

7. Кадилин В. В., Колюбин В. А., Львов С. А., Недосекин П. Г., Идалов В. А., Тюрин Е. М., Колесников С. В., Самосадный В. Т. Перспективы применения алмазных детекторов для регистрации заряженных частиц космического излучения // Ядерная физика и инжиниринг. 2014. Т. 5. № 2. С. 138.

8. Захарченко К. В., Каперко А. Ф., Колюбин В. А., Кулагин В. П., Львов С. А., Недосекин П. Г., Чумаченко Е. Н. Спектрометрический алмазный детектор потоков ионизирующего излучения для транспортных космических систем // Измерительная техника. 2015. № 6. С. 63—67.

9. Geant 4: A toolkit for the simulation of the passage of particles through matter [Официальный сайт]. <http://geant4.web.cern.ch/geant4/> (дата обращения: 20.05.2015).

10. Canali C., Gatti E., Kozlov S. F., Manfredi P. F., Manfredotti C., Nava F., Quirini A. Electrical properties and performances of natural diamond nuclear radiation detectors // Nucl. Instrum. Methods. 1979. V. 160. N. 1. P. 73—77.

11. NIST: Stopping-Power and Range Tables for Electrons, Protons and Helium Ions [Официальный сайт]. <http://www.nist.gov/pml/data/star/index.cfm> (дата обращения: 20.05.2015).

12. Bichsel H. Straggling in thin silicon detectors // Rev. Mod. Phys. 1988. V. 60. N. 3. P. 663—669.

13. Carron N. An Introduction to the Passage of Energetic Particles through Matter. CRC-Press, Taylor & Francis Group. 2007.

14. ОСТ 134-1044—2007. Аппаратура, приборы, устройства и оборудование космических аппаратов. Методы расчёта радиационных условий на борту космических аппаратов и установления требований по стойкости радиоэлектронной аппаратуры космических аппаратов к воздействию заряженных частиц космического пространства естественного происхождения.

15. Аневский С. И., Золотаревский Ю. М., Крутиков В. Н., Минаева О. А., Минаев Р. В., Сенин Д. С. Развитие методов воспроизведения и передачи единиц спектрометрии с использованием синхротронного излучения // Измерительная техника. 2015. № 3. С. 31—34.

Дата принятия: 29.07.2015.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

543.08

Разработка аттестованного стандартного образца нанопористого оксида алюминия

Е. П. СОБИНА

Уральский научно-исследовательский институт метрологии, Екатеринбург, Россия,
e-mail: sobina_egor@uniim.ru

Представлены результаты исследований по разработке стандартного образца нанопористого оксида алюминия. Проведена оценка метрологических характеристик стандартного образца.

Ключевые слова: нанопористый оксид алюминия, стандартный образец, государственный первичный эталон.

The results of investigation for development of the certified reference material of nanoporous aluminium oxide are presented. The assessment of CRM metrological characteristics was conducted.

Key words: nanoporous aluminium oxide, reference material, State primary measurement standard.

Развитие нанотехнологий, их широкое внедрение в науку, технику, производство, а также обеспечение качества продукции должны быть подкреплены развитием методов и средств измерений (СИ). Одними из перспективных материалов в данной области являются нанопористые вещества с порами размером менее 100 нм. Для создания централизованной системы метрологического обеспечения в УНИИМ разработан и в 2015 г. утвержден Государственный первичный эталон единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и размера пор твердых веществ и материалов ГЭТ 210—2014 [1]. В настоящее время в России множество предприятий выпускают нанопористые

вещества и материалы (сорбенты, катализаторы, цеолиты и др.). Для контроля точности измерений на всех этапах технологического процесса необходимы стандартные образцы (СО) сорбционных свойств со следующими аттестованными характеристиками: удельной адсорбцией азота; удельной поверхностью; удельным объемом пор; средним диаметром пор. Данная работа посвящена созданию СО сорбционных свойств нанопористого оксида алюминия (Al_2O_3).

Исходный материал СО — нанопористый Al_2O_3 , который выпускается в соответствии с ТУ 2163-015-94262278—2009 и представляет гранулы длиной 3—9 мм и толщиной 3 мм. Исследуемый материал имеет поры порядка 12 нм, являет-

ся мезопористым веществом по классификации IUPAC и нанопористым по современной классификации [2]. В настоящей статье оба термина применяются как синонимы.

Исследование состава, свойств, структуры материала СО различными физико-химическими методами. Исследование фазовых переходов и оптимизацию параметров подготовки проб мезопористого Al_2O_3 проводили с помощью термогравиметрического метода и дифференциально-сканирующей калориметрии, сопряжённой с масс-спектрометрическим детектированием выделяющихся газов (ТГ-ДСК-МС-анализ). Образец был предварительно перетёрт в агатовой ступке и помещён в алюминиевый тигль (с крышкой), скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в диапазоне $+20\dots+1000^\circ\text{C}$ (рис. 1). Измерительную ячейку с образцом продували аргоном с расходом $30\text{ см}^3/\text{мин}$. Измерения проводили с помощью термоанализатора CTA 409 PC Luxx, соединённого с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 CF Aeolos фирмы «Netzsch», и термоанализатора DSC 204 F1 Phoenix фирмы «Netzsch». Для обработки полученных данных использовали программное обеспечение NETZSCH Proteus. Исследования в низкотемпературной области до 77 K показали отсутствие фазовых переходов, а при повышенных температурах выявлено, что из материала образца выделяются адсорбированные H_2O и CO_2 (подтверждение этого — сигнал масс-спектрометра на массовых числах 18 и 44 а.е.м.). В результате процессов удаления воды вплоть до 1000°C масса образца была нестабильна. Таким образом, требуется детальное изучение влияния температуры дегазации на результаты измерений удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объёма и диаметра пор. Подобное поведение материала СО требует исследования стабильности в режиме естественного старения. Изучение стабильности СО методом ускоренного старения в данном случае неприменимо.

Анализ мезопористого Al_2O_3 с применением энергодисперсионного спектрометра Oxford INCA X-max 80, установленного на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-7001F, и масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой NexION 300 D фирмы Perkin Elmer показал высокую чистоту выбранного материала 99,6 %; основные примеси обусловлены распространенными элементами Na, Mg, Si, S, Ca соответственно 0,08; 0,05; 0,08; 0,11; 0,12 %. Исследование мезопористого Al_2O_3 рентгеноструктурным и рентгенофазовым методами с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV подтвердило, что материал СО является кубической гамма-фазой оксида алюминия. По уширению пиков был вычислен размер кристаллитов, который составил 2,28—5,91 нм, что согласуется с данными микроскопических исследований. Рентгенограмма исследуемого материала с наложением на неё справочной рентгенограммы для кубической гамма-фазы оксида алюминия приведена на рис. 2.

Микрофотографии мезопористого Al_2O_3 получены с использованием электронного микроскопа AURIGA (рис. 3) (игольчатые кристаллики Al_2O_3 имеют сечение около 5—10 нм и длину 20—150 нм). Так как исследуемый материал рас-

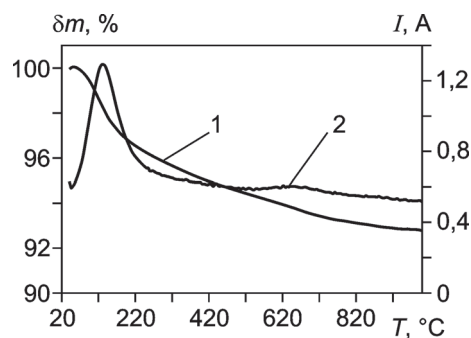


Рис. 1. Данные ТГ-ДСК-МС для мезопористого оксида алюминия (термоанализатор CTA 409 PC Luxx, сопряжённый с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 CF Aeolos фирмы «Netzsch»): 1 — зависимость потери массы Δm от температуры T ; 2 — зависимость ионного тока I масс-спектрометра на массовом числе 18 от температуры

сматривается как основа СО, то важно, чтобы он был достаточно прочным для исключения изменения характеристик пористости из-за разрушения гранул в процессе транспортировки, а также для обеспечения сохранности гранулометрического состава.

Показатель прочности гранул характеризует способность мезопористого Al_2O_3 сохранять гранулометрический состав в процессах транспортирования, хранения, подготовки к измерениям и в процессе измерений. В настоящее время физико-механические свойства оцениваются динамической и статической прочностью. Однако в большинстве случаев для определения физических свойств продукта достаточно знать статическую прочность гранул — предел прочности при сжатии. Определение истирания практически не применяется. Авторами проведены исследования прочности гранул на сжатие с помощью испытательной машины Instron Wolpert-Wilson 5942. Средняя нагрузка на сжатие составляет около 200 Н. Исходя из полученных данных, прочность гранул составляет около 11 МПа (для сохранения гранулометрического состава прочность гранул должна быть не менее 2—3 МПа). Таким образом, проведенные исследования показали, что образцы будут сохранять гранулометрический состав и, следовательно, характеристики пористости.

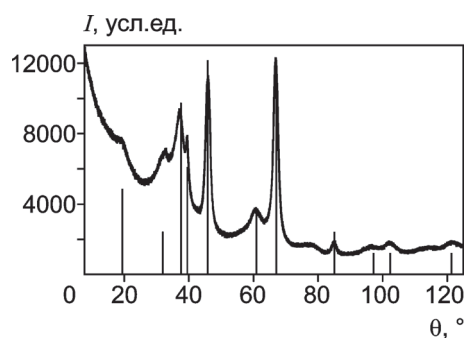


Рис. 2. Рентгенограмма исследуемого мезопористого оксида алюминия:

I — интенсивность рентгеновского спектрометра; θ — угол падения рентгеновского излучения на исследуемый образец

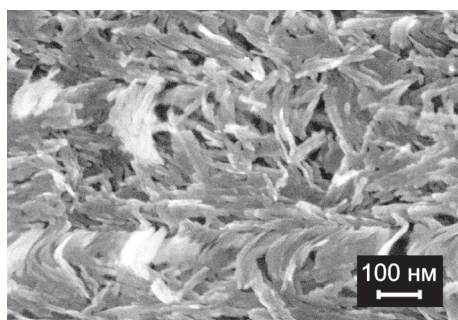


Рис. 3. Характерная микрофотография мезопористого оксида алюминия, полученная с помощью электронного микроскопа AURIGA

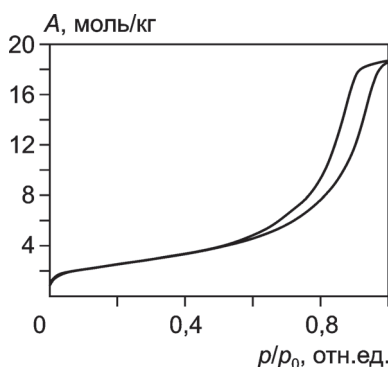


Рис. 4. Изотерма сорбции азота нанопористым оксидом алюминия при температуре жидкого азота; данные получены на ГЭТ 210—2014

По результатам измерений газосорбционным методом получено, что для материала СО характерен IV тип изотерм сорбции, который наблюдается для мезопористых веществ (рис. 4). Размеры пор, найденные по теории Баррета—Джойнера—Халенды, имеют широкое распределение, и аттестация преобладающего диаметра пор с высокой точностью для данного СО невозможна.

Определение метрологических характеристик СО. Для определения сорбционных свойств нанопористого Al_2O_3 был использован ГЭТ 210—2014, который имеет метрологические характеристики, представленные в табл. 1.

Исследование однородности СО. Исследование однородности материала образцов проводили в соответствии с [3]. Материал СО был тщательно перемешан и расфасован

по 20 г в стеклянные банки в количестве 100 экз. Отбирали от 1 партии случайным образом ($N = 12$ экземпляров) и проводили ($J = 2$) измерений каждой аттестуемой характеристики. Оценка стандартной неопределённости, обусловленной неоднородностью, представлена в табл. 2, 3, где p — давление азота, p_0 — давление насыщенных паров азота. Удельную поверхность определяли методом БЭТ (Брунауэра—Эммета—Теллера).

Стандартную неопределённость, обусловленную неоднородностью между экземплярами, оценим по формуле

$$u_c = \sqrt{(MS_3 - MS_1)/J},$$

где

$$MS_3 = J \sum_{n=1}^N (\bar{X}_n - \bar{\bar{X}})^2 / (N-1)$$

— дисперсия между результатами, полученными для разных банок с Al_2O_3 ;

$$MS_1 = \sum_{n=1}^N (X_{nj} - \bar{X}_n)^2 / [N(J-1)]$$

— дисперсия, обусловленная результатами измерений в одном экземпляре; X_{nj} — j -й результат единичного измерения в n -м экземпляре;

$$\bar{X}_n = \sum_{j=1}^J X_{nj} / J; \quad \bar{\bar{X}} = \sum_{n=1}^N \bar{X}_n / N.$$

Повторяемость измерений в данном случае сравнима с их прецизионностью, поэтому в случае, если $MS_3 \leq MS_1$, то стандартную неопределённость оценим как

$$u_h = \sqrt{MS_1/J} \sqrt{2/\nu_{MS_1}},$$

где $\nu_{MS_1} = N(J-1)$ — число степеней свободы.

Исследование стабильности СО. Стабильность СО, выражающуюся в неизменности значений аттестованной характеристики во времени при соблюдении условий хранения и применения, исследовали классическим методом согласно рекомендациям, приведенным в [3—5]. Результаты

Таблица 1

Метрологические характеристики ГЭТ 210—2014

Характеристика	Удельная адсорбция	Удельная поверхность	Удельный объём пор	Размер пор
Диапазон	0,001—250 моль/кг	0,10—2500 м ² /г	0,05—2,00 см ³ /г	0,4—100 нм
Относительное СКО результата измерений S_0 , % ($n=5$)	0,02—1,0	0,05—0,8	0,09—0,9	0,09—1,0
Границы относительной неискл. систематической погрешности θ_0 , % ($P=0,95$)	0,2—1,0	0,4—1,1	0,1—1,1	0,4—1,5
Относительная стандартная неопределённость типа А (для 5 независимых измерений) u_A , %	0,02—1,0	0,05—0,8	0,09—0,9	0,09—1,0
Относительная стандартная неопределённость типа В u_B , %	0,09—0,5	0,2—0,6	0,05—0,6	0,2—0,8

измерений обрабатывали методом регрессионного анализа [3]:

$$y = b_0 + b_1 t,$$

где y — исследуемая характеристика (удельная адсорбция, удельная поверхность, удельный объем и диаметр пор); b_0 , b_1 — неопределенные коэффициенты модели, оцениваемые методом наименьших квадратов; t — количество дней, прошедших с момента начала исследования стабильности материала СО. Результаты представлены в табл. 4.

После оценки коэффициентов b_0 , b_1 оценим значимость коэффициентов регрессии по t -критерию. Сравним полученное значение $\hat{t}$ с квантилем распределения Стьюдента. Гипотезу о незначимости коэффициента регрессии b_1 принимают, если выполняется неравенство

$$\hat{t} \leq t_{f, 0,95},$$

где $t_{f, 0,95}$ — квантиль распределения Стьюдента при доверительной вероятности 0,95 и числе степеней свободы, равным f .

В случае если коэффициент регрессии b_1 незначим, то стандартную неопределенность, обусловленную нестабильностью, рассчитаем по формуле

$$u_n = t_n u_{b_1},$$

где t_n — количество дней, которое приписывается как срок годности СО в паспорте (на основе проведенных исследований приписано 180 дней); u_{b_1} — стандартная неопределенность коэффициента регрессии b_1 .

