

УДК 535.232.1

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕРВИЧНЫЙ ЭТАЛОН ЕДИНИЦЫ КОЛИЧЕСТВА ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ: ВЧЕРА, СЕГОДНЯ, ЗАВТРА

А.С. Лесков

ФГУП «ВНИИФТРИ», Менделеево, Московская обл.
kafed@vniiftri.ru

В работе представлен метод электронного парамагнитного резонанса, говорится о возможностях ЭПР-спектроскопии, её востребованности в целом ряде областей науки. Описывается Государственный первичный эталон единицы количества парамагнитных центров (КПЦ) ГЭТ 83-2017, приводится история его создания, перспективы дальнейшего развития.

The work presents the method of electron paramagnetic resonance, possibilities of EPR spectroscopy, its demand in a number of areas of science. The State primary standard for the unit of the number of paramagnetic centers (NPC) of GET 83-2017 is described, the history of its development and the prospects for further development.

Ключевые слова: парамагнитный резонанс, ЭПР-спектроскопия, метод ЭПР, парамагнитный центр, Государственный первичный эталон.

Key words: paramagnetic resonance, EPR spectroscopy, EPR method, paramagnetic center, State primary standard.

Введение

Явление электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), открытое в СССР Е.К. Завойским (1944), легло в основу одной из непрерывно развивающихся областей магниторезонансной спектроскопии — ЭПР-спектроскопию, позволяющей исследовать свойства веществ в различном агрегатном состоянии на атомном и молекулярном уровнях при предельно малых концентрациях парамагнитных центров.

Парамагнитный центр характеризуется наличием постоянного магнитного момента, носителем которого является электронная оболочка атома или молекулы. Большинство веществ содержит атомы и молекулы, имеющие скомпенсированный электронный магнитный момент и недоступные для исследований средствами ЭПР-спектроскопии. Исключением являются некоторые газы (молекулярный кислород, окись азота), соединения редкоземельных элементов и элементов группы железа. Парамагнитными центрами являются также свободные радикалы. Во всех ПЦ присутствуют так называемые неспаренные электроны, обладающие постоянным магнитным моментом.

В отсутствие внешнего магнитного поля магнитные моменты ПЦ ориентированы случайным образом, их энергия практически не отличается друг

от друга. При наложении постоянного магнитного поля магнитные моменты ПЦ ориентируются в поле, и их энергетические уровни расщепляются в зависимости от величины магнитного момента (эффект Зеемана). Если энергия квантов электромагнитного излучения, действующего на систему ПЦ во внешнем магнитном поле, равна разности энергий между соседними уровнями, то такое излучение будет вызывать переходы между энергетическими уровнями, сопровождаясь резонансным поглощением энергии электромагнитного излучения, что и стало предметом открытия Е.К. Завойского. Метод ЭПР-спектроскопии отличается тем, что он является неразрушающим и обладает высокой чувствительностью.

Востребованность ЭПР-спектроскопии

Неограниченными возможностями ЭПР-спектроскопия обладает в такой необозримо широкой области науки, как *химия*. Данному методу доступны для исследования любые вещества, содержащие неспаренный электрон, который испытывает на себе воздействие всех элементов, входящих в состав молекулы вещества, что проявляется в структуре спектра ЭПР конкретного вещества, делая его «визитной карточкой» данного вещества и открывая дорогу, в случае необходимости, для идентификации этих веществ.

Интерес к методу ЭПР применительно к исследованиям в области *биологии, медицины и экологии* объясняется тем, что данный метод, как правило, является экспресс-методом изучения на атомно-молекулярном уровне парамагнитных комплексов металлопротеидов, железа, меди, молибдена, марганца, кобальта, никеля, играющих важную роль в жизнедеятельности биологических систем.

Особенно эффективен метод ЭПР при изучении свободно радикальных состояний, имеющих различную природу. Так, возможность применения ЭПР-спектроскопии в целях *дозиметрии* основана на том, что под действием ионизирующего излучения в большинстве веществ образуются ПЦ. Алаиновая ЭПР-дозиметрия прочно заняла своё место в радиационной медицине, клинической радиологии, при стерилизации медицинских материалов и пищевых продуктов. Наряду с этим направлением получила развитие *аварийная дозиметрия*, которая опирается на использование зубной эмали людей и животных, подвергшихся облучению при ядерных катастрофах.

Возможности ЭПР-спектроскопии используются при *таможенном контроле* пищевых продуктов в соответствии с требованиями Технического регламента Таможенного союза 034/2013 «О безопасности мяса и мясной продукции» (ГОСТ Р 52529-2006 «Мясо и мясные продукты. Метод электронного парамагнитного резонанса для выявления радиационно-обработанных мяса и мясопродуктов, содержащих костную ткань», внесённый в Приложение к указанному ТР) [1–5].

Вопросы метрологического обеспечения в данном виде измерений, как правило, решаются признанными на мировом уровне фирмами — производителями измерительной и аналитической аппаратуры. В частности, такой фирмой является фирма «Брукер» (ФРГ). В лаборатории радиационной физики НИСТА (США) установлен ЭПР-спектрометр этой фирмы, который используется в качестве исходной установки для измерений поглощённой дозы ионизирующих излучений и для исследований свободных радикалов при радиоллизе широкого круга веществ.

В нашей стране первый лабораторный макет ЭПР-спектрометра был создан в СССР в 1944 г. лауреатом Ленинской премии Е.К. Завойским. Первые промышленные образцы ЭПР-спектрометров были созданы в 50-е годы прошлого века в ИХФ АН СССР, НИФХИ им. Л.Я. Карпова и в ОКБ автоматики Минхимпрома.

Измерения с использованием ЭПР-спектрометров всегда ведутся с помощью рабочего эталона (РЭ) с известным значением КПЦ.

До 1968 года возможность поверки таких РЭ в России отсутствовала и появилась только после создания во ВНИИФТРИ абсолютного ЭПР-спектрометра АПС-1 (установка была утверждена Госстандартом в 1972 году в качестве исходной образцовой). Данная установка служила для аттестации и поверки стандартных образцов, выполнявших функции РЭ и обеспечивавших измерение чувствительности, стабильности резонансных условий и других характеристик ЭПР-спектрометров, включая измерения КПЦ в исследуемых образцах в диапазоне от 10^{14} до 10^{18} . На основе установки АПС-1 был создан и утверждён в 1975 году Государственный первичный эталон единицы ДРПВ (ГЭТ 83-75).

После сорока лет эксплуатации в 2014 году был поставлен вопрос о модернизации ГЭТ 83-75. Совершенствование эталона (расширение функциональных возможностей) включало в себя изменение названия воспроизводимой величины, а также обновление элементной базы Государственного первичного эталона ГЭТ 83-75. Возможности современных СИ позволили предложить и обосновать новый метод и уравнение измерений другой физической величины, более востребованной на практике, чем единица ДРПВ. Такой величиной является количество парамагнитных центров (КПЦ). Переход от воспроизводимой эталоном прежней единицы измерения — дифференциальной резонансной парамагнитной восприимчивости (ДРПВ) к новой единице измерений — количества парамагнитных центров (КПЦ) устранило необходимость использования искусственно введённой единицы ДРПВ и связанные с этим трудности установления связей в профессиональной среде, включая международные связи и документы.

В результате модернизации был создан и утверждён в 2016 году Государственный первичный эталон единицы количества парамагнитных центров

(КПЦ) ГЭТ 83-2017, воспроизводящий единицу КПЦ в диапазоне значений КПЦ от 10^{14} до 10^{18} с относительным средним квадратическим отклонением воспроизведения размера единицы КПЦ, не превышающим 2 % на верхней границе значений КПЦ, и относительной неисключённой систематической погрешностью воспроизведения размера единицы КПЦ в пределах от 1,4 до 10 %, увеличивающейся в сторону уменьшения значений КПЦ.

Государственный первичный эталон единицы количества парамагнитных центров ГЭТ 83-2017 состоит из комплекса следующих технических средств:

- абсолютный ЭПР-спектрометр АПС-2;
- относительный ЭПР-спектрометр (компаратор);
- меры количества парамагнитных центров на основе ДФПГ в количестве 6 шт., выполненные согласно МГФК. 411636.001.

Абсолютный ЭПР-спектрометр АПС-2 служит для аттестации и поверки мер КПЦ в диапазоне значений КПЦ от 10^{16} до 10^{18} . Спектр ЭПР твёрдого ДФПГ представляет собой одиночный симметричный сигнал лоренцевой формы. Для такой формы линии было выведено уравнение для определения значения КПЦ в аттестуемой мере:

$$N = \frac{k}{2hg\beta} T \frac{V_{eff}}{Qf} \Delta H_{1/2} \frac{\Delta E_m}{E_0},$$

где

$k = (1,3806488 \pm 0,0000013) \cdot 10^{-16}$ эрг / К — постоянная Больцмана;

$h = (6,62606957 \pm 0,00000029) \cdot 10^{-27}$ эрг · с — постоянная Планка;

$g = 2,0031 \pm 0,0001$ — фактор спектроскопического расщепления используемого вещества дифенилпикрилгидразила (ДФПГ);

$\beta = (927,400915 \pm 0,000026) \cdot 10^{-19}$ эрг / Тл — магнетон Бора;

T — абсолютная температура в резонаторе, К;

V_{eff} — эффективный объём резонатора, см³;

Q — нагруженная добротность резонатора;

f — частота колебаний СВЧ, Гц;

$\Delta H_{1/2}$ — ширина линии ЭПР на полувысоте, Тл.

$$\frac{\Delta E_m}{E_0} = \frac{E_0 - E_m}{E_0},$$

где E_0 — напряжённость поля в отсутствие эффекта ЭПР; E_m — напряжённость поля при наличии эффекта ЭПР в условиях точного резонанса (т.е. в центре линии ЭПР, что обозначается индексом m). Форма линии ЭПР предполагается лоренцевой с шириной на полувысоте $\Delta H_{1/2}$.

В соответствии с уравнением измерений процедура аттестации эталонных мер КПЦ включает в себя измерения добротности рабочего резонатора, рабочей частоты, температуры в резонаторе, уровня сигнала ЭПР в относи-

тельных единицах и ширины спектральной линии ЭПР аттестуемой меры КПЦ.

Конструктивно АПС-2 оформлен в виде стола, на котором расположены магнит, волноводный тракт (включая генератор СВЧ сигналов), синхронный усилитель и векторный анализатор цепей. Также в состав АПС-2 входят источники питания аппаратуры, плата управления и ПК. Общий вид АПС-2 представлен на рисунке 1.

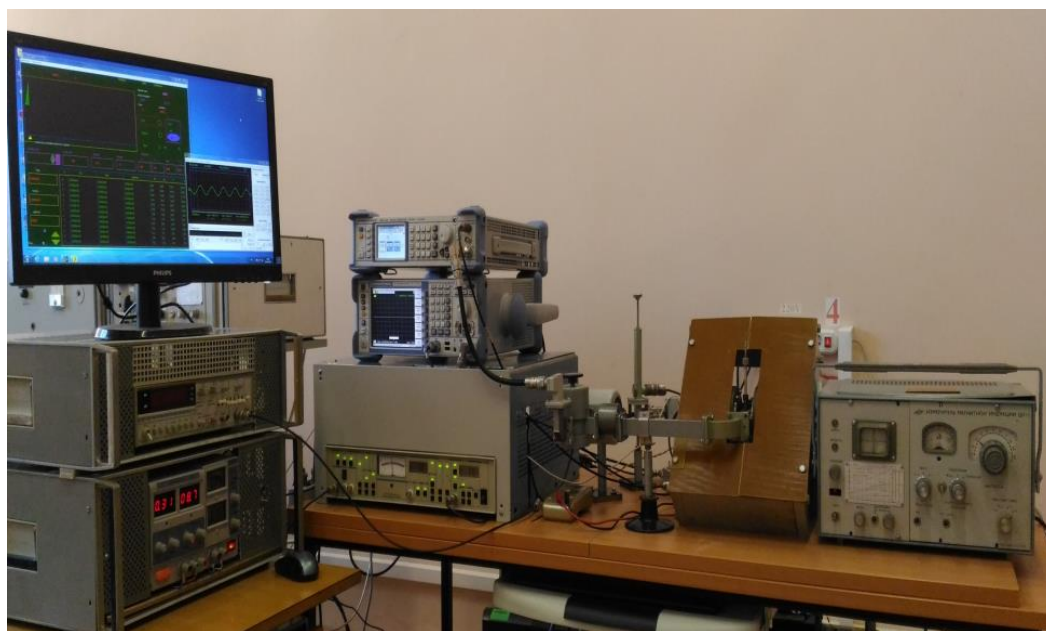


Рис. 1. Абсолютный ЭПР-спектрометр АПС-2

Аттестуемая мера КПЦ помещается внутрь рабочего резонатора, который расположен между полюсами магнита. Резонатор является частью волноводного тракта, подключённого к СВЧ-генератору ЧМ сигнала. Установка позволяет проводить измерения добротности резонатора и уровень сигнала ЭПР, необходимые для определения КПЦ.

На эталонной установке АПС-2 воспроизводится одно номинальное значение КПЦ, а диапазон (шкала) воспроизводимых значений КПЦ реализуется с помощью мер КПЦ, являющихся рабочими эталонами, на эталонном компараторе ОПС-2 с применением не только ДФПГ но и ультрадисперсионного алмаза (УДА) и оксида магния (ОМ). Общий вид ОПС-2 представлен на рисунке 2.



Рис. 2. Относительный ЭПР-спектрометр ОПС-2 (компаратор)

Аттестация и поверка мер КПП на установке ОПС-2 проводится с использованием комплекта эталонных мер КПП (рис. 3).

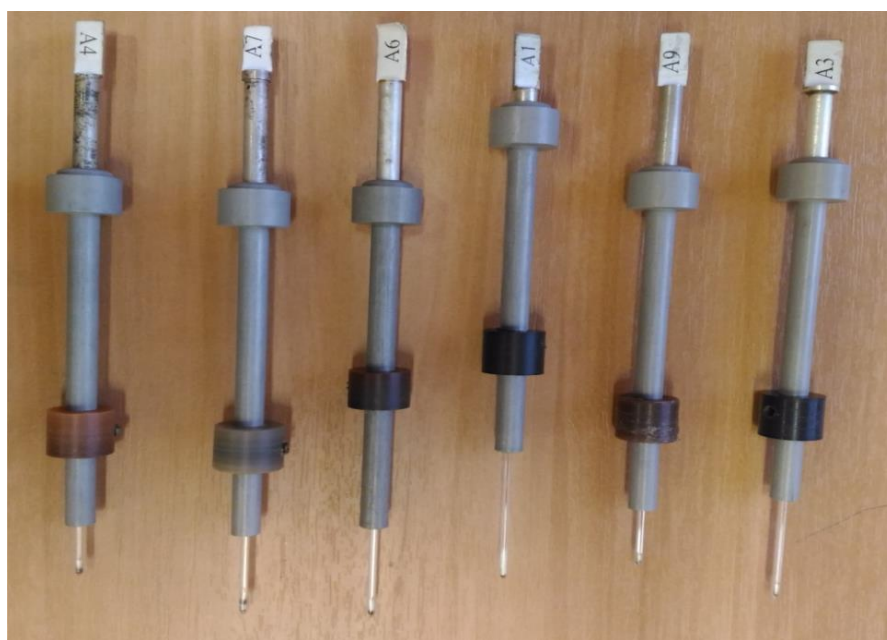


Рис. 3. Комплект эталонных мер КПП

Работа по модернизации эталона затронула и меры КПП. Была разработана техническая документация, пройдены процедуры внесения в Госреестр СИ.

Меры КЩ, перечисленные в таблице 1, предназначены для воспроизведения единицы КЩ при измерениях КЩ в различных веществах и материалах с использованием ЭПР-спектрометров.

Таблица 1

Варианты исполнения мер

Наименование	Исходное вещество меры	Диапазон воспроизведения единицы КЩ
Мера КЩ ОМ	Магний оксид ч.д.а. ГОСТ 4526	от 10^{14} до 10^{15}
Мера КЩ УДА	Алмаз синтетический ультра-дисперсионный УДА-В ТУ 84-1124-87	от 10^{15} до 10^{17}
Мера КЩ ДФПГ	Дифенилпикрилгидразил, кристаллизованный из толуола	от 10^{16} до 10^{18}

Меры КЩ могут применяться в качестве рабочих эталонов в региональных государственных центрах по стандартизации, метрологии и сертификации, заводских, научно-исследовательских и других аналитических лабораториях и учреждениях.

Относительная погрешность воспроизведения единицы КЩ мерой не более 10 %.

В результате модернизации ГПЭ была также переработана поверочная схема, регламентирующая порядок передачи размера единицы КЩ — единицы измерения 1 (один) от Государственного первичного эталона рабочим средствам измерений, каковыми являются серийные ЭПР-спектрометры с помощью рабочих эталонов в виде мер КЩ.

Государственная поверочная схема (ГПС) утверждена Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии 29 декабря 2018 года.

Настоящая Государственная поверочная схема распространяется на средства измерений параметров спектров электронного парамагнитного резонанса, включая количество парамагнитных центров, и устанавливает порядок передачи единицы количества парамагнитных центров (КЩ), единица измерения 1 (единица), от государственного первичного эталона средствам измерений с помощью рабочих эталонов.

Графическая часть Государственной поверочной схемы для средств измерений параметров спектров электронного парамагнитного резонанса представлена на рис. 4.

