

4. *Сертификация*, метрология и управление качеством: слов. / авт.-сост.: Б. Н. Гузанов, М. А. Черепанов [и др.]; под общ. ред. Б. Н. Гузанова. 2-е изд., доп. и перераб. Екатеринбург: Изд-во ГОУ ВПО «Рос. гос. проф.-пед. ун-т», 2008. 246 с.

5. УРАЛТЕСТ [Электронный ресурс]: официальный сайт. Режим доступа: <http://uraltest.ru>.

6. *Федеральный закон «Об обеспечении единства измерений»* от 26 июня 2008 г. № 102 [Электронный ресурс] // Гарант. Режим доступа: <http://base.garant.ru/>.

7. *Чайка И.* Стандарт ИСО 9001:2015. Что нас ожидает? / И. Чайка // Стандарты и качество. 2014. № 6. С. 108.

УДК 54.08

Е. П. Собина

E. P. Sobina

Разработка метрологического обеспечения измерений сорбционных свойств твердых веществ и материалов

Development of metrological provision of measuring the sorption properties of solids and materials

Аннотация. Представлены результаты разработки метрологического обеспечения измерений сорбционных свойств твердых веществ и материалов.

Abstract. The article presents the results of metrological provision of measuring the sorption properties of solids and materials.

Ключевые слова: сорбционные свойства; государственный первичный эталон; стандартный образец.

Key words: sorption properties; State primary standard; certified reference material.

Актуальность разработки метрологического обеспечения измерений сорбционных свойств обусловлена необходимостью контроля качества сорбентов и катализаторов, являющихся пористыми веществами. Одними из важнейших характеристик структуры пористых и дисперсных веществ и материалов являются удельная поверхность, удельный объем пор, размер пор. От величины удельной поверхности зависят поглотительная способность адсорбентов, эффективность твёрдых катализаторов, свойства фильтрующих материалов. Удельная поверхность активных углей составляет (500–1500) м²/г, силикагелей – до 800 м²/г, макропористых ионообменных смол – не более 70 м²/г, диатомитовых носителей для газожидкостной хроматографии – менее 10 м²/г, а непористых порошков металлов и керамики – менее 1 м²/г [1; 2; 4; 9]. Удель-

ная поверхность характеризует дисперсность порошкообразных материалов: минеральных вяжущих веществ, наполнителей, пигментов, пылевидного топлива и др. [2]. Величина их удельной поверхности варьируется в очень широких пределах от десятых долей до нескольких тысяч $\text{м}^2/\text{г}$. Кроме удельной поверхности, важными характеристиками пористых тел являются удельный объем и размер пор, а также распределение пор по размерам.

Сорбционные свойства – обобщенное наименование группы величин, характеризующих открытую пористость твердых веществ и материалов, под которыми в данной работе понимается: удельная адсорбция газов, удельная поверхность, удельный объем и размер пор.

Удельная адсорбция газа – число молей газа, адсорбированного единицей массы твердого вещества.

Удельная поверхность – площадь поверхности твердого вещества, приходящаяся на единицу его массы.

Удельный объем пор – объем пор твердого вещества, приходящийся на единицу его массы.

Сорбционные свойства веществ определяют параметры процессов, протекающих при производстве материалов различной структуры и их эксплуатации.

В случае микропористых цеолитов это следующие процессы:

- процессы изомеризации бензиновых фракций;
- стадии предгидроочистки и гидроочистки нефти и нефтепродуктов;
- крекинг нефти.

В случае мезопористых веществ:

- на основе оксидов металлов твердые пористые вещества применяются для очистки газовых и жидких сред от различной природы загрязнений, в том числе автомобильные катализаторы для очистки от выхлопов;

- на основе оксидов металлов твердые пористые вещества применяются также в индустрии наносистем и наноматериалов, в создании и обработке композиционных материалов, полимеров и эластомеров;

- пористые сажи с развитой удельной поверхностью от 40 до 200 $\text{м}^2/\text{г}$ широко применяются в качестве усиливающего наполнителя синтетических и полимерных материалов в шинной, резинотехнической, химической, легкой и других отраслях промышленности.

В случае макropористых веществ:

- металлические микро- и нанопорошки служат для изготовления покрытий и новых композиционных материалов, которые находят применение в сварочной отрасли, а также в машиностроении, авиации, химии и др. Без медного порошка не обходится ни одно производство противоизносных препаратов и автомобильных покрышек. Наиболее активно металлические порошки используют в порошковой металлургии.

Широкое развитие новых материалов, качество которых необходимо контролировать, обуславливает появление широкого парка средств измерений для контроля их качества при товарообменных операциях. Анализ государственного реестра средств измерений Российской Федерации показал, что в реестре утвержденных типов зарегистрировано более 20 типов средств измерений. Точность средств измерений сорбционных свойств находится на уровне от 2 до 30 % отн.

В связи с этим возникает необходимость централизованного метрологического обеспечения данных средств измерений, парк которых уже в России по ориентировочным оценкам превышает 300 шт. Поэтому была поставлена задача по созданию государственного первичного эталона единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и размера пор твердых веществ и материалов.

