

На правах рукописи



СОБИНА Егор Павлович

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СИСТЕМЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ
СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЙ ПОРИСТОСТИ И ПРОНИЦАЕМОСТИ ТВЕРДЫХ
ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ**

Специальность 05.11.15 – Метрология и метрологическое обеспечение

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Екатеринбург 2020

Работа выполнена в лаборатории метрологического обеспечения nanoиндустрии, спектральных методов анализа и стандартных образцов Уральского научно-исследовательского института метрологии - филиала Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты:

Кондрашкова Галина Анатольевна,
доктор технических наук, профессор кафедры информационно-измерительных технологий и систем управления Института энергетики и автоматизации при «Высшей школе технологий и энергетики» ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

Мазин Валерий Дмитриевич,
доктор технических наук, профессор, профессор Высшей школы киберфизических систем и управления ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Поваров Владимир Глебович,
доктор химических наук, начальник отдела научно-методического обеспечения исследований ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет»

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)»,
105005, г. Москва, ул. 2-я Бауманская, д. 5, стр. 1.

Защита состоится «28» мая 2020 г. в 11.00 часов на заседании диссертационного совета Д.308.004.01 при Федеральном государственном унитарном предприятии "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева": 190005, Санкт-Петербург, Московский пр., 19

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».

Автореферат разослан «___» марта 2020 г.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения, просим направлять по адресу: 190005, Санкт-Петербург, Московский пр., 19, ученому секретарю диссертационного совета Д.308.004.01 Чекирде Константину Владимировичу.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д.308.004.01
кандидат технических наук, доцент



Чекирда К.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы Важнейшими характеристиками структуры пористых и дисперсных веществ и материалов являются удельная поверхность, удельный объем пор, размер пор, открытая пористость и коэффициент газопроницаемости. От данных свойств веществ зависят поглотительная способность адсорбентов, эффективность твердых катализаторов, характеристики 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. В соответствии с классификацией IUPAC, по размеру пор вещества разделяются на три группы: микропористые (менее 2 нм), мезопористые (2–50) нм; макропористые (более 50 нм). Микропористые цеолиты участвуют в процессах изомеризации бензиновых фракций, крекинга нефти, их используют на стадиях пред- и гидроочистки нефти и нефтепродуктов. Мезопористые оксиды металлов, макропористые фильтры и мембраны применяют для очистки газовых и жидких сред от различных загрязнений, например, при очистке автомобильных выхлопных газов, при создании и обработке композиционных материалов, полимеров и эластомеров в резинотехнической, химической, легкой и других отраслях промышленности. Непористые металлические микро- и нанопорошки служат для изготовления покрытий и новых композиционных материалов, применяемых в сварочной отрасли, а также в машиностроении, авиации, химии и др. На момент начала выполнения данной работы (2010 г.) с ростом производства новых материалов, в том числе наноматериалов, появилась необходимость проведения измерений удельной поверхности (0,1-1500) м²/г, удельного объема пор (0,05-2,0) см³/г, размера пор (0,4-70000) нм, открытой пористости (3-50) % и коэффициента газопроницаемости (10⁻³-5) мкм².

Развитие новых материалов, качество которых необходимо контролировать, обуславливает рост парка средств измерений на основе различных методов: газоадсорбционного; ртутной порометрии; термодесорбционного; по воздухопроницаемости; спектрального; рентгеновского и нейтронного рассеяния; растровой электронной и оптической микроскопии; весового; стационарной и нестационарной фильтрации газов; ЯМР; пикнометрии; гидростатического взвешивания и др. с точностью ±(5–30) %. К 2010 г. ориентировочный парк составлял около 300 средств измерений (СИ), количество типов СИ в Госреестре составляло 20. При этом отсутствие централизованного метрологического обеспечения измерений пористости и проницаемости являлось серьезным сдерживающим фактором развития этой отрасли приборостроения. Для поверки СИ существовали: один тип ГСО 7912-2001, имеющий одну аттестованную характеристику - удельную поверхность в ограниченном диапазоне (1-200) м²/г, разработанный для термодесорбционных анализаторов, что не позволяло применять его для метрологического обеспечения современных многопараметрических средств измерений с широкой номенклатурой измеряемых характеристик сорбционных свойств, таких как удельный объем пор, размер пор и удельная адсорбция, и один комплект ГСО 8956-2008, имеющий аттестованные значения открытой пористости (0,05-40) % и коэффициента газопроницаемости (0,1-5000) · 10⁻³ мкм² производства зарубежной фирмы Coretest System Inc, метрологические характеристики которого определены методом межлабораторного эксперимента. На практике создавался «замкнутый круг»: сначала поверяются СИ с помощью данных стандартных образцов (СО), затем эти же приборы участвуют в продлении сроков годности этих же СО и так далее. Для метрологического обеспечения многопараметрических СИ сорбционных характеристик использовались дорогостоящие стандартные образцы зарубежного производства: NIST (США), BAM (Германия), охарактеризованные также путем межлабораторного эксперимента. Таким образом, в метрологическом обеспечении СИ пористости и проницаемости на 2010 г. отсутствовал комплекс средств для воспроизведения и передачи единиц величин, характеризующих пористость и проницаемость твердых веществ, обладающих стабильными и высокоточ-

