

Состояние и перспективы развития эталонной базы УНИИМ в области физико-химических измерений

С. В. МЕДВЕДЕВСКИХ, В. В. КАЗАНЦЕВ, Е. П. СОБИНА,
М. Ю. МЕДВЕДЕВСКИХ, Г. И. ТЕРЕНТЬЕВ

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

Приведены результаты разработки комплекса государственных первичных и вторичных эталонов единиц величин, применяемых в области физико-химических измерений и при решении проблем обеспечения единства измерений в индустрии наносистем, рациональном природопользовании. Показана роль эталонов в обеспечении функционирования обобщенной поверочной схемы.

Ключевые слова: эталон, стандартный образец, поверочная схема.

The article presents the information on the development of complex of state primary and secondary standards of values units used in the field of physical and chemical measurements including the solution of problems of ensuring the uniformity of measurements in nanosystems industry, harmonious nature management, energy efficiency, energy conservation and nuclear energy, fields.

Key words: measurement standard, certified reference material, verification scheme.

Эталонная база в области физико-химических измерений в УНИИМ была создана в 1970-е гг. Основное внимание тогда уделялось измерениям влажности твердых веществ и материалов и состава чистых веществ. В 1980-е гг. эталонная база состояла из двух установок высшей точности, на базе которых затем создали два государственных первичных эталона единиц величин, характеризующих содержание компонентов в твердых и жидких веществах и материалах.

Ориентация на метрологию в физико-химических измерениях в то время была обусловлена общими тенденциями развития и совершенствования этой области, потребностями народного хозяйства в стандартных образцах состава веществ и материалов, а также необходимостью создания эталонной базы для измерений влажности твердых веществ,

так как требования к точности измерений влажности таких стратегических запасов, как зерно и зернопродукты, значительно возросли.

В настоящее время уделяется большое внимание вопросам обеспечения прослеживаемости измерений к единицам международной системы единиц СИ и подтверждения измерительных и калибровочных возможностей в физико-химических измерениях. Область физико-химических измерений, характеризующая сложностью и многообразием объектов, методов и средств измерений, их широким диапазоном и содержанием компонентов, постоянно развивается. Ниже представлены сведения о составе и метрологических характеристиках государственных первичных и вторичных эталонов, функционирующих на базе УНИИМ в этой сфере.

Таблица 1

Метрологические характеристики ГЭТ 173—2013

Характеристика	Массовая доля воды, %		Массовая концентрация воды, кг/м ³		Молярная концентрация воды, моль/дм ³	
	0,005—0,1	0,1—100,0	0,05—1,0	1,0—900	2,0·10 ⁻³ —0,05	0,05—55,5
Относительная стандартная неопределенность, % по типу А u_A по типу В u_B	3,0—0,6	0,6—0,01	3,0—0,6	0,6—0,01	3,0—0,6	0,6—0,2
	2,0—0,6	0,6—0,015	3,0—0,6	0,6—0,2	3,0—0,6	0,6—0,2
Относительное СКО результата измерений S_0 , %	3,0—0,6	0,6—0,01	3,0—0,6	0,6—0,01	3,0—0,6	0,6—0,2
Относительная неисключенная систематическая погрешность θ_0 , %	4,0—1,2	1,5—0,04	3,0—1,2	1,5—0,5	3,2—1,2	1,2—0,4

Метрологические характеристики ГЭТ 176—2013

Характеристика	Метод кулонометрического титрования				Метод кулонометрии с контролируемым потенциалом			
	Доля компонента		Концентрация компонента		Доля компонента		Концентрация компонента	
	массовая	молярная	массовая	молярная	массовая	молярная	массовая	молярная
	99,000—100,000 %	99,000—100,000 %	5—100 г/дм ³	0,1—2 моль/дм ³	1,000—100,000 %	1,000—100,000 %	0,1—100 г/дм ³	0,002—2 моль/дм ³
Неисключенная систематическая погрешность θ_0 , %	0,007	0,007	0,013	0,013	0,007—0,03	0,007—0,03	0,013—0,07	0,013—0,07
Относительная стандартная неопределенность при семи независимых измерениях, % по типу A u_A по типу B u_B	0,002—0,003 0,005	0,002—0,003 0,005	0,007—0,009 0,009	0,007—0,009 0,009	0,003—0,10 0,005—0,020	0,003—0,10 0,005—0,020	0,009—0,10 0,009—0,05	0,009—0,10 0,009—0,05
Суммарная стандартная неопределенность u_C , %	0,006	0,006	0,013	0,013	0,006—0,10	0,006—0,10	0,013—0,11	0,013—0,11
Расширенная неопределенность U ($k=2$), %	0,012	0,012	0,025	0,025	0,012—0,20	0,012—0,20	0,025—0,22	0,025—0,22