В процессе разработки государственного первичного эталона единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и размера пор твердых веществ и материалов показано, что к высокоточным методам измерений сорбционных свойств твердых веществ и материалов относятся следующие [1; 5–8; 10]:

- газоадсорбционный (объемный) метод измерений;
- ртутная порометрия;
- просвечивающая электронная микроскопия.

Кроме того, на практике для контроля точности сорбционных свойств применяются следующие методы:

- термодесорбционный метод,
- метод по воздухопроницаемости,
- спектральные методы,
- рентгеновское и нейтронное рассеяние,
- растровая электронная микроскопия,

- оптическая микроскопия,
- гравиметрический метод и др.

При этом проведенный анализ оснащенности метрологических институтов показал, что для характеристики сорбционных свойств пористых веществ:

- NIST (США) реализует газоадсорбционный (объемный) метод, ртутную порометрию и просвечивающую электронную микроскопию,
- BAM (Германия) применяют газоадсорбционный (объемный) и ртутную порометрию;
- IRMM (Евросоюз), CENAM (Мексика), NMI (Австралия) используют только газоадсорбционный метод.

В качестве международных стандартов имеются документы на ртутную порометрию и газоадсорбционный (объемный) методы измерений [5; 7; 8]. Надо отметить, что в России в настоящее время применение метода ртутной порометрии сильно ограничено ввиду специальных требований безопасности при работе со ртутью. При этом широко внедряются приборы на основе газоадсорбционного (объемного) и термодесорбционного динамического методов. Данные обстоятельства, а именно широкая распространённость, востребованность и высокая точность измерений, послужили причиной разработки эталона, реализующего газоадсорбционный метод, в основе которого лежат измерения удельной адсорбции газов твердыми веществами и материалами. Единица удельной адсорбции приведена в ГОСТ 8.417–2002 в разделе «Физическая химия и молекулярная физика» и применяется наравне с единицами СИ.

Основой метрологического обеспечения в области измерений сорбционных свойств твердых веществ и материалов служит государственный первичный эталон единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и размера пор твердых веществ и материалов, который возглавляет поверочную схему. Также схемой предусмотрены рабочие эталоны 1-го разряда (стандартные образцы и измерительные установки), рабочие эталоны 2-го разряда (стандартные образцы). Рабочие средства измерений разделены по характеристикам погрешности на две группы. Передача единиц осуществляется двумя методами: методом прямых измерений и методом непосредственного сличения. Запас по точности между полями от 1:2 до 1:3. Проведенные расчеты показали, что трехступенчатая схема оптимальна с учетом метрологических характеристик средств измерений, рабочих эталонов и государственного первичного эталона. Поверочная схема рассчитана на ежегодную передачу единиц

для 3000 средств измерений, т. е. имеет существенный запас перед реально существующим парком средств измерений на сегодняшний день.

Государственный первичный эталон (далее – эталон) состоит из комплекса следующих технических средств и вспомогательных устройств (рис. 1, 2):

- эталонная установка, реализующая газоадсорбционный (объемный) метод;
- эталоны сравнения;
- блок измерений массы пробы;
- блок подготовки образцов;
- блок контроля условий окружающей среды;
- блок обработки измерительной информации.

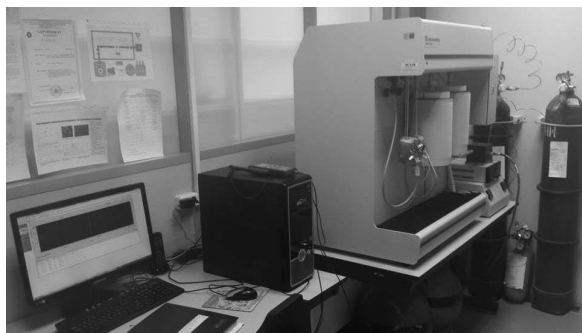


Рис. 1. Внешний вид измерительного блока, реализующего газоадсорбционный метод

Метрологические характеристики эталона приведены в табл. 1 и эталонов сравнения – в табл. 2.

Для оценки измерительных возможностей в 2012 году ФГУП «УНИИМ» успешно участвовал в межлабораторной аттестации стандартного образца CRM BAM P106 нанопористого диоксида титана производства НМИ BAM (Германия) по измерению удельной поверхности, удельного объема и размера пор твердых веществ и материалов.

В период 2013–2014 гг. были проведены пилотные сличения в области измерений характеристик пористости (удельная адсорбция азота, удельная поверхность, удельный объем пор, размер пор) нанопористых веществ (на основе диоксида кремния и оксида алюминия) по теме КОOMET 613/RU-a/13 с участием 10 организаций.

