

### Секция № 03 «Физико-химические измерения»

Содержание	стр.
Добровольский В.И., Оганян Н.Г., Прокунин С.В., Балаханов Д.М., Стахеев А.А. <i>ФГУП «ВНИИФТРИ»</i> . Государственные первичные эталоны ВНИИФТРИ в области физико-химических измерений	117
Климов А.Ю., Заречнов К.А., Вишняков И.М. <i>ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»</i> Новый метод измерения высокого влагосодержания газов с использованием хромато-масс-спектрометра.	128
В.И. Добровольский, В.А. Звездина, С.В. Прокунин, А.Н. Щипунов. <i>ФГУП «ВНИИФТРИ»</i> . Исследование метрологических характеристик буферных растворов, приготовленных из высокочистых веществ, для применения их в качестве эталонов сравнения в составе государственного первичного эталона показателя рН активности ионов водорода в водных растворах ГЭТ 54-2011.	134
Ю.А. Кустиков, Д.Н. Козлов, О.А. Пинчук, Ю.А. Крамаренко <i>ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»</i> . Совершенствование государственного первичного специального эталона единицы массовой концентрации частиц в аэродисперсных средах	142
Л.А. Конопелько, А.М. Полянский, В.А. Полянский, Ю.А. Яковлев <i>ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»</i> , ООО «НПК ЭПТ», ИПМаш РАН	144
Я.К. Чубченко, Л.А. Конопелько <i>ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»</i> , Разработка стандартных образцов изотопного состава углерода нового типа	146

## ГОСУДАРСТВЕННЫЕ ПЕРВИЧНЫЕ ЭТАЛОНЫ ВНИИФТРИ В ОБЛАСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Добровольский В.И., Оганян Н.Г., Прокунин С.В.,  
Балаханов Д.М., Стахеев А.А.

*ФГУП «ВНИИФТРИ»*

## ГОСУДАРСТВЕННЫЕ ПЕРВИЧНЫЕ ЭТАЛОНЫ ВНИИФТРИ В ОБЛАСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Добровольский В.И., Оганян Н.Г., Прокунин С.В.,  
Балаханов Д.М., Стахеев А.А.

*ФГУП «ВНИИФТРИ»*

В докладе представлено описание, метрологические характеристики и области применения государственных первичных эталонов: показателей активности ионов водорода рН и активности рХ ионов в водных растворах, единиц дисперсного состава аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов, единиц массовой концентрации кислорода и водорода в жидких средах, объемной плотности электрического заряда ионизированного воздуха и счетной концентрации аэроионов.

Измерения основных физико-химических величин, таких как водородный показатель, электропроводность, ионный состав, окислительно-восстановительный потенциал, растворенный кислород и водород в жидких средах, а также измерения параметров аэрозолей, суспензий и порошков широко используют для оценки качества неорганических и органических веществ, пищевых продуктов, лекарств, нефтепродуктов, для изучения и контроля состояния водных объектов окружающей среды. Для контроля качества выпускаемой химической продукции существует несколько сотен нормативно-методических документов, регламентирующих порядок и процедуры выполнения этих измерений.

Для обеспечения единства измерений во ВНИИФТРИ созданы, внедрены и успешно эксплуатируются государственные первичные эталоны (ГПЭ) единиц вышеназванных величин. Название и метрологические характеристики государственных эталонов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Название и метрологические характеристики ГПЭ

Название ГПЭ	Метрологические характеристики
Государственный первичный эталон показателя рН активности ионов водорода в водных растворах (ГЭТ 54-2011)	рН в водных растворах в диапазоне от 1 до 12 при температуре от 0 до 95 °С. СКО= 0,001 при T= 25 °С; Неисключенная систематическая погрешность не превышает 0,0017 при T=25 °С; Расширенная неопределенность 0,004 при k=2.
Государственный первичный эталон показателей активности рХ ионов в водных растворах (ГЭТ 171-2011)	рХ активности ионов в водных растворах в диапазоне от 1 до 7. СКО= 0,001. Неисключенная систематическая погрешность не превышает 0,0016. Расширенная неопределенность 0,004 при k=2.
Государственный первичный эталон единиц дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов (ГЭТ 163-2010)	Определение размера частиц и их счетной концентрации - размер частиц: 0,03...1000 мкм - счетной концентрации: 1·10 <sup>5</sup> ...1·10 <sup>12</sup> м <sup>3</sup> - размер частиц: в диапазоне от 0,03 до 0,5 мкм - 2 %; в диапазоне от 0,5 до 1000 мкм - 1 %; - счетной концентрации: 1-2 %; в диапазоне от 0,03 до 0,5 мкм - 4 %; в диапазоне от 0,5 до 1000 мкм - 2 % при доверительной вероятности 0,95
Государственный первичный эталон единицы массовой концентрации кислорода и водорода, растворенных в жидких средах (ГЭТ 212-2014)	Диапазон значений массовой концентрации кислорода в воде составляет 1–100000 мкг/дм <sup>3</sup> . СКО не превышает (0,2 – 300) мкг/дм <sup>3</sup> . Неисключенная систематическая погрешность не превышает (0,5 – 130) мкг/дм <sup>3</sup> . Расширенная неопределенность (0,8 – 620) мкг/дм <sup>3</sup> при k = 2. Диапазон значений массовой концентрации водорода в воде составляет 1–20000 мкг/дм <sup>3</sup> . СКО не превышает (0,8 – 80) мкг/дм <sup>3</sup> . Неисключенная систематическая погрешность не

Название ГПЭ	Метрологические характеристики
	превышает (1,0 – 120) мкг/дм <sup>3</sup> . Расширенная неопределенность (2,0 – 210) мкг/дм <sup>3</sup> при коэффициенте охвата k = 2.
Государственный первичный эталон единиц объемной плотности электрического заряда ионизированного воздуха и счетной концентрации аэроионов (ГЭТ 177-2010)	Диапазон значений полярной плотности электрического заряда (счетной концентрации) биполярных и униполярных положительных и отрицательных легких аэроионов ионизированного воздуха, воспроизводимых эталоном составляет от $1,6 \cdot 10^{-2}$ до 200 нКл·м <sup>-3</sup> (от $10^8$ до $1,2 \cdot 10^{12}$ м <sup>-3</sup> ). Среднее квадратичное отклонение результата измерений при 8 независимых измерениях не превышает 4,0%. Неисключенная систематическая погрешность (при доверительной вероятности P=0,99) не превышает 4,0 %. Расширенная неопределенность 7,5 % при уровне доверия p=0,99.

### **Измерения показателей активности ионов водорода рН в водных растворах**

Область применения: медицина; современная клиническая диагностика; экологический мониторинг; сфера национальной безопасности и обороны; тепловая и ядерная энергетика; микроэлектроника; химическая промышленность и др.

Определение водородного показателя (рН) является на сегодняшний день самым востребованным методом контроля состава водных растворов и других жидких сред. Водородный показатель является важнейшей физико-химической характеристикой, определяющей основные кислотно-щелочные свойства растворов.

Средства измерений рН по их количеству и типам занимают одно из первых мест среди анализаторов жидкости, их парк составляет несколько миллионов приборов в Российской Федерации.

В основе метрологического обеспечения измерений рН находятся межгосударственные стандарты ГОСТ 8.134 «Государственная система

обеспечения единства измерений. Метод измерений рН на основе ячеек Харнеда» и ГОСТ 8.120 ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений рН.

Для воспроизведения, хранения и передачи шкалы рН во ФГУП «ВНИИФТРИ» применяется Государственный первичный эталон шкалы рН. Государственный первичный эталон шкалы рН предназначен для воспроизведения, хранения и передачи шкалы рН в диапазоне от 1 до 12.

Метрологические характеристики эталона многократно подтверждены результатами международных ключевых сличений под эгидой Международного бюро мер и весов (МБВМ).

Предварительные результаты последнего международного ключевого сличения в области измерения показателя активности ионов водорода в карбонатном буферном растворе с номинальным значением рН ~ 10,0 (ССQM-K18.2016), представленные в апреле 2017 года на заседании рабочей группы по электрохимическому анализу в МБВМ, показали успешное участие ФГУП ВНИИФТРИ. По результатам сличения, после опубликования финального отчета, ФГУП «ВНИИФТРИ», планирует подать заявку на получение СМС-строки в рамках измерительных возможностей СИРМ МРА.