ными опорными значениями, что приводило к неконтролируемому смещению аттестованных межлабораторным экспериментом значений СО и к невыполнению основного свойства – прослеживаемости результатов измерений до единиц системы SI. Разрешить эти противоречия было возможно только на основе отказа от использования зарубежных стандартных образцов, охарактеризованных методом межлабораторного эксперимента, и проведения теоретических и экспериментальных исследований по созданию централизованной системы метрологического обеспечения (далее - СМО) измерений удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ и материалов с целью реализации метрологической прослеживаемости и для повышения точности и достоверности измерений, признаваемых на международном уровне.

Цель работы: развитие отрасли приборостроения в направлении контроля и измерения свойств твердых веществ и материалов, характеризующих их пористость и проницаемость, за счет создания и внедрения системы метрологического обеспечения измерений.

Идея работы: применение методологии централизованной системы воспроизведения и передачи единиц величин, характеризующих пористость и проницаемость твердых веществ и материалов, на основе использования комплекса методов позволяет повысить достоверность и точность результатов измерений, обеспечить возможность обновления парка средств измерения более совершенными приборами, расширить национальные измерительные и калибровочные возможности высшей точности (СМС) при измерении удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ и материалов.

Задачи исследования:

1. Провести анализ существующей системы приборов и методов измерений удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ и материалов. Разработать метрологические и технические требования к централизованной системе метрологического обеспечения, включая методы и средства воспроизведения единиц величин, характеризующих пористость и проницаемость, методы и средства передачи единиц величин, обеспечивающих метрологическую прослеживаемость результатов измерения приборов и методик измерений к государственному первичному эталону.

2. Выбрать и обосновать физико-математические модели воспроизведения единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ и материалов в зависимости от размеров пор и на их основе исследовать показатели точности комплекса методов газовой адсорбции, ртутной порометрии, гидростатического взвешивания, гелиевой пикнометрии и стационарной фильтрации.

3. Разработать основные научно-методические и технологические принципы изготовления эталонов сравнения (ЭС) и стандартных образцов (рабочих эталонов) и внедрить их при разработке ЭС и СО.

4. Разработать централизованную систему передачи единиц пористости и проницаемости веществ и материалов от государственного первичного эталона средствам измерений и методикам измерений на основе оптимизации номенклатуры и характеристик эталонов сравнения и стандартных образцов (рабочих эталонов).

5. Подтвердить полученные высокоточные результаты воспроизведения и передачи единиц величин, характеризующих пористость и проницаемость, на государственном первичном эталоне (ППЭ) участием в международных ключевых и пилотных сличениях и внести в международную базу данных МБМВ новые измерительные и калибровочные возможности.

Научная новизна:

1. На основе исследований выбраны и обоснованы физико-математические модели воспроизведения единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного

объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ и материалов в зависимости от размеров пор.

2. Разработаны и исследованы алгоритмы расчета неопределенности измерений удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ и материалов, учитывающие инструментальные, методические источники неопределенности, нелинейность моделей измерений, в которых экспериментально доказано, что для оценки неопределенности измерений удельной адсорбции газов необходимо использовать метод Монте-Карло, а для оценки неопределенности измерений открытой пористости в пластовых условиях и коэффициента газопроницаемости твердых веществ необходимо учитывать коэффициенты корреляций между входными величинами.

3. Разработаны научно-методические и технологические подходы к изготовлению эталонов сравнения и стандартных образцов (рабочих эталонов) с аттестованными характеристиками удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости, отличающиеся тем, что для СО сорбционных свойств нормированы величины удельной адсорбции при различных точках относительных давлений (изотермы сорбции), что позволяет применять их для мониторинга стабильности калибровки встроенных датчиков температуры и давления, а также проводить расