

УДК 006.91:544.6+620.3

ГОСУДАРСТВЕННЫЕ ПЕРВИЧНЫЕ ЭТАЛОНЫ ВНИИФТРИ В ОБЛАСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

В.И. ДобровольскийФГУП «ВНИИФТРИ», Менделеево, Московская обл.
vid@vniiftri.ru

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

The report presents the description, metrological characteristics and application areas of the state primary standards: the pH of the activity of hydrogen ions in aqueous solutions, the activity rate рХ ions in aqueous solutions, units of disperse composition of aerosols, suspensions and powders, units of mass concentration of oxygen and hydrogen in liquid media.

Ключевые слова: эталоны, водные растворы, показатели активности

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 [1], суспензий и порошков широко используют для оценки качества неорганических и органических веществ, пищевых продуктов [2-5], 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 ГПЭ	Метрологические характеристики	Область применения
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°C. 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.	Медицина. Современная клиническая диагностика; экологический мониторинг; сфера национальной безопасности и обороны; тепловая и ядерная энергетика; микроэлектроника; химическая промышленность.
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.	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.
Государственный первичный эталон единиц дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов (ГЭТ 163-2010)	Диапазон измерения размера частиц от 0.5 мкм до 100 мкм. СКО результатов измерений находятся в пределах: -для размера частиц от 1,1 до 0,11 %; -счетной концентрации – 0,5 %; -объемной концентрации – 0,5 %; - массовой концентрации – 1,3 %; -значений функции распределения частиц по размерам от 1,2% до 0,51%. НСП – от 1% до 3%.	Ракетно - космическая промышленность; авиастроение; оборона и безопасность; энергетика; электронная и радиоэлектронная промышленность; двигателестроение; фармацевтическая промышленность; экология металлургическая и добывающая промышленность; нефть и газ,

Продолжение табл. 1

<p>Государственный первичный эталон единицы массовой концентрации кислорода и водорода, растворенных в жидких средах (ГЭТ 212-2014)</p>	<p>Диапазон значений массовой концентрации кислорода в воде составляет 1–100000 мкг/дм³. СКО не превышает (0,2 – 300) мкг/дм³. Неисключенная систематическая погрешность не превышает (0,5 – 130) мкг/дм³. Расширенная неопределенность (0,8 – 620) мкг/дм³ при коэффициенте охвата k = 2. Диапазон значений массовой концентрации водорода в воде составляет 1–20000 мкг/дм³. СКО не превышает (0,8 – 80) мкг/дм³. Неисключенная систематическая погрешность не превышает (1,0 – 120) мкг/дм³. Расширенная неопределенность (2,0 – 210) мкг/дм³ при коэффициенте охвата k = 2.</p>	<p>Энергетика, химическая и пищевая промышленность, рыбное хозяйство, микроэлектроника, металлургия, медицина, экологический мониторинг, приборостроение.</p>
---	---	---

pH (рХ) – метрия

Измерения водородного показателя в жидких средах являются на сегодняшний день самым распространенным методом контроля состава водных растворов и других жидких сред. Водородный показатель (рН) является важнейшей физико-химической величиной, характеризующей кислотно-щелочные свойства растворов.

Средства измерений рН по их количеству и номенклатуре занимают одно из первых мест среди анализаторов жидкости, их парк составляет несколько миллионов приборов в Российской Федерации. Они применяются практически во всех отраслях промышленности, в сельском хозяйстве, экологии, медицине и научных лабораториях.

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 подтверждены результатами международных ключевых сличений под эгидой Международного бюро мер и весов.

В связи с возрастающими требованиями к рабочим эталонам рН в России был разработан 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 и 3-го разрядов. 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 (δ) значений рН не превышают для рабочих эталонов рН:

1-го разряда - 0,004 рН (25 °С); 0,006 рН (0 - 60 0С); 0,010 рН (60 - 95 0С);

2-го разряда - 0,01 рН;

3-го разряда - 0,03 рН.

Рабочие эталоны рН 1-го разряда, стандарт-титры 2-го и 3-го разрядов, 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.

Дисперсные параметры аэрозолей и взвесей

ГПЭ 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.

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 измеряется многоэлементным фотоприемным устройством в широком диапазоне углов, затем, решая обратную задачу рассеяния в рамках определенных модельных представлений, например,

что частицы имеют сферическую форму - определяют значения функции распределения частиц по размерам, их концентрацию

Метод динамического рассеяния света. Метод позволяет определить коэффициент диффузии дисперсных частиц в жидкости путем анализа характерного времени флуктуаций интенсивности рассеянного света. Далее, из коэффициента 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.

Растворенные газы (кислород и водород)

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.

Литература

1. ГОСТ Р 54578-2011. Воздух рабочей зоны. Аэрозоли преимущественно фиброгенного действия. Общие принципы гигиенического контроля и оценки воздействия.
2. ГОСТ 26188-84. Продукты переработки плодов и овощей, консервы мясные и мясорастительные.
3. ГОСТ 8764-73. Консервы молочные. Методы контроля.
4. ГОСТ 5670-96. Хлебобулочные изделия. Методы определения кислотности.
5. ГОСТ 12788-87. Пиво. Методы определения кислотности.