Следует также отметить, что в настоящее время ФГУП «ВНИИФТРИ» принимает активное участие в международных сличениях в водно-спиртовых смесях (ССQM-P152). Актуальность сличений связана с развитием новых типов биотоплив, основанных на этанольных смесях. Данные сличения на мировом уровне проводятся впервые, поэтому носят пилотный характер.

Для передачи единицы водородного показателя средствами измерений рН традиционно используются стандарт-титры и буферные растворы – рабочие эталоны рН по ГОСТ 8.135 «Стандарт-титры для приготовления буферных растворов – рабочих эталонов рН 2-го и 3-го разрядов. Технические и метрологические характеристики. Методы их определения».

В настоящее время ФГУП «ВНИИФТРИ» выпускает эталонные вещества 1-го разряда, а также и стандарт-титры и буферные растворы для приготовления рабочих эталонов рН 2-го разряда. Они прошли испытания с целью утверждения типа, внесены в Государственный реестр средств измерений и являются допущенными к применению на территории Российской Федерации.

Допускаемые доверительные границы абсолютной погрешности ( $\delta$ ) значений рН не превышают для рабочих эталонов рН:

- 1-го разряда - 0,004 рН (при  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ); 0,006 рН (при  $T = 0 \div 60 \text{ }^\circ\text{C}$ );
- 2-го разряда - 0,01 рН;

Рабочие эталоны рН 1-го разряда, стандарт-титры 2-го, цветные буферные растворы, разработанные в ФГУП «ВНИИФТРИ», широко используются в аналитических лабораториях, региональных и отраслевых метрологических службах.

Разработанные в ФГУП «ВНИИФТРИ» рабочие эталоны рН по своим метрологическим характеристикам не уступают зарубежным аналогам.

### **Измерения показателей активности ионов (рХ) в водных растворах**

Область применения: сельское хозяйство; контроль плодородия почв и качества пищевых продуктов; экология: ионный состав природных и сточных вод; медицина, биотехнологические и фармацевтические производства; океанология и гидрология поверхностных вод суши; химическая промышленность и другие отрасли.

Проведение измерений с использованием ионоселективных электродов является оптимальным методом анализа, прежде всего, водных растворов и аналитических образцов, хорошо растворимых в воде или содержащих хорошо растворимые в водных растворах компоненты.

В экологической области рХ-метрия используется, прежде всего, в исследованиях для определения качества питьевой и природных вод (СанПиН 2.1.4.1074-01) и включает в себя измерения концентрации фторид-ионов, нитрат-ионов, ионов тяжелых металлов.

В медицине рХ-метрия используется для определения различных биологически активных органических соединений и лекарственных препаратов.

Для метрологического обеспечения рХ-метрии во ФГУП «ВНИИФТРИ» создан Государственный первичный эталон показателей рХ активности ионов в водных растворах ГЭТ 171-2011.

Передача единицы показателя активности ионов в водных растворах осуществляется в соответствии с ГОСТ Р 8.641-2013 моноэлементными градуировочными растворами – рабочими эталонами активности ионов. Передача единицы показателя активности ионов от Государственного первичного эталона ГЭТ 171-2011 рабочим эталонам рХ – моноэлементным градуировочным водным растворам ионов осуществляется методом компарирования.

ФГУП «ВНИИФТРИ» является головной организацией России по метрологическому обеспечению в области рХ-метрии. ФГУП «ВНИИФТРИ» единственная в России организация, выпускающая моноэлементные растворы – рабочие эталоны активности ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  (рХ) в водных средах.

Следует сказать, что ФГУП «ВНИИФТРИ» является ведущим институтом в области метрологического обеспечения по рН-, рХ-метрии в России, оказывая услуги по поверке и калибровке рабочих эталонов рН ведущим центрам стандартизации и метрологии, которые в свою очередь, обеспечивают метрологические работы всех соответствующих потребителей в России.

### **Измерения единиц дисперсных параметров аэрозолей и взвесей и порошкообразных материалов**

Область применения: ракетно-космическая промышленность; авиастроение; оборона и безопасность; энергетика; электронная и радиоэлектронная промышленность; двигателестроение; фармацевтическая промышленность; экология, металлургическая и добывающая промышленность; нефть и газ.

Государственный первичный эталон ГЭТ 163-2010 используют для определения значений размера и счетной концентрации частиц, воспроизводящих единицы дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов, применяя методы оптической микроскопии, дифракции лазерного излучения, электрической дрейфовой подвижности, интерферометрии и счета частиц методом динамического рассеяния света, методом диффузионной спектроскопии.

Создание эталона, реализующего несколько методов, позволило обеспечить измерение дисперсных характеристик аэрозолей и взвесей с метрологическими характеристиками, удовлетворяющими современные потребности промышленности, обороны и наукоемких отраслей экономики Российской Федерации.

**Метод «лазерной дифракции».** Метод основан на измерении индикатрисы рассеяния излучения, возникающей при рассеянии плоской монохроматической электромагнитной волны на ансамбле частиц аэрозоля или взвеси. Рассеянное излучение измеряют многоэлементным фотоприемным устройством в широком диапазоне углов. Затем, решая обратную задачу рассеяния в рамках определенных модельных представлений (например, представлений о том, что частицы имеют сферическую форму), определяют значения функции распределения частиц по размерам, их концентрацию. В зависимости от размера частиц, а точнее от отношения  $\pi d/\lambda$ , где  $\lambda$  — длина волны электромагнитного излучения,  $d$  — радиус частицы, индикатриса рассеяния меняется, причем становится тем более симметричной, чем меньше показатель  $d$ .

**Метод динамического рассеяния света.** Метод позволяет определить коэффициент диффузии дисперсных частиц в жидкости путем

анализа характерного времени флуктуаций интенсивности рассеянного света. По коэффициенту диффузии рассчитывается радиус наночастиц. Хаотическое броуновское движение дисперсных частиц вызывает микроскопические флуктуации их локальной концентрации. В свою очередь, эти флуктуации приводят к локальным неоднородностям показателя преломления среды. При прохождении лазерного луча через такую среду часть света будет рассеяна на этих неоднородностях. Флуктуации интенсивности рассеянного света будут соответствовать флуктуациям локальной концентрации дисперсных частиц. Информация о коэффициенте диффузии частиц содержится в зависящей от времени корреляционной функции флуктуаций интенсивности.

**Метод «дифференциальной подвижности».** Метод реализуется с помощью дифференциального анализатора подвижности, где с помощью электростатического поля от приложенного к стержню напряжения меняется траектория заряженных частиц и происходит их сепарация по размерам. В цилиндрический конденсатор, к обкладкам которого приложено высокое напряжение, поступают частицы аэрозоля, на которые действуют силы электрического поля  $F_E$ , силы Стокса  $F_D$  и аэродинамическая сила чистого воздуха. При равенстве силы электрического поля и силы Стокса, на частицы воздействует только аэродинамическая сила, которая увлекает частицы вниз. После дифференциального анализатора подвижности частицы поступают в конденсационный счетчик частиц. При этом частицы аэрозоля выступают в роли ядер конденсации перегретых паров жидкости, и после охлаждения, подсчитываются оптическим счетчиком частиц.

**Метод диффузионной спектроскопии.** Суть метода состоит в определении коэффициента диффузии частиц по измеренному значению коэффициента проскока частиц через диффузионную батарею, а по найденному значению коэффициента диффузии оценивается размер частиц. Для измерения наночастицы укрупняются путем конденсации на них паров разных веществ, а затем регистрируются лазерным счетчиком частиц.

**Метод измерения счетной концентрации частиц, основанный на рассеянии оптического излучения.** В отличие от лазерных анализаторов размеров частиц, использующих для анализа ансамбль частиц, счетчик частиц фиксирует единичное событие, связанное с процессом взаимодействия зондирующего излучения с частицей в некотором рабочем объеме. При этом интенсивность рассеянного излучения пропорциональна размеру частиц, а количество взаимодействий – их концентрации.

**Метод измерения параметров наночастиц на основе интерферометрии контролируемой среды (оригинальный метод «ВНИИФТРИ»).** Сущность метода заключается в том, что нано-частицы,



взвешенные в среде, изменяют комплексный показатель преломления среды, а, следовательно, и набег фазы зондирующей электромагнитной волны внутри интерферометра.

**Микроскопический метод измерения дисперсных параметров частиц.** Метод реализуется с помощью микроскопа, камеры и программного обеспечения. Метод используется для передачи единицы размера из микронного в субмикронный и нано-метровый диапазон.

**Генераторы наночастиц.** Возможность контролируемого получения наночастиц латекса, солей, металлов и их оксидов широко используется для проведения исследовательских работ, а также лабораторных испытаний устройств. Генераторы наночастиц различного принципа действия позволяют получать взвешенные в газоносителе наноматериалы широкого диапазона размеров и концентраций.

**Меры размера и счетной концентрации моодисперсных частиц МНР.** Для передачи единиц размера и счетной концентрации на рабочие средства измерений в нанометровом и субмикронном диапазонах размеров широко применяются меры линейного размера наночастиц. Для этих целей разработан и аттестован набор мер нанометрового и субмикронного диапазонов. Меры представляют собой взвеси моодисперсных наночастиц латекса в водной среде.

Государственный первичный эталон ГЭТ 163-2010 по своим техническим и метрологическим характеристикам соответствует современному уровню развития науки и техники, уровню ведущих метрологических центров, таких как NIST, PTB, PNL, NMI.

В настоящее время ВНИИФТРИ продолжает разработку методов и средств воспроизведения и передачи единиц дисперсных параметров аэрозолей и взвесей в нанометровом диапазоне размеров частиц.

С 2015 года в рамках ВЦП «Проведение фундаментальных исследований в области метрологии, разработки государственных (в том числе первичных) эталонов единиц величин» проводятся исследования по расширению динамического диапазона ГЭТ 163-2010 и его функциональных возможностей в области воспроизведения единицы дзета-потенциала.

Для решения этих задач ФГУП «ВНИИФТРИ» были проведены экспериментальные и теоретические исследования методов и средств измерения дзета-потенциала и выпущены следующие межгосударственные стандарты:

1) ГОСТ 8.653.1–2016 (ISO 13099-1:2012) "ГСИ. Методы определения дзета-потенциала. Часть 1. Электрокинетические методы".

2) ГОСТ ISO 13099-2-2016 " ГСИ. Методы определения дзета-потенциала. Часть 2. Оптические методы".

## **Измерения единиц массовой концентрации растворенных газов (кислород и водород)**

Область применения: энергетика; химическая и пищевая промышленность; рыбное хозяйство; микроэлектроника; металлургия; медицина; экологический мониторинг; приборостроение.

Контроль содержания кислорода и водорода – очень важная проблема, в решении которой заинтересованы многие отрасли народного хозяйства, включая металлургию, химическую промышленность, сельское хозяйство, рыбную и пищевую промышленность, службы охраны окружающей среды. Аналитический контроль кислорода и водорода необходим для эффективного решения разнообразных научных и практических задач. Особое значение он приобретает в оценке безопасности промышленных объектов, медицине и биологии при изучении процессов газообмена, диагностических и лечебных мероприятиях, в задачах окружающей среды. Решить эти задачи можно с помощью современной контрольно-измерительной аппаратуры.

Растворённый кислород – один из важнейших показателей качества воды. Контроль его содержания проводится как в природных незагрязнённых водах, так и водах, прошедших очистку. Содержание растворённого водорода в цветной металлургии является важнейшим показателем из-за возможного образования газовой пористости при отверждении металлов. В химической промышленности растворённый кислород – окислитель, присутствие которого необходимо учитывать, при проведении химических реакций в водных растворах. В атомной энергетике на первое место встает вопрос безопасности эксплуатации ядерных реакторов, в том числе контроль за содержанием растворенных кислорода и водорода в охлаждающих контурах водо-водяных реакторов.

Краткое описание принципа работы эталона: для воспроизведения единицы массовой концентрации растворенных в воде кислорода и водорода в рабочей камере используются растворы, получаемые, основываясь на законе Генри-Дальтона, насыщением раствора азотно-кислородными и азотно-водородными поверочными газовыми смесями в замкнутом объеме в условиях постоянной температуры и заданном давлении (от атмосферного до 1200 кПа).

Перечень проводимых работ на эталоне:

- Поверка, калибровка рабочих эталонов, СИ растворенных газов в жидких средах.
- Проведение испытаний с целью утверждения типа СИ растворенных газов в жидких средах.

- Разработка и аттестация методик измерений различных параметров растворенных газов в жидких средах.

- Изготовление и аттестация поверочных установок в качестве рабочих эталонов единицы массовой концентрации кислорода и водорода в жидких средах.

### **Измерения объемной плотности электрического заряда ионизированного воздуха и счетной концентрации аэроионов**

Область применения: санитарно-гигиенический контроль атмосферного воздуха.

Проблема измерения счетной концентрации аэроионов и объемной плотности электрического заряда дисперсной фазы аэрозоль в настоящее время крайне актуальна. Установлено, что счетная концентрация легких аэроионов и электрические свойства аэрозоля напрямую связаны с различными заболеваниями дыхательных путей, крови, сердечно-сосудистыми явлениями. В РФ и промышленно развитых странах при санитарно-гигиеническом контроле атмосферного воздуха нормируются не только счетная концентрация легких аэроионов, но и соотношения счетных концентраций положительных и отрицательных легких аэроионов.

В настоящее время для измерения счетной концентрации аэроионов и плотности электрического заряда аэрозоль используются методы аспирационного конденсатора, фильтра объемных зарядов, времяпролетные, электроиндукционные, электростатической преципитации и зондовые методы.

Для обеспечения единства измерений в этой области в РФ создан и функционирует ГПЭ единиц объемной плотности электрического заряда ионизированного воздуха и счетной концентрации аэроионов – ГЭТ 177-2010, основанный на создании среды сравнения с задаваемыми значениями характеристик аэроионного состава воздуха излучением от радионуклидных источников и измерении этих характеристик методами аспирационного конденсатора и фильтра объемных зарядов. Данный подход позволяет обеспечивать воспроизводимость измерений счетной концентрации и объемной плотности электрического заряда аэроионов в широком диапазоне их подвижностей и минимизировать влияние аэрозольных частиц на результаты измерения счетной концентрации легких аэроионов.

В лаборатории продолжаются работы по усовершенствованию и расширению функциональных возможностей эталона.

**В настоящее время ВНИИФТРИ продолжает разработку нового ГЭТ единиц массовой (молярной) концентрации неорганических компонентов в водных растворах на основе гравиметрического и спектральных методов.**

Государственный первичный эталон будет применяться для воспроизведения, хранения и передачи размера единицы массовой (молярной) концентрации компонентов неорганических веществ в водных растворах вторичным эталонам, рабочим эталонам, рабочим средствам измерений (аналитическим приборам) при помощи эталонов сравнения методом сличения и методом прямых измерений.

Эталон сравнения – комплекс аппаратуры, состоящий из: масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой; атомно-эмиссионного спектрометра и атомно-абсорбционного спектрометра. Необходимость включения в эталон всех приборов обусловлена их измерительными возможностями. Высокочувствительный метод масс-спектрометрии выдает большие погрешности на концентрациях выше  $10^{-7}$  г/л, для этого необходимы методы атомной эмиссии и атомной абсорбции. Также все три прибора необходимы для подтверждения статуса государственного первичного эталона, а также для участия в международных и ключевых сличениях.

Приготовление эталонных растворов концентрации неорганических веществ (компонентов) в водных растворах предполагает использование сверхчистой воды, в которой концентрация мешающих ионов не превышает  $10^{-9}$  г/л. Для этого необходимо использовать систему деионизации. Контроль содержания ионов металлов в деионизованной воде предлагается производить путем измерения удельной электропроводности и концентрации общего органического углерода.

Участие разрабатываемого эталона в международных ключевых, пилотных и дополнительных сличениях в рамках МБМВ и метрологических региональных организаций показали успешный результат по ряду показателей.

# НОВЫЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ВЫСОКОГО ВЛАГОСОДЕРЖАНИЯ ГАЗОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРА

Климов А.Ю., Заречнов К.А., Вишняков И.М.  
*ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева»*

В настоящее время существуют десятки способов измерения влажности газов. Новые возможности в этом направлении предоставляет хромато-масс-спектрометрия. Сочетание стандартной неполярной хроматографической колонки с высокоселективным масс-спектрометрическим детектором позволяет анализировать воду в чистых газах и газовых смесях даже в присутствии различных мешающих компонентов.

Продемонстрирована возможность измерения влаги в воздухе, в азоте, в диоксиде углерода, в диметиловом эфире, в смесях с аммиаком, а также в природном газе.

Отдельное внимание уделено вопросам градуировки хромато-масс-спектрометра. Во всём измерительном диапазоне показана пригодность градуировки с использованием искусственных газовых смесей, приготовленных весовым способом в баллонах под давлением.

Для случаев относительно большого влагосодержания, не требующих высокой точности анализа, продемонстрирована возможность одноточечной градуировки по воде атмосферного воздуха. Содержание влаги при этом может быть определено на основе данных о температуре, относительной влажности и давлении воздуха, измеряемых, например, при помощи термогигрометра.

Хромато-масс-спектрометр имеет линейный динамический диапазон по  $H_2O$  превышающий три порядка, и позволяет измерять молярную долю воды от уровня единиц ppm до уровня 100 %-й влажности при комнатной температуре.

## **Введение**

Вода является одним из самых распространённых веществ на Земле. Содержание влаги нормируется в большинстве чистых, технологических и сжиженных газов. Это обуславливает необходимость количественного анализа воды в различных газовых средах.

Для решения этой задачи существуют десятки способов. Применение хромато-масс-спектрометра целесообразно в условиях, когда иначе осуществить анализ воды затруднительно, когда количество анализируемого газа относительно невелико, или, когда определение влаги представляет часть более сложной измерительной задачи.

## **Экспериментальная часть**

При проведении исследований был использован хромато-масс-спектрометр фирмы Agilent Technologies с квадрупольным масс-спектрометром 5975С и диффузионным насосом.

Прибор оборудован обогреваемым делителем потока (volatiles interface), обогреваемой петлей-дозатором и капиллярной колонкой DB-1.

В рамках проведённых исследований были разработаны два хроматографических режима, основные параметры которых приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Хроматографические режимы анализа влаги

Параметр	Изотермический режим	Режим программирования
Капиллярная хроматографическая колонка	DB-1 (30m•0,32mm•5μ)	
Газ-носитель	Гелий ( $\leq 2\text{ppm H}_2\text{O}$ )	
Начальный расход газа-носителя через колонку, мл/мин	2,5	1,1
Скорость увеличения расхода газа-носителя, мл/мин <sup>2</sup>	0	0,35
Конечный расход газа-носителя через колонку, мл/мин	2,5	1,6
Деление потока	1:36	1:85
Температура делителя потока, °C	280	
Исходная температура колонки, °C	180	70
Скорость увеличения температуры колонки, °C/мин	0	70
Конечная температура колонки, °C	180	175
Объём петли-дозатора, см <sup>3</sup>	0,1	
Температура петли-дозатора, °C	120	
Время дозирования, мин	0,01	
Время анализа, мин	1,0	3,0

Изотермический режим предназначен для определения воды в таких газах, как азот, воздух, аргон, метан, CO<sub>2</sub>. К преимуществам этого режима следует отнести малую продолжительность анализа (1 мин).

Режим программирования обеспечивает лучшее отделение H<sub>2</sub>O в более сложных матрицах, однако, время анализа при этом увеличивается.

С водой на колонке DB-1 плохо делится ряд веществ. К их числу относятся пропилен, пропан, диоксид серы, сероксид углерода. В непосредственной близости перед водой выходят C<sub>2</sub> углеводороды, закись азота, сероводород; после воды – диметиловый эфир.

Решить задачу анализа воды на фоне мешающих компонентов позволяет применение селективного масс-спектрометрического детектора (МСД). Высокая селективность МСД в отношении воды может быть достигнута посредством настройки прибора на регистрацию только заряженных частиц (избранных ионов) с массовым числом 18.

Далее представлены хроматограммы газов с различной влажностью, полученные в режиме программирования (вверху хроматограмма по общему ионному току (TIC), внизу – по избранным ионам (SIM)).

Рисунок 1. Хроматограмма примесей в азоте. Влажосодержание 1 600 ppm

На хроматограмме примесей диоксида углерода, аммиака и воды в азоте можно наблюдать хорошее разделение компонентов смеси, правильную форму пиков и высокую селективность МСД при регистрации сигнала воды по избранному иону.

Рисунок 2. Хроматограмма природного газа. Влажосодержание 8 400 ppm.

На хроматограмме природного газа по общему ионному току (вверху) видно, что пик воды плохо отделён от значительно большего по размеру пика пропана. В отсутствие селективного детектора анализ влаги в подобной смеси был бы затруднительным.

Рисунок 3. Хроматограмма диметилового эфира. Влажосодержание 2 400 ppm.

На хроматограмме диметилового эфира пик воды практически отделён от пика эфира. Селективность МСД в отношении  $H_2O$  весьма велика. Пик основного компонента на хроматограмме по избранному иону практически отсутствует.

Представленные хроматограммы показывают эффективность предлагаемого метода для анализа воды в чистых газах и различных газовых смесях. Высокая селективность детектора позволяет осуществлять анализ в присутствии различных мешающих компонентов. Во всех случаях вода имеет близкую к гауссовской форму пика.

Градуировку хромото-масс-спектрометра проводили по пяти точкам в изотермическом режиме. Характеристики средств градуировки приведены в Таблице 2.

Таблица 2. – Средства градуировки хромото-масс-спектрометра

№ точ.	Средство градуировки	$X_{H_2O}$ , ppm (mol)	$\Delta X_{H_2O}$ (k=2; P=0,95)		Способ аттестации
			ppm (mol)	относит.	
1	Бинарная газовая смесь $H_2O / N_2$ в баллоне под давлением	15,4	$\pm 0,6$	$\pm 4\%$	Весовой
2		49,8	$\pm 0,7$	$\pm 1,4\%$	
3		100,5	$\pm 0,7$	$\pm 0,7\%$	

4	Атмосферный воздух	5 300	$\pm 1\ 100$	$\pm 20\%$	Термогигрометр ИВА-6Н-Д $t = 25,6\ ^\circ\text{C}$ $W = 16,5\%$ $P = 768\ \text{мм рт. ст.}$
5	Искусственно увлажнённый воздух	30 000	$\pm 6\ 000$	$\pm 20\%$	Термогигрометр ИВА-6Н-Д $t = 26,7\ ^\circ\text{C}$ $W = 87,4\%$ $P = 767\ \text{мм рт. ст.}$

В области низких концентраций были использованы весовые смеси на основе азота. В области высоких концентраций использовался атмосферный воздух. Точка 5, отвечающая максимальному содержанию  $\text{H}_2\text{O}$  была получена при искусственном увлажнении воздуха до значений, близких к насыщению. Молярную долю воды в воздухе находили по его температуре, давлению и относительной влажности, которые определяли при помощи термогигрометра. Расчёт давления насыщенного пара воды производили по формуле Антуана с использованием констант приведённых в источнике [1].

В результате была получена градуировочная зависимость, приведённая на рис. 4. В качестве сигнала детектора принята высота хроматографического пика воды. Координатные оси даны в логарифмическом масштабе.

Рисунок 4. Градуировка по воде по пяти точкам.

Все экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую вида  $X = a \cdot H + b$  (сплошная линия). Ни в одной из точек отклонение расчётного значения молярной доли воды от номинального не превысило 8%. Опыт был повторён несколько раз в разные дни с различным содержанием влаги в воздухе. Полученная градуировочная прямая хорошо воспроизводилась во всех случаях. Разброс значений её наклона (**a**) составил около 2 %, а свободного члена (**b**) около 10 %.

В режиме программирования также была получена линейная градуировочная характеристика со схожими параметрами воспроизводимости.

Таким образом, сигнал хромато-масс-спектрометра линейно связан с молярной долей воды в газовой пробе, причём эта линейность охватывает диапазон более трёх порядков величины.



Возможность одноточечной градуировки при этом ограничена наличием у градуировочной прямой свободного члена (**b**). Действительно, градуировка, проведённая через точку 4 (пунктирная линия) даёт удовлетворительное соответствие расчетных и номинальных значений влажности при содержании воды 100 ppm и более (расхождение не превышает 13 %). Однако, в точке 2 при 50 ppm это уже 25 %, а в точке 1 при 15 ppm – уже 90 %.

Область приемлемости одноточечной градуировки по воздуху заметно расширяется в сторону низких концентраций, если добиться прохождения градуировочной зависимости как можно ближе к началу координат.

В ходе эксперимента выяснилось, что величина свободного члена (**b**) градуировочной прямой связана с режимом дозирования пробы. Оптимальный режим отвечает ситуации, когда во время дозирования петля-дозатор промывается объёмом газа-носителя, соответствующим  $1 \div 2$  объёма петли. При этом в изотермическом режиме величину (**b**) удалось снизить практически до нуля. Расхождение расчётного (одноточечная градуировка по воздуху) и номинального содержания воды не превысило 15% во всём измерительном диапазоне. В режиме программирования свободный член (**b**) также значительно уменьшился, однако, полностью избавиться от него не удалось. При градуировке по воздуху в режиме программирования расхождение расчетного и номинального влагосодержания в точке 15 ppm (аналогичной точке 1 на рис.4) составило  $30 \div 35\%$ .

Выяснение причин обнаруженного эффекта выходит за рамки данной работы. Можно лишь предположить, что явление обусловлено взаимодействием газообразной  $H_2O$  с внутренней поверхностью петли-дозатора и с неподвижной фазой колонки, причём это взаимодействие существенно даже при температурах  $120 \div 180$  °С.

Таким образом, показано, что градуировочная характеристика по воде линейна от 15 до 30 000 ppm. Подобран режим дозирования пробы, обеспечивающий возможность градуировки по одной точке во всём линейном диапазоне. Показана возможность использования атмосферного воздуха в качестве средства градуировки.

Неопределённость измерения [2] воды в газовых средах предлагаемым способом складывается из ряда составляющих. Основной составляющей является неопределённость аттестации молярной доли воды в градуировочной смеси. Термогигрометр ИВА-6 позволяет производить измерения с точностью от 10 до 30 % в зависимости, главным образом, от влажности воздуха. Бинарные смеси, приготовленные весовым способом, обеспечивают неопределённость не выше 4 %. Другим существенным источником неопределённости является установление равновесия

газообразной воды с различного рода поверхностями газовых коммуникаций или с датчиками термогигрометра. Некоторые из этих равновесий могут устанавливаться весьма длительное время, и не всегда существует уверенность в том, что процесс завершён. Эту неопределённость можно оценить от 5 до 15 %, причём она тем выше, чем ниже содержание влаги в пробе.

Таким образом, в зависимости от используемых средств градуировки и влажности пробы неопределённость измерения молярной доли воды в газах варьируется от 10 до 25 %.

### **Заключение**

В ходе проведённых исследований была продемонстрирована пригодность хромато-масс-спектрометра для измерения влагосодержания в различных газовых средах.

Диапазон измерений от 15 до 30 000 ppm (более трёх порядков величины).

Для измерений с точностью на уровне 20÷25% показана приемлемость одноточечной градуировки прибора по атмосферному воздуху.

Для более точных измерений показана приемлемость градуировки с использованием бинарных смесей, приготовленных весовым способом.

Хромато-масс-спектрометрический метод анализа воды в газах может быть рекомендован для случаев, когда иной способ анализа затруднителен, когда в распоряжении имеется сравнительно небольшой объём пробы, или, когда определение воды является элементом комплексной измерительной задачи, решаемой при помощи хромато-масс-спектрометра.

### **Литература**

1. NIST Chemistry WebBook, SRD 69. Water. URL: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7732185&Units=SI&Mask=4> (дата обращения: 17.04.2017).
2. ГОСТ Р 54500.3-2011/Руководство ИСО/МЭК 98-3:2008. НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЬ ИЗМЕРЕНИЯ. Руководство по выражению неопределённости измерения. Часть 3. ISO/IEC Guide 98-3:2008 Uncertainty of measurement - Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995) (IDT)

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК  
БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ, ПРИГОТОВЛЕННЫХ ИЗ ВЫСОКОЧИСТЫХ  
ВЕЩЕСТВ, ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ ИХ В КАЧЕСТВЕ ЭТАЛОНОВ  
СРАВНЕНИЯ В СОСТАВЕ ГОСУДАРСТВЕННОГО ПЕРВИЧНОГО  
ЭТАЛОНА ПОКАЗАТЕЛЯ pH АКТИВНОСТИ ИОНОВ ВОДОРОДА  
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ГЭТ 54-2011

В.И. Добровольский, В.А. Звездина, С.В. Прокунин, А.Н. Щипунов

*ФГУП «ВНИИФТРИ»*

Доклад посвящен исследованию метрологических характеристик буферных растворов приготовленных из высокочистых веществ, и оценки пригодности их использования в метрологических работах, проводимых на Государственном первичном эталоне показателя pH активности ионов водорода в водных растворах ГЭТ 54-2011.

Измерения в области pH-метрии являются неотъемлемой частью при контроле состава водных растворов и других жидких сред. Важным является не только определить уровень концентрации ионов водорода, но и знать, с какой точностью определена данная величина. Следует отметить, что развитие аналитического приборостроения позволило создать высокоточные средства измерений, которым требуется метрологическое обеспечение на уровне  $\pm 0,006$  pH. Такие средства измерений применяются практически во всех отраслях промышленности, где необходимо измерять значение водородного показателя (pH) с высокой точностью, а именно в медицине, фармацевтике, сельском хозяйстве, экологии, научных исследованиях, при сертификации различной продукции.

Согласно [1], значение pH включает в себя активность одного вида ионов и, следовательно, не может быть измерено непосредственно.

Величина pH соответствует отрицательному десятичному логарифму активности ионов водорода  $a_H$  в растворе:

$$pH = -\log(a_H) \quad (1)$$

или в терминах концентраций:

$$pH = -\log(c_H y_H / c^0) \quad (2)$$

$$pH = -\log(m_H \gamma_H / m^0) \quad (3)$$

где  $c_H$  – молярная концентрация ионов водорода, моль·дм<sup>-3</sup>;  
 $c^0$  – молярная концентрация ионов водорода в стандартном состоянии, равная 1 моль·дм<sup>-3</sup>;

$m_H$  – моляльность ионов водорода, моль·кг<sup>-1</sup>;  
 $m^0$  – моляльность ионов водорода в стандартном состоянии, равная 1 моль·кг<sup>-1</sup>;

$u_H$ ,  $\gamma_H$  – коэффициенты активности ионов водорода в двух системах выражения концентрации.

Для хранения, воспроизведения и передачи единицы рН во ФГУП «ВНИИФТРИ» разработан эталон, утвержденный в 2011 году Росстандартом в качестве государственного первичного эталона под регистрационным номером ГЭТ 54-2011 [2].

Передачу единицы от ГЭТ 54-2011 выполняют с помощью специальных растворов (рабочих эталонов рН), совокупность значений рН которых при разных температурах образует ряд реперных точек шкалы рН. Все эти растворы являются буферными, то есть обладают способностью сохранять практически постоянной концентрацию ионов водорода при добавлении небольших количеств кислоты или основания. В России для первичного метода определения рН используют буферные растворы, описанные в ГОСТ 8.134 ГСИ «Метод измерений рН на основе ячеек Харнеда» [3].

Следует также отметить, что во всех первичных измерениях рН в качестве измерительного электрода используют водородный электрод, который получают путем барботирования газообразного водорода при атмосферном давлении 101325 Па через раствор с концентрацией ионов водорода 1 моль/л с погруженной в него платиновой пластиной, покрытой платиновой чернью.