Аттестованное значение СО $\hat{A}$ оценим как среднеарифметическое всех результатов:

$$\hat{A} = \bar{X} = \hat{A} = \bar{X} \sum_{i=1}^n X_i / n.$$

Таблица 2
Оценка стандартной неопределенности, обусловленной неоднородностью, для удельной поверхности (БЭТ) S , удельного объема пор $V_{уд}$, среднего диаметра D пор

Номер экземпляра СО	S (БЭТ), m^2/g		$V_{уд}$, cm^3/g		$D = 4V_{уд}/S$, нм	
1	209,017	214,871	0,636316	0,653595	12,18	12,17
2	212,123	202,275	0,656136	0,620222	12,37	12,26
3	211,329	211,269	0,639560	0,640868	12,11	12,13
4	209,220	207,888	0,654484	0,642525	12,51	12,36
5	209,187	212,521	0,649965	0,647662	12,43	12,19
6	214,045	213,355	0,654672	0,661594	12,23	12,40
7	213,875	212,183	0,657177	0,652174	12,29	12,29
8	212,380	215,025	0,655554	0,649373	12,35	12,08
9	207,302	211,874	0,652262	0,658880	12,59	12,44
10	213,325	211,126	0,653759	0,667392	12,26	12,64
11	211,108	204,000	0,647850	0,636000	12,28	12,47
12	209,181	215,232	0,656635	0,665698	12,56	12,37
Стандартная неопределенность	1,5 m^2/g		0,0038 cm^3/g		0,077 нм	

Расширенную неопределенность аттестованного значения оценим как

$$U = 2\sqrt{u_A^2 + u_B^2 + u_n^2 + u_{нд}^2},$$

где u_A — стандартная неопределенность типа А, оцениваемая по экспериментальным данным согласно [6]; u_B — стандартная неопределенность типа В в соответствии с паспортом на ГЭТ 210—2014; $u_{нд}$ — стандартная неопределенность, обусловленная неоднородностью СО.

Бюджеты неопределенности аттестованных значений СО приведены в табл. 5. Документы на разработанный СО оформлены в соответствии с [7].

Таблица 3
Оценка стандартной неопределенности, обусловленной неоднородностью, для удельной адсорбции азота A

Номер экземпляра СО	A , моль/кг, при относительном давлении p/p_0							
	0,10		0,20		0,30		0,99	
1	2,200731	2,267040	2,600020	2,676081	2,988165	3,073480	18,3585	18,8570
2	2,239233	2,137336	2,643207	2,522095	3,033724	2,893749	18,9303	17,8941
3	2,224376	2,217428	2,612882	2,623901	3,021372	3,018677	18,4521	18,4898
4	2,203361	2,199301	2,603589	2,593475	2,991299	2,974868	18,8826	18,5376
5	2,209918	2,240089	2,607132	2,644896	2,992529	3,039314	18,7523	18,6858
6	2,242431	2,231479	2,655006	2,644846	3,057920	3,046616	18,8881	19,0878
7	2,243556	2,228977	2,654571	2,635740	3,056644	3,032834	18,9603	18,8160
8	2,229990	2,262038	2,637921	2,673052	3,035507	3,074628	18,9135	18,7352
9	2,164568	2,221749	2,567560	2,630302	2,958877	3,026625	18,8185	19,0095
10	2,251760	2,220641	2,657184	2,624668	3,051804	3,018710	18,8617	19,2550
11	2,216204	2,053370	2,621639	2,417819	3,017803	2,770627	18,6912	18,4754
12	2,195584	2,265041	2,597289	2,677137	2,989267	3,076931	18,9447	19,4927
Стандартная неопределенность	0,021 моль/кг		0,026 моль/кг		0,030 моль/кг		0,13 моль/кг	

Таблица 4

Оценка стандартной неопределённости, обусловленной нестабильностью

Аттестованная характеристика	Наклон зависимости b_1	Стандартная неопределённость $b_1 u_{b_1}$	Стандартная неопределённость, обусловленная нестабильностью u_n ($t_n = 180$ дней)
Удельная поверхность (БЭТ)	–0,0065	0,0044	0,8 м ² /г
Удельный объём пор	–0,00004	0,00005	0,0084 см ³ /г
Средний диаметр пор	0,00002	0,00077	0,1379 нм
Удельная адсорбция азота при P/P_0 :			
0,10	–0,000086	0,000019	0,0034 моль/кг
0,20	–0,000093	0,000034	0,0061 моль/кг
0,30	–0,000093	0,000055	0,0099 моль/кг
0,99	0,000085	0,001183	0,21 моль/кг