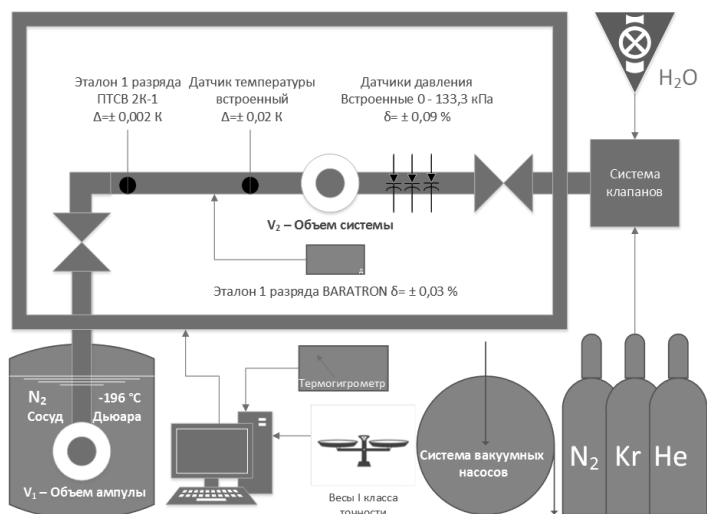


Рис.2. Блок-схема воспроизведения единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и размера пор твердых веществ газoadсорбционным методом

Таблица 1

Метрологические характеристики первичного эталона

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

Таблица 2

Метрологические характеристики эталонов сравнения,
входящих в состав первичного эталона

Наименование характеристики	Значение характеристики			
	Удельная адсорбция	Удельная поверхность	Удельный объем пор	Размер пор
Диапазон	от 0,001 до 250 моль/кг	от 0,10 до 2500 м ² /г	от 0,05 до 2,00 см ³ /г	от 0,7 до 100 нм
Относительная суммарная стандартная неопределённость (для 5 независимых измерений), %	от 0,2 до 1,0	от 0,2 до 1,0	от 0,25 до 1,0	от 0,3 до 1,1
Доверительные границы относительной погрешности, % (P = 0,95)	от 0,4 до 2,0	от 0,4 до 2,0	от 0,5 до 2,0	от 0,6 до 2,2

По результатам проведенных исследований в базу данных МБМВ внесено 8 строк калибровочных и измерительных возможностей в области измерений сорбционных свойств нанопористых оксидов титана и кремния.

Для реализации поверочной схемы на эталоне проводятся работы по определению метрологических характеристик стандартных образцов (табл. 3). Планируется увеличение номенклатуры стандартных образцов для контроля точности измерений характеристик сорбционных свойств в различных точках диапазона измерений.

Таблица 3

ГСО 10449–2014 характеристик сорбционных свойств
твердых веществ на основе оксида алюминия

Аттестуемая характеристика	Интервал допускаемых значений аттестуемой характеристики СО	Границы допускаемых значений относительной погрешности аттестованного значения СО при P = 0,95, %	Допускаемые значения относительной расширенной неопределенности аттестованного значения СО при k = 2, %, не более
1	2	3	4
Удельная поверхность (БЭТ) S, м ² /г	от 100 до 300	± 2,0	2,0
Удельный объем пор V, см ³ /г	от 0,2 до 1,0	± 3,0	3,0

1	2	3	4
Средний диаметр пор $4V/S$, нм	от 5 до 20	$\pm 3,0$	3,0
Удельная адсорбция азота A при $P/P_0 = 0,10$, моль/кг	от 1,5 до 2,5	$\pm 3,0$	3,0
Удельная адсорбция азота A при $P/P_0 = 0,20$, моль/кг	от 2,0 до 3,0	$\pm 3,0$	3,0
Удельная адсорбция азота A при $P/P_0 = 0,30$, моль/кг	от 2,5 до 4,0	$\pm 3,0$	3,0
Удельная адсорбция азота A при $P/P_0 = 0,99$, моль/кг	от 15 до 25	$\pm 3,0$	3,0

Список литературы

1. Грек С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С.Грек, К. Синг. Москва: Мир, 1984. 310 с.
2. Карнаухов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А. П. Карнаухов. Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1999. 470 с.
3. Создание стандартного образца сорбционных свойств нанопристого модифицированного силикагеля / Е. П. Собина и др. // Измерительная техника. 2013. № 6. С. 25.
4. Фенелонов В. Б. Введение в основы адсорбции и текстурологии. Новосибирск, 2004.
5. ASTM D4222 - 03(2008) Standard Test Method for Determination of Nitrogen Adsorption and Desorption Isotherms of Catalysts and Catalyst Carriers by Static Volumetric Measurements.
6. Badalyan A. Analysis of Uncertainties in Manometric Gas Adsorption Measurements. I: Propagation of Uncertainties in BET Analyses / A. Badalyan, P. Pendleton // Langmuir. 2003. Vol. 19. P. 7919–7928.
7. DIN 66131. Determination of specific surface area of solids by gas adsorption using the method of Brunauer, Emmett and Teller (BET).
8. ISO 15901-2:2006. Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption - Part 2: Analysis of mesopores and macropores by gas adsorption.
9. Paul A. Webb and Clyde Analytical Methods in Fine Particle Technology. 1997. Micromeritics corporation.
10. Stefanidou M. Methods for porosity measurement in lime-based mortars / M. Stefanidou // J. Construction and Building Materials. 2010. Vol. 24. P. 2572–2578.