**ГОСУДАРСТВЕННАЯ ПОВЕРОЧНАЯ СХЕМА ДЛЯ СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЙ
ПАРАМЕТРОВ СПЕКТРОВ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА**

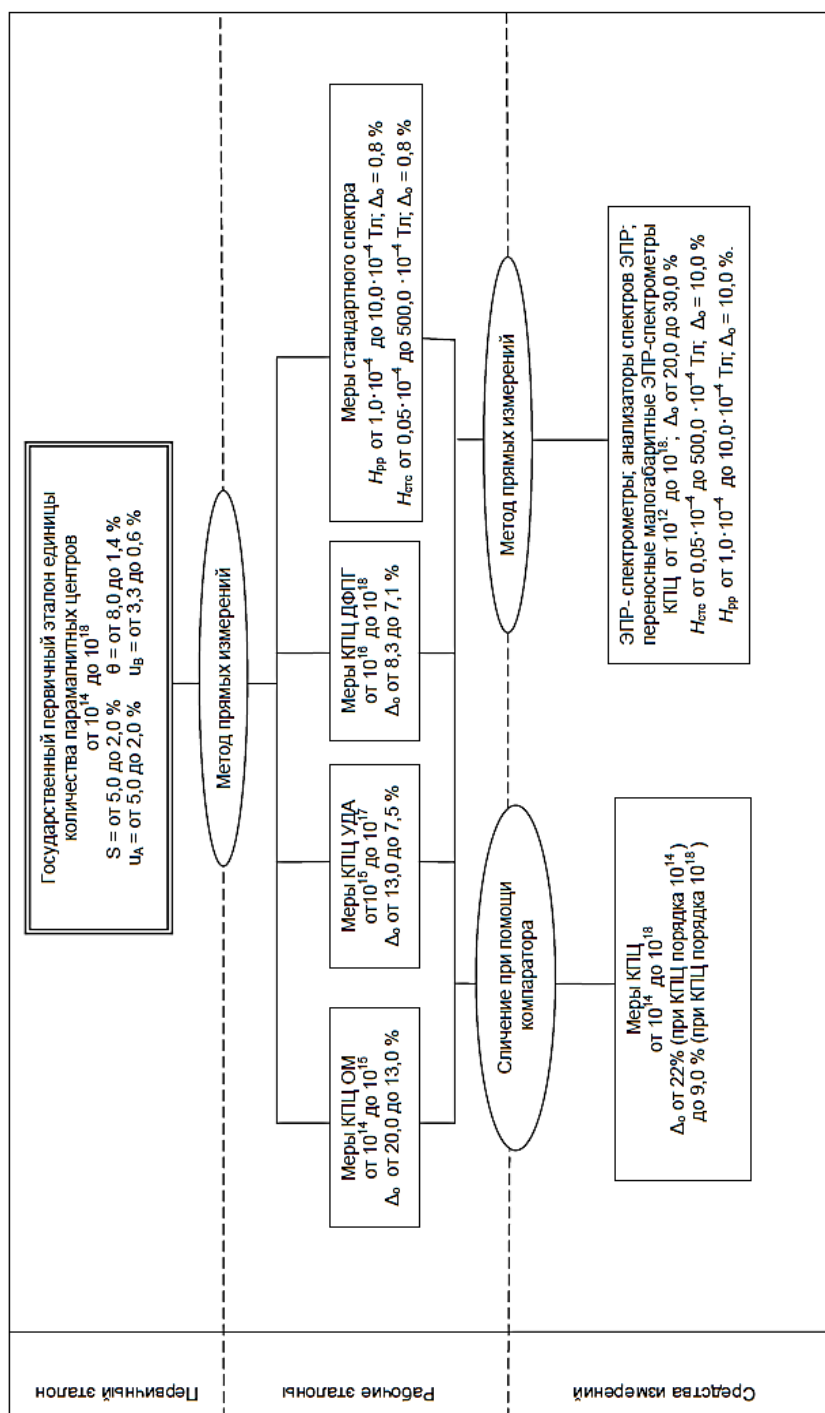


Рис. 4. Государственная поверочная схема для средств измерений параметров спектров электронного парамагнитного резонанса

Автор выражает глубокую благодарность м.н.с. Кувыкиной М.Б. за помощь в подготовке данной статьи.

Литература

1. Технический регламент Таможенного союза 034/2013 «О безопасности мяса и мясной продукции».
2. ГОСТ Р 52529-2006. Мясо и мясные продукты. Метод электронного парамагнитного резонанса для выявления радиационно-обработанных мяса и мясопродуктов, содержащих костную ткань.
3. ГОСТ 31652-2012. Продукты пищевые. Метод электронного парамагнитного резонанса для выявления радиационно-обработанных продуктов, содержащих кристаллический сахар.
4. ГОСТ 31672-2012. Продукты пищевые. Метод электронного парамагнитного резонанса для выявления радиационно-обработанных продуктов, содержащих целлюлозу.
5. ГОСТ Р 22.3.04-96. Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Контроль населения дозиметрический. Метод определения поглощённых доз внешнего гамма-излучения по спектрам электронного парамагнитного резонанса зубной эмали.