Метрологические характеристики Государственного первичного эталона единицы массовой доли и массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах ГЭТ 173—2013 [1, 2] приведены в табл. 1.

В состав Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176—2013 входят две эталонные установки, реализующие методы кулонометрического титрования [3] и кулонометрии с контролируемым потенциалом. Метрологические характеристики ГЭТ 176—2013 приведены в табл. 2.

Для обеспечения передачи единиц, характеризующих содержание компонентов в веществах и материалах, от ГЭТ 176—2013 рабочим средствам измерений разработаны государственные вторичные эталоны (ГВЭТ):

Государственный вторичный эталон единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в твердых и жидких веществах и материалах на основе объемного титриметрического метода анализа ГВЭТ 176-1—2010;

Государственный вторичный эталон единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации металлов в жидких и твердых веществах и материалах ГВЭТ 196-1—2012 [4].

Метрологические характеристики ГВЭТ 176-1—2010 приведены в табл. 3.

В состав ГВЭТ 196-1—2012 входят: атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой

Optima 7300DV; масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой NexION 300D; специализированный комплект для весового титрования и вспомогательных технических средств, позволяющих в комплексе проводить аналитические измерения в диапазоне содержаний металлов от макро- до микроконцентраций в сложной матрице среди огромного многообразия объектов анализа. Данный эталон прослеживается к ГЭТ 176—2013 на основе кулонометрии и ГЭТ 196—2011 на основе спектральных методов согласно обобщенной поверочной схеме [5] и предназначен для воспроизведения единиц массовой доли металлов в твердых веществах и материалах; массовой доли, массовой концентрации, молярной концентрации металлов в жидких веществах и материалах; воспроизведения значений атомных единиц

Т а б л и ц а 3

Метрологические характеристики ГВЭТ 176-1—2010

Характеристика	Массовая доля компонента, %	Концентрация компонента	
		Массовая, г/дм ³	Молярная, моль/дм ³
	0,05—100,0	0,05—100	1·10 ⁻³ —2
Относительное СКО неисключенной систематической погрешности S_{θ} , % случайной составляющей погрешности S , %	0,34—0,61	0,34—0,61	0,34—0,61
	0,02—0,4	0,05—0,3	0,05—0,3
Относительная стандартная неопределенность при семи независимых определениях, % по типу A u_A по типу B u_B	0,02—0,4 0,2—0,35	0,05—0,3 0,2—0,35	0,05—0,3 0,2—0,35

массы и атомной доли изотопов элементов. Метрологические характеристики ГВЭТ 196-1—2012 приведены в табл. 4.

Т а б л и ц а 4

Метрологические характеристики ГВЭТ 196-1—2012

Характеристика	Значение
Массовая доля металла, %	$1 \cdot 10^{-4}—6$
Массовая концентрация металла, г/дм ³	$1 \cdot 10^{-4}—60$
Молярная концентрация металла, моль/дм ³	$2 \cdot 10^{-5}—2$
Относительное СКО: передачи и воспроизведения единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации металлов, S_x , % неисключенной систематической погрешности передачи и воспроизведения единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации металлов S_B , %	$0,001—0,5$ $\pm \frac{\delta_A}{\sqrt{3}} (1,001...1,5)$
Относительная стандартная неопределенность передачи и воспроизведения единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации металлов, %: по типу А u_A по типу В u_B	$0,001—0,5$ $\pm \frac{U_A}{k} (1,001...1,5)$
Диапазон воспроизводимых значений атомных единиц массы, а. е. м	5—285
Разрешающая способность воспроизводимых значений атомных единиц массы, а. е. м	0,3—3,0
Диапазон воспроизводимых значений массовой (атомной) доли изотопов элементов, %	0,01—99,99
Границы относительной суммарной погрешности результата воспроизведения атомной доли изотопов элементов ($P = 0,95$) δ_0 , %	$\pm (0,01—8)$
Относительная расширенная неопределенность воспроизведения атомной доли изотопов элементов ($k = 2$) U_0 , %	0,01—8

П р и м е ч а н и е: δ_A/U_A — границы относительной погрешности и относительная расширенная неопределенность эталона сравнения (градуировочного раствора), с помощью которого передается единица массовой доли и массовой (молярной) концентрации, соответственно, %.

В 2014 г. институт завершает разработку нового эталона — государственного первичного эталона единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и диаметра пор твердых веществ и материалов. Его создание и внедрение в метрологическую практику позволит решить проблемы, связанные с испытаниями, поверкой и калибровкой средств измерений характеристик сорбционной емкости (удельной поверхности, объема и размера пор) дисперсных и пористых материалов. Разрабатываемый эталон реализует газоадсорбционный (объемный) метод сорбции азота, криптона и воды.

Эталоны в области физико-химических измерений разрабатываются и функционируют на базе созданного в институте Центра эталонов и стандартных образцов, в котором объединенными усилиями специалистов нескольких лабораторий выполняются работы по следующим направлениям:

создание новых типов стандартных образцов (ежегодно разрабатывается 5—7 новых типов стандартных образцов утвержденных типов, включая высокоточные);

разработка и аттестация методик измерений (ежегодно разрабатывается и аттестуется не менее 20 методик);

поверка, калибровка и испытания средств измерений в целях утверждения типа;

подготовка образцов для контроля и проведение проверок квалификаций посредством межлабораторных сличительных испытаний;

участие в работах по межлабораторной аттестации стандартных образцов.

Институт непрерывно участвует в международных сличениях в рамках МБМВ и КОOMET и подтверждает измерительные и калибровочные возможности разработанных эталонов.

На базе исследований по созданию эталонов специалисты института защищают диссертационные работы.

Заключение. УНИИМ осуществляет развитие эталонной базы России в области физико-химических измерений путем совершенствования имеющихся государственных первичных эталонов и разработки новых эталонов (в том числе в рамках объединенной поверочной схемы для средств измерений состава твердых и жидких веществ и материалов, разработанной совместно пятью ведущими государственными научными метрологическими институтами, такими как ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, УНИИМ, ВНИИМС, ВНИИОФИ, ВНИИФТРИ); ведет плановую деятельность по разработке стандартных образцов для метрологического обеспечения методик измерений, предусмотренных техническими регламентами, в том числе техническими регламентами Таможенного союза.

Разработанный в институте комплекс государственных первичных и вторичных эталонов в области физико-химических измерений твердых и жидких веществ и материалов позволяет решать проблемы обеспечения единства измерений по следующим приоритетным направлениям развития науки и техники в Российской Федерации, установленным Указом Президента РФ: индустрия наносистем; рациональное природопользование; энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика; экологический мониторинг окружающей среды.

Л и т е р а т у р а

1. Горшков В. В. и др. Государственный первичный эталон единиц массовой доли и массовой концентрации влаги в твердых веществах и материалах. // Измерительная техника. 2010. № 4. С. 24—27; **Gorshkov V. V. e. a.** State primary standard of unit of mass fraction and unit of mass concentration of moisture in solid substances and solid fabricated materials // Measurement Techniques. 2010. V. 53. N. 4. P. 386—390.

2. Медведевских М. Ю. и др. Дополнительные исследования источников неопределенности результатов измерений массовой доли влаги в зерне и зернопродуктах с помощью ГЭТ 173—2008 в рамках подготовки к ключевым сличениям // Измерительная техника. 2012. № 9. С. 66—69; **Medvedevskikh M. Yu. e. a.** Additional studies of sources of uncertainty of results of measurement of mass fraction of moisture in grain and grain products by means of get 173—2008 as part of preparation for key comparisons // Measurement Techniques. 2012. V. 55. N. 9. P. 1102—1107.