Свойства электрохимической системы «электрод - электролит» в значительной степени зависят от наличия примесей – даже незначительные количества посторонних веществ (как органических, так и неорганических) легко адсорбируются в межфазном слое и существенно искажают его свойства [4]. Поэтому к чистоте химических веществ в электрохимических измерениях предъявляются высокие требования. Также необходимо максимально возможно снизить попадание примесей на поверхность электрода до и во время измерений. Измерения следует проводить в ячейках из кварцевого стекла, фторопласта или других материалов, не выделяющих примесей в исследуемую систему. Подготовительные операции должны включать тщательную очистку применяемых реактивов, многократную перегонку растворителей, перекристаллизацию и прокаливание солей. Во многих случаях недопустим контакт измеряемой системы с воздухом из-за наличия в нем следов углекислого газа, поэтому измерения проводят в атмосфере водорода или инертного газа (аргона, гелия и др.). При этом необходимо следить за полнотой вытеснения воздуха из системы. Как буферный раствор, так и газ должны быть тщательно очищены от посторонних

примесей. Устанавливаемое в этих условиях значение потенциала воспроизводимо и стабильно во времени. Малейшие примеси соединений ртути или мышьяка, а также сероводорода и ряда других соединений резко ухудшают стабильность и «отравляют» электрод.

При опытной эксплуатации ГЭТ 54-2011 было отмечено заметное смещение значений рН при одинаковых массах навесок веществ используемых для приготовления буферного раствора - эталона сравнения. Следует отметить, что данное смещение наблюдалось только при смене партии химических реактивов, из которых изготавливались эталоны сравнения. Был сделан вывод, что данное смещение происходит из-за влияния примесей находящихся в химических веществах, из которых изготавливаются эталоны сравнения.

В ходе предварительных экспериментов, результаты которых представлены в таблице 1 на примере одной партии химического вещества, было установлено, что для демпфирования значений рН при эксплуатации ГЭТ требуется предварительная очистка химических веществ, используемых для приготовления эталонов сравнения, которые используются как расходный материал в ГЭТ 54-2011 [5,6].

Таблица 1 – Зависимость значения водородного показателя фталатного буферного раствора от чистоты вещества, входящего в его состав при  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Наименование вещества	Значение рН 5%-го раствора гидрофталата калия
Гидрофталат калия марки «ч.д.а.» до очистки	$3,899 \pm 0,004$
Гидрофталат калия марки «ч.д.а.» после очистки методом однократной перекристаллизации	$4,004 \pm 0,004$

Как видно из таблицы, величина водородного показателя фталатного буферного раствора до его очистки составляет 3,899 рН при  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . После проведения однократной перекристаллизации данная величина при той же температуре составила 4,004, что хорошо согласуется с [3,7] и показывает влияние примесей на величину рН. Расхождение полученных результатов составляет 0,105 рН, что соответствует погрешности рабочих эталонов рН 3-го разряда.

Основной задачей исследования, являлось получение чистых химических веществ, для изготовления эталонов сравнения, используемых для приготовления буферных растворов, которые обладают стабильными и достоверными метрологическими характеристиками при воспроизведении

величины водородного показателя, с точностью, заявленной при утверждении государственного первичного эталона рН.

Перечень химических веществ, который был использован при создании эталонов сравнения в соответствии с ГОСТ 8.120 «ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений рН», [5] приведен в таблице 2.

Таблица 2 – Перечень химических веществ, используемый при создании эталонов сравнения рН

№ п/п	Наименование вещества	Химическая формула	Диапазон воспроизведения рН при температуре от 5 до 80 °С
1	Калий тетраоксалат	$\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	от 1,668 до 1,766
2	Калий гидротартрат	$\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	от 3,564 до 3,610
3	Калий фосфорнокислый однозамещенный	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	от 6,859 до 7, 500
4	Натрий фосфорнокислый двузамещенный	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	от 6,859 до 7, 500
5	Натрий тетраборат	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	от 8,885 до 9,395
6	Натрий углекислый кислый	$\text{NaHCO}_3$	от 9,730 до 10, 245
7	Кальция гидроксид	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	от 10,980 до 13,207

Эталонные сравнения получали либо очисткой, либо синтезом химических веществ с последующей доочисткой, если это необходимо. После получения очищенных химических веществ следовала стадия изготовления навесок порошков, согласно массам приведенных в ГОСТ 8.135-2004 [6].

Полученные навески помещали в специально подготовленную тару. При выборе конструкционного материала для тары, в которой хранились эталонные сравнения, руководствовались принципом минимального поступления примесей из материала тары.

Заключительный этап работы был посвящен определению величины водородного показателя полученных эталонов сравнения на ГЭТ 54-2011.

Процедура определения значений рН эталонных буферных растворов, основана на измерениях электродвижущей силы (ЭДС) в трех ячейках Харнеда:

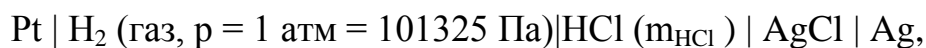
$\text{Pt} | \text{H}_2 (\text{газ}, p = 1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па}) | \text{ЭБР}, \text{Cl}^- (m_{\text{Cl}}) | \text{AgCl} | \text{Ag}$   
при трех разных значениях молярной концентрации хлорид-ионов  $m_{\text{Cl}} = 0,005 \text{ моль/кг}$ ;  $0,010 \text{ моль/кг}$  и  $0,015 \text{ моль/кг}$ .

ЭДС  $E$ , мВ, ячейки определялось по уравнению (4):

$$E = E^0 - k \cdot \lg \left( \frac{m_H \cdot m_{Cl} \cdot \gamma_H \cdot \gamma_{Cl}}{(m^0)^2} \right) \quad (4)$$

где  $k$  – коэффициент наклона,  $k = \frac{R \cdot T \cdot \ln 10}{F}$ ;  $R$  – универсальная газовая постоянная  $R = 8,3144621$ , Дж/(моль·К);  $T$  – температура буферного раствора, К;  $F$  – постоянная Фарадея  $F = 96485,3383$ , Кл/моль;  $m_H$  – моляльная концентрация ионов водорода, моль/кг;  $\gamma_H$  – коэффициент активности ионов водорода, моль/кг;  $m_{Cl}$  – моляльная концентрация ионов хлора, моль/кг;  $\gamma_{Cl}$  – коэффициент активности ионов хлора, моль/кг;  $E^0$  – стандартная разность потенциалов ячейки с водородным и хлорсеребряным полуэлементами, мВ (по определению, стандартный потенциал водородного электрода равен нулю при всех значениях температуры, поэтому  $E^0$  соответствует стандартному потенциалу хлорсеребряного электрода), зависимость которой от температуры представлена в [3].

Значение величины  $E^0$  определялось на основе измеренных ЭДС ячеек:



где  $m_{\text{HCl}}$  – моляльная концентрация соляной кислоты  $\text{HCl} = 0,01$  моль/кг,

и вычислялось по уравнению (4), учитывая, что  $\gamma_H \gamma_{Cl} = \gamma_{\pm}^2$ , где  $\gamma_{\pm}$  – средний ионный коэффициент активности соляной кислоты  $\text{HCl}$ , зависящий от концентрации.

Уравнение (4) приводилось к следующему виду (5):

$$-\lg \left( \frac{m_H \cdot \gamma_H \cdot \gamma_{Cl}}{m^0} \right) = \frac{E - E^0}{k} + \lg \left( \frac{m_{Cl}}{m^0} \right) \quad (5)$$

Значение величины  $-\lg \left( \frac{m_H \cdot \gamma_H \cdot \gamma_{Cl}}{m^0} \right) \equiv -\lg a_{\text{H}^+ \cdot \text{Cl}^-}$  находилось для трех значений моляльной концентрации хлорид-ионов  $m_{Cl}$ . По этим точкам

строился график в координатах  $-\lg \left( m \frac{m_H \cdot \gamma_H \cdot \gamma_{Cl}}{m^0} \right) = f(a_{\text{Cl}^-})$  и проводилась экстраполяция к  $m_{Cl} \rightarrow 0$ .

После этого вычислялось значение рН эталона сравнения по формуле (6):

$$pH = -\lg(a_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-})_{m_{Cl} \rightarrow 0} + \lg(\gamma_{\text{Cl}^-})_{m_{Cl} \rightarrow 0}, \quad (6)$$

где ионный коэффициент активности хлорид-ионов  $\gamma_{\text{Cl}^-}$ , моль/кг, который вычислялся по условию Бейтса-Гуттенгейма с использованием формулы (7):

$$\lg \gamma_{Cl} = - \frac{A \sqrt{\frac{I}{m^0}}}{1 + 1,5 \cdot \sqrt{\frac{I}{m^0}}}, \quad (7)$$

где  $I$  – ионная сила раствора, моль/кг;  $A$  – константа Дебая-Хюккеля .

Выражение (7) справедливо, когда  $I < 0,1$  моль/кг.

Структурная схема установки, реализующей первичный метод измерений рН, представлена в [3].

Из полученного эталона сравнения приготавливались буферные растворы, в которые добавлялись навески хлористого натрия, чтобы содержание хлорид-ионов соответствовало молярным концентрациям 0,005 моль/кг, 0,01 моль/кг, 0,015 моль/кг в растворе.

После этого проводилось измерение потенциалов хлорсеребряных электродов при температуре 25 °С на трех ячейках Харнеда (№ 1, № 2, № 3). В измерительные ячейки устанавливались платинированные водородные и хлорсеребряные электроды [8-10]. Измерялось ЭДС ячеек Харнеда, поочередно подключая измеритель напряжения к водородному и хлорсеребряному электродам каждой из трех ячеек. Показания записывались в журнал измерений. Измерения проводились с интервалом 5 мин в течение не менее трех часов для каждого электрода сравнения.

Измеренные значения напряжения принимались в качестве значений ЭДС ячеек, путем усреднения полученных результатов.

Для подтверждения метрологических характеристик полученных эталонов сравнения были проведены три последовательных эксперимента в одинаковых условиях. Для проверки временной стабильности водородного показателя, интервал между экспериментами подбирался так, чтобы охватить весь срок годности полученных эталонов сравнения.

В качестве примера приведены результаты эксперимента № 3, которые представлены на рисунке. В таблице 3 представлены сводные результаты по исследованию метрологических характеристик эталонов сравнения всех проведенных экспериментов.

На каждом графике представлена величина коэффициента достоверности аппроксимации ( $R^2$ ) - это значение, которое характеризует точность аппроксимации и показывает, насколько точно теоретическое распределение описывает реальное распределение. Его значение может лежать в диапазоне от 0 до 1. Чем ближе  $R^2$  к 1, тем точнее модель описывает имеющиеся данные. Как видно из представленных данных, уровень величины  $R^2$  не опускается ниже 0,9031, что свидетельствует о хорошем соответствии трендовой модели исходным данным.



Таблица 3 – Результаты экспериментов по исследованию метрологических характеристик эталонов сравнения при  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Наименование эталона	Среднее значение ЭДС в ячейках в эксперименте № 3, В			$pH_{\text{эксп.}}$			$pH_{\text{уст.}}$ [3,7]
	Ячейка № 1	Ячейка № 2	Ячейка № 3	Эксперимент № 1	Эксперимент № 2	Эксперимент № 3	
Калий тетраоксалат	0,463406	0,445763	0,435430	$1,679 \pm 0,004$	$1,680 \pm 0,004$	$1,680 \pm 0,004$	1,680
Калий гидротартрат	0,572669	0,554526	0,543947	$3,557 \pm 0,004$	$3,556 \pm 0,004$	$3,557 \pm 0,004$	3,557
Калий фосфорнокислый однозамещенный и Натрий фосфорнокислый двузамещенный	0,770002	0,751933	0,741226	$6,864 \pm 0,004$	$6,864 \pm 0,004$	$6,864 \pm 0,004$	6,865
Натрий тетраборат	0,904821	0,887017	0,876591	$9,178 \pm 0,004$	$9,179 \pm 0,004$	$9,179 \pm 0,004$	9,180
Натрий углекислый кислый	0,956383	0,938197	0,927522	$10,011 \pm 0,004$	$10,012 \pm 0,004$	$10,011 \pm 0,004$	10,012
Гидроокись кальция	1,099824	1,081274	1,070229	$12,445 \pm 0,006$	$12,447 \pm 0,006$	$12,447 \pm 0,006$	12,450

В представленной таблице величина водородного показателя  $pH_{\text{эксп}}$  во всех экспериментах лежит в допустимых интервалах, что подтверждает временную стабильность для всех эталонов сравнения.

При сравнении полученных результатов  $pH_{\text{эксп.}}$  с  $pH_{\text{уст.}}$  [3,7] видно, что полученные значения совпадают в пределах неопределенности ГЭТ 54-2011. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о правильном подходе к выбору способа создания эталонов сравнения, входящих в состав ГЭТ 54-2011.

Для изготовления эталонов сравнения следует использовать химические реактивы только после их «очистки».

## Литература

1. Р. Бейтс. Определение рН. Теория и практика /Издательство «Химия», 1972, стр. 247-251;
2. <http://www.gos-etalon.ru/DB/com/index.htm?RU,ETALON>;
3. ГОСТ 8.134-2014 Государственная система обеспечения единства измерений. Метод измерений рН на основе ячеек Харнеда;
4. Багоцкий В.С. Основы электрохимии. – М.: Химия, 1988. – 400 с.: ил.;
5. ГОСТ 8.120-2014 Государственная поверочная схема для средств измерений рН.
6. ГОСТ 8.135-2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандарт-титры для приготовления буферных растворов - рабочих эталонов рН 2-го и 3-го разрядов. Технические и метрологические характеристики. Методы их определения.
7. R.P. Buck et al. Measurement of pH. Definition, Standards, and Procedures (IUPAC Recommendations 2002). Pure Appl. Chem., Vol. 74, No. 11, 2002, pp. 2169–2200.
8. Глаздов А.А., Прокунин С.В. Опыт применения новых хлорсеребряных электродов изготовленных для Государственного первичного эталона показателя рН / Метрология в XXI веке. Доклады IV научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и специалистов, 2 марта 2016, Менделеево. – Менделеево: ФГУП «ВНИИФТРИ». – 2016. С. 107 – 112.
9. Глаздов А.А., Прокунин С.В., Апрелев А.В. Изучение стабильности потенциалов хлорсеребряных электродов, изготовленных для государственного первичного эталона показателя рН / Альманах современной метрологии, 2016, №6, С. 59-63.
10. В.И. Добровольский, С.В. Прокунин, И.В. Морозов, А.А. Глаздов. Исследование метрологических характеристик хлорсеребряных электродов Государственного первичного эталона показателя рН активности ионов водорода в водных растворах ГЭТ 54 – 2011 Измерительная техника. 2016. № 9. С. 68-70.

## СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ГОСУДАРСТВЕННОГО ПЕРВИЧНОГО СПЕЦИАЛЬНОГО ЭТАЛОНА ЕДИНИЦЫ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЧАСТИЦ В АЭРОДИСПЕРСНЫХ СРЕДАХ»

Ю.А. Кустиков, Д.Н. Козлов, О.А. Пинчук, Ю.А. Крамаренко

*ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева».*

Взвешенные частицы в воздухе (аэрозоли) являются вторым по опасности после озона фактором, влияющим на здоровье человека. Это явилось причиной быстрого роста парка средств измерения массовой концентрации аэрозолей.

В период с 2000 по 2003 гг. во ВНИИМ была создана установка высшей точности УВТ 105-А-2003, а в 2003 г. на базе УВТ 105-А-2003 был утвержден государственный первичный специальный эталон единицы массовой концентрации частиц в аэродисперсных средах ГЭТ 164-2003. С 2003 г. парк средств измерений массовой концентрации частиц в воздушных средах претерпевает значительные изменения по своему структурному и количественному составу. В первую очередь этому способствовало введение в действие законов Российской Федерации № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений», № 96-ФЗ «Об охране окружающей среды», № 52-ФЗ «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения», а также появление в 2010 г. новых национальных гигиенических нормативов, устанавливающих требования к предельно допустимым концентрациям загрязняющих веществ (в том числе – взвешенных частиц) в атмосферном воздухе населенных мест.

Особенностью новых нормативов является то, что в них впервые сформулированы требования к предельно допустимым концентрациям респираторных фракций аэрозолей – РМ<sub>2.5</sub> и РМ<sub>10</sub>. Таким образом, в РФ возникла необходимость применения новых типов анализаторов аэрозолей, оснащенных преобразователями фракционного состава и осуществляющих разделение частиц по фракциям, обеспечивающих контроль не только предельно допустимых концентраций всех взвешенных частиц, но и концентраций отдельных фракций частиц (РМ<sub>2.5</sub>, РМ<sub>10</sub>).

