности определения коэффициента открытой пористости горных пород методом гидростатического взвешивания // Каротажник. 2018. № 9 (291). С. 54–61.
6. Козыряцкий Н. Г. Стандартные образцы для метрологического обеспечения измерений открытой пористости керна // Каротажник. 2009. № 3 (180). С. 59–66.
7. Козыряцкий Н. Г. Стандартные образцы для метрологического обеспечения измерений абсолютной газопроницаемости керна // Каротажник. 2016. № 9 (267). С. 73–84.
8. Собина Е. П. Исследование метрологических характеристик эталонных установок на основе методов гелиевой пикнометрии и гидростатического взвешивания // Тезисы докладов IV Международной научно-технической конференции «Метрология физико-химических измерений», Суздаль, Россия, 17–19 сентября 2019. Менделеево: ВНИИФТРИ, 2019. С. 76–79.
9. Иваницкий А. В. Определение коэффициента открытой пористости горных пород методом жидкостенасыщения и газовольюметрическим методом // Аллея науки. Электронный журнал. 2018. № 7. С. 227–231. URL: https://alley-science.ru/_7_23___iyul___2018/ (дата обращения: 08.03.2020).
10. Собина Е. П. Совершенствование эталонного комплекса для метрологического обеспечения порометрии твердых веществ и материалов // Стандартные образцы. 2018. Т. 14. № 1-2. С. 9–24.
<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2018-14-1-2-9-23>

стандартной неопределённости аттестованного значения экземпляра СО № 2 вносит неопределённость типа А измерений длины, что вызвано неидеальностью геометрической формы образца. Наибольший вклад в значение суммарной стандартной неопределённости аттестованного значения экземпляра СО № 5 вносит неопределённость, связанная с влиянием температуры ΔT , что свидетельствует о необходимости контроля условий окружающей среды при измерениях. Метрологические характеристики СО приведены в табл. 7.

Проведённые исследования показали, что расширенная неопределённость аттестованных значений СО в диапазоне 4–45 % находится в интервале 0,13–0,24 %, что обеспечивает от двукратного до восьмикратного запаса по точности перед рабочими средствами измерений с абсолютной погрешностью открытой пористости 0,5–1,0 %. Прослеживаемость аттестованных значений комплекта разработанных СО к единице открытой пористости (процентам) обеспечена применением Государственного первичного эталона единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объёма пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твёрдых веществ и материалов ГЭТ 210-2019 (Приказ Росстандарта об утверждении № 3393 от 27.12.2019 г.). Основной вклад в бюджет неопределённости вносят результаты измерений габаритных размеров образцов. Это связано с неидеальностью формы СО, обусловленной в том числе хрупкостью керамических материалов и значительной шероховатостью поверхности. Одним из возможных способов совершенствования данных СО в перспективе может быть создание имитаторов, в которых спечённый керамический оксид алюминия будет находиться в полном цилиндре из нержавеющей стали. Поверхность таких СО будет более долговечной и значительно менее шероховатой, чем керамика.

Заключение. В результате выполненных исследований создан набор ГСО 11116-2018/ГСО 11119-2018 открытой пористости горных пород (имитаторы) (набор ОПГП СО УНИИМ), который включает четыре цилиндра высотой и внешним диаметром по 30 мм, изготовленных из формованного спечённого огнеупорного материала с содержанием Al_2O_3 не менее 85 %. На каждом экземпляре выгравирован индекс СО. Комплект стандартных образцов упакован в деревянный футляр с этикеткой. Срок годности СО 2 года.

Данные СО успешно использованы при испытаниях в целях утверждения типа релаксометров iTMR-10, которые внесены в ФИФ под номером 76074-19. В ближайшее время разработанные СО планируется применять при контроле точности измерений установок, реализующих метод жидкостенасыщения для измерений открытой пористости горных пород.

Благодарности. Глубокую благодарность за обсуждения результатов исследований в рамках разработки комплекта СО выражаем заместителю генерального директора ООО «ЭкогеосПром» Гнедову Андрею Александровичу.

References

1. Knyazev A. R., Nekrasov A. N., The technology of estimation of porosity, cavern porosity and open fissility of the complex-constructed carbonate rocks, *The Russian Geophysics Journal*, 2011, no. 5, pp. 81–88 (in Russ.).
2. Gilmanov Y. I., *Oilfield Engineering*, 2020, no. 9 (621), pp. 35–41 (in Russ.).
[https://doi.org/10.30713/0207-2351-2020-9\(621\)-35-41](https://doi.org/10.30713/0207-2351-2020-9(621)-35-41)
3. Frolova T. V., Nedorezkov G. B., Nikol'skiy G. E., Kolganov V. A., Ustrojstvo dlya opredeleniya koefficienta otkry'toj poristosti obrazczov kerna, *Environmental protection in oil and gas complex*, 2007, no 6, pp. 89–93 (in Russ.).
4. Sobina E. P., Development of certified reference materials set for opened porosity of solid substances and materials (imitators), *Reference Materials*, 2016, no. 2, pp.36–43 (In Russ.).
5. Kozyryatskiy N. G., Metodicheskie pogreshnosti opredeleniya koefficienta otkry'toj poristosti gorny'x porod metodom gidrostaticheskogo vzveshivaniya, *Karotazhnik*, 2018, no. 9 (291). pp. 54–61 (in Russ.).
6. Kozyryatskiy N. G., Standartny'e obrazcy dlya metrologicheskogo obespecheniya izmerenij otkry'toj poristosti kerna, *Karotazhnik*, 2009, no. 3 (180), pp. 59–66 (in Russ.).
7. Kozyryatskiy N. G., Standartny'e obrazcy dlya metrologicheskogo obespecheniya izmerenij absolyutnoj gazopronitsaemosti, *Karotazhnik*, 2016, no. 9 (267). pp. 73–84 (in Russ.).
8. Sobina E. P., *Abstracts of IV International Scientific and Technical Conference "Metrology of physicochemical measurements"*, Suzdal, Russia, September, 17–19, 2019, Mendeleevo, VNIIFTRI Publ., 2019. pp. 76–79.
9. Ivanitskiy A. V., *Alleya nauki, e'lektronny'j zhurnal*, 2018, no. 7. pp. 227–231 (in Russ.), available at: https://alley-science.ru/_7_23___iyul___2018/ (accessed: 08.03.2020).
10. Sobina E. P., *Reference Materials*, 2018, vol. 14, no. 1-2, pp. 9–24 (in Russ.).
<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2018-14-1-2-9-23>

Статья поступила в редакцию 26.06.2020; принята к публикации 07.07.2020.