3. **Скутина А. В., Терентьев Г. И.** Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрического титрования // Измерительная техника. 2011. № 9. С. 4—8; **Skutina A. V., Terentiev G. I.** State primary standard of units of mass (mole) fraction and mass (molar) concentration of a component in liquid and solid substances and synthetic materials on the basis of coulometric titration // Measurement Techniques. 2011. V. 54. N. 9. P. 964—970.

4. **Горбунова Е. М. и др.** Разработка государственного вторичного эталона единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации металлов в жидких и твердых веществах и материалах // Измерительная техника. 2013. № 7. С. 11—13; **Gorbunova E. M.** National Secondary Standard for the Units of Mass Fraction and Mass (molar) Concentration of Metals in Liquids and Solid Substances and Materials // Measurement Techniques. 2013. V. 56. N. 7. P. 743—746.

5. **ГОСТ Р 8.735.0—2011.** Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Основные положения.

Дата принятия 09.09.2014 г.

539.262:620.179.152.1

Нейтронный дифрактометр для определения структурных характеристик монокристаллов

Б. Н. КОДЕСС*, В. А. САРИН**

* Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы, Москва, Россия, e-mail: kodess@mail.ru

** Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики, Москва, Россия, e-mail: vic.fet@yandex.com

Описана конструкция нейтронного дифрактометра — измерительной системы для определения структуры монокристаллов. Приведены результаты измерений на тестовом образце из партии для стандартных образцов дифракционных свойств кварца. Показано, что данная установка была оптимизирована до возможной высокоточного рентгеновского дифрактометра.

Ключевые слова: дифрактометрия, нейтроны, монокристаллы, структурные характеристики, точность определения позиций атомов.

The design of a neutron diffractometer — a measuring system for determination of single crystals structure is described. The results of measurements on a test sample from the batch of standard reference materials of quartz diffraction properties are presented. It is shown that this installation has been optimized to the level of high accuracy x-ray diffractometers.

Key words: diffractometry, neutrons, single crystals, structural characteristics, accuracy of atoms positions determination.

Методы, использующие дифракцию нейтронов, вызывают постоянный интерес, связанный с развитием теории и практики анализа веществ в конденсированном состоянии (Нобелевская премия по физике за 1994 г., лауреаты С. G. Shull, B. N. Brockhouse). Среди первых упоминаний о монокристалльной нейтронной дифрактометрии отметим работу [1]. В 1960-х гг. в США, Франции и России с появлением четырехкружных гониометров, позволяющих фиксировать дифракцию от монокристаллов во всех возможных кристаллографических направлениях, начали создавать нейтронные дифрактометры [2—6]. По мере возникновения новых структурных задач были разработаны специальные комплексы программ и методы вычисления структурных характеристик.

Методы нейтронной дифрактометрии были реализованы, прежде всего, при исследованиях особенностей магнитной подструктуры веществ и материалов, в которых не требуется особо высокой точности определения структурных параметров. Позднее выяснилось, что эти методы могут быть важным и самостоятельным средством построения зависи-

мостей (состав — структура — свойство — дисперсность) и наряду с другими методами могут способствовать развитию во многих приоритетных направлениях науки, технологий и техники. В результате нейтронные монокристалльные дифрактометры начали оптимизировать [3—6] до возможностей рентгеновского дифрактометра. Повышенная точность аналогичной рентгеновской установки обусловлена высокоточными значениями длины волны рентгеновского излучения, а также применением аттестованных методик измерений и стандартных образцов, созданных для испытаний и поверки рентгеновских дифрактометров [7—19]. В то же время по результатам нейтронных измерений можно более надежно проанализировать образцы, содержащие легкие атомы и, следовательно, определить структурные характеристики, включая атомные, и строение вещества с такими компонентами.

В настоящей работе представлены результаты измерений с использованием гониометра SyntexP1 фирмы Syntex на нейтронной монокристалльной дифрактометрической