Необходимость решения задачи метрологического обеспечения измерителей массовой концентрации новых типов обусловила постановку работы по совершенствованию комплекса аппаратуры в составе эталона, которая завершилась утверждением государственного первичного специального эталона ГЭТ 164-2016.

В основу государственного первичного эталона ГЭТ 164 положены два метода измерений: гравиметрический метод измерения массовой концентрации взвешенных частиц и радиоизотопный метод измерения.

Гравиметрический метод измерения, который является первичным методом, в том числе, и по определению документов Консультативного комитета по количеству вещества ВРМ, служит для воспроизведения единицы массовой концентрации взвешенных частиц.

Радиоизотопный метод основан на поглощении  $\alpha$ -излучения слоем аэрозольных частиц, предварительно осажденных на фильтре, и служит для передачи единицы массовой концентрации взвешенных частиц.

Сравнение метрологических характеристик первичных эталонов единицы массовой концентрации взвешенных частиц показывает, что усовершенствованный эталон обладает расширенной неопределенностью не хуже, чем национальные эталоны других стран, однако обладает более широким диапазоном измерения и нацелен на решение большего числа измерительных задач.

В настоящее время создана группа рабочих эталонов, обеспечивающих передачу единицы массовой концентрации в различных регионах Российской Федерации.

Материалы доклада опубликованы в журнале «Измерительная техника», № 12, 2017 г., стр. 37- 40.

## НОВОЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДА В ТВЁРДОЙ ПРОБЕ

Л.А. Конопелько<sup>1</sup>, А.М. Полянский<sup>2</sup>, В.А. Полянский<sup>3</sup>, Ю.А. Яковлев<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

<sup>2</sup>ООО «НПК ЭПТ», <sup>3</sup>ИПМаш РАН

Водород является самым опасным элементом для всех конструкционных материалов. Наличие его внутри материалов приводит к металлургическим дефектам, снижению усталостной прочности, пластичности и трещиностойкости, индуцирует развитие коррозии, стресс-коррозии, хладноломкости. Статистика техногенных аварий в нефтегазовом комплексе показывает, что в 80% случаев разрушение конструкций спровоцировал растворенный в металле водород. Для всех групп металлов и сплавов его концентрация нормирована стандартами. Иногда задают "норму" и предельно допустимую концентрацию.

Самая острая проблема современности состоит в использовании высокой доли вторичного металла, что приводит к повышенным концентрациям водорода в готовой продукции. Основной производитель чёрных металлов – Китай – уже использует при производстве сталей высокий процент металлолома. Евросоюз принял директиву о 100% утилизации вторичных металлов на своей территории до 2025 года. Это означает, что доля металлолома в европейских сталях может составить 70 % (при современной норме – не более 7 %). Из-за исчерпания рудных запасов по некоторым жаропрочным сплавам доля вторичного металла уже сейчас составляет 100 %.

Россия интегрирована в мировой процесс разделения труда. Вопрос согласования СИ и стандартов становится определяющим в обеспечении безопасности. Водород является единственным элементом, по которому отсутствует согласованная нормативная база. Международные сличения и исследования, проведенные по европейской рамочной программе, показали расхождение до семи раз! между аттестованным и реальным содержанием водорода в эталонах различных производителей.

Основными проблемами являются:

\*разнородность материалов, необходимых для создания эталонной базы;

\*широкий диапазон и чрезвычайно низкие значения нормированных концентраций водорода, которые составляют от 0,04 [млн-1] для алюминиевых сплавов до 30 [млн-1] для титановых сплавов;

\*неспособность большинства имеющихся на рынке СИ обеспечить измерения во всем диапазоне концентраций водорода и для всей

номенклатуры сплавов, необходимых для функционирования современной промышленности.

Мы разрабатываем отечественную метрологическую базу, средства и методы измерения содержания водорода на основе нового эталона потока водорода в вакуум и универсального масс-спектрометрического метода измерения концентраций водорода. Быстрое решение существующих проблем будет означать лидерство РФ в обеспечении надёжного и безопасного функционирования объектов ОПК и объектов гражданского назначения, особенно в условиях крайнего Севера, позволит осуществить импортозамещение СИ в этой критически важной области, улучшить качество существующих материалов и создать новые материалы шестого технологического уклада. С 2000 года выпускается серийно отечественный универсальный масс-спектрометрический анализатор водорода АВ-1, который может стать основой для быстрого внедрения разрабатываемых технологий.

Материалы доклада опубликованы в журнале «Измерительная техника» № 12 2017 г., стр. 46 – 50.

## РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА УГЛЕРОДА НОВОГО ТИПА

Я.К. Чубченко<sup>1</sup>, Л.А. Конопелько<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»,

<sup>2</sup>ФГАОУВО СПбНИУ ИТМО

В последние десятилетия важной задачей в области экологии, медицины, энергетики, криминалистики, фармацевтики, геохимии, пищевой промышленности является определение изотопного состава углерода.

Изотопный анализ помогает решать такие задачи, как обнаружение язвенной болезни [1], допинг-контроль [2], изучение геохимического цикла углерода [3], определение месторождения и качества нефти и газа [4,5], контроль качества пищевой продукции [6,7,8,9], идентификация происхождения наркотических веществ [10], контроль качества медикаментов [11].

Быстрое развитие отечественного парка аналитических приборов определения изотопного состава углерода в газообразных средах невозможно без разработки и выпуска нового типа отечественных стандартных образцов – газовых смесей в баллонах под давлением, прослеживаемых к международному эталону VPDB.

В работе выполнен анализ существующих методов определения изотопного состава углерода, даны рекомендации по разработке нового типа стандартных образцов  $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ , сформулированы основные требования к погрешности их аттестации.

### Литература

- 1 Graham D.Y. et al. *Campylobacter pylori* detected noninvasively by the  $^{13}\text{C}$ -urea breath test. *The Lancet* 1987, p. 1174.
- 2 Saudan C. et al. Testosterone and doping control. *Br J Sports Med*, 2006, 40, p. 21.
- 3 Prosenjit Ghosh, Willi A. Brand. Stable isotope ratio mass spectrometry in global climate change research. *International Journal of Mass Spectrometry* 228 (2003) 1–33.
- 4 D.D. Coleman, "Geochemical Fingerprinting: Identification of Storage Gas Using Chemical and Isotopic Analysis," *Underground Storage of Natural Gas - Theory and Practice*, M. R. Tek (editor), Gulf Publishers, 1989.
- 5 Malvin Bjarøy, Keith Hall Janine Jumeau. Stable carbon isotope ratio analysis on single components in crude oils by direct gas

- chromatography—isotope analysis. Trends in Analytical Chemistry. Volume 9, Issue 10, November–December 1990, Pages 331-337.
- 6 ГОСТ 31714-2012 «Соки и соковая продукция. Идентификация. Определение стабильных изотопов углерода методом масс-спектрометрии».
  - 7 ГОСТ Р 55460-2013 «Продукция алкогольная. Идентификация. Метод определения отношения изотопов  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  диоксида углерода в игристых винах и напитках брожения».
  - 8 ГОСТ 32710-2014 «Продукция алкогольная и сырье для ее производства. Идентификация. Метод определения отношения изотопов  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  спиртов и сахаров в винах и сусле».
  - 9 Antje Schellenberg et.al. Multielement stable isotope ratios (H, C, N, S) of honey from different European regions. Food Chemistry 121 (2010) 770–777.
  - 10 Э.М. Галимов и др. Идентификация географического места происхождения наркотических веществ на основе изотопного анализа углерода и азота. Масс-спектрометрия 1(1), 1 - 8 (2004).
  - 11 J. P. Jasper, B.J. Westenberger, J.A. Spencer, L.F. Buhse, and M. Nasr, "Stable Isotopic Characterization of Active Pharmaceutical Ingredients," Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, Volume 35, Issue 1, April 2004, Pages 21-30.

Материалы доклада опубликованы в журнале «Измерительная техника» № 12 2017 г., стр. 50 – 53.