Таблица 5

Бюджет неопределённости аттестованных значений СО

Аттестованная характеристика	Значение характеристики	u_n	u_{nd}	u_B	u_A	u_C	$U, k=2$	$U, \%, k=2$
Удельная поверхность (БЭТ), м ² /г	211,0	0,8	1,5	0,4	0,7	1,9	3,8	1,8
Удельный объём пор, см ³ /г	0,6504	0,0084	0,0038	0,0003	0,0021	0,0095	0,0189	2,9
Средний диаметр пор, нм	12,33	0,14	0,08	0,02	0,03	0,16	0,33	2,6
Удельная адсорбция азота при P/P_0 , моль/кг:								
0,10	2,215	0,003	0,021	0,002	0,009	0,023	0,047	2,1
0,20	2,618	0,006	0,026	0,003	0,011	0,029	0,058	2,2
0,30	3,010	0,010	0,030	0,005	0,013	0,035	0,069	2,3

Для оценки пригодности СО и исследования его коммутативности были проведены измерения в сторонних лабораториях и показана применимость разработанного СО не только для газоадсорбционного метода, но и для термодесорбционного метода (реализованного, в частности, на приборах СОРБИ, СОРБИ-М, СОРБОМЕТР и СОРБОМЕТР-М и др.). Проведённые испытания показали пригодность разработанного СО для поверки и калибровки различных типов газоадсорбционных анализаторов. Также разработанный СО был использован при испытаниях анализатора газоадсорбционного SURFER в целях утверждения типа.

Заключение. В результате проведённых исследований создан СО сорбционных свойств нанопористого оксида алюминия (Al₂O₃ СО УНИИМ). Стандартный образец расфасован по 20 г в банки с завинчивающимися крышками. Срок годности СО 6 месяцев. Стандартный образец предназначен для калибровки СИ и контроля точности результатов измерений сорбционных характеристик нанопористых материалов, может быть применён для аттестации методик соответствующих измерений, для испытаний СИ и СО в целях утверждения типа и для других видов метрологического

контроля при соответствии его метрологических характеристик установленным требованиям.

Разработанный Al₂O₃ СО УНИИМ имеет прямую прослеживаемость к ГЭТ 210—2014 и зарегистрирован в Государственном реестре утвержденных типов стандартных образцов Российской Федерации под номером ГСО 10449—2014. Сведения о СО представлены в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерения. ГСО 10449—2014 признан в качестве межгосударственного стандартного образца (МСО) решением МГС от 04.12.2014, протокол № 46-2014, внесен в Реестр МСО под № 1913:2014 и допускается к применению без ограничений в Азербайджанской Республике, Республике Армения, Республике Беларусь, Республике Казахстан, Кыргызской Республике, Республике Таджикистан, Туркменистане, Республике Узбекистан.

В настоящее время работы по выпуску новых партий и типов СО сорбционных свойств продолжают в лаборатории метрологического обеспечения наноиндустрии, спектральных методов анализа и стандартных образцов УНИИМ.

Литература

1. Приказ Росстандарта № 128 от 29 января 2015 г. [Электрон. версия] www.gost.ru (дата обращения: 21.06.2015).
2. ГОСТ Р 56085—2014/ISO/TS 80004-4:2011. Нанотехнологии. Часть 4. Материалы наноструктурированные. Термины и определения.
3. ГОСТ Р 8.694—2010/Руководство ИСО 35:2006. ГСИ. Стандартные образцы материалов (веществ). Общие статистические принципы определения метрологических характеристик.
4. РМГ 93—2009. Оценивание метрологических характеристик стандартных образцов.
5. Р 50.2.058—2007. ГСИ. Оценивание неопределённости аттестованных значений стандартных образцов.
6. ГОСТ Р 54500.1—2011/Руководство ИСО/МЭК 98-1:2009. Неопределённость измерения. Часть 1. Введение в руководство по неопределённости измерения.
7. МИ 3300—2010. ГСИ. Рекомендации по подготовке, оформлению и рассмотрению материалов испытаний стандартных образцов в целях утверждения типа.

Дата принятия: 21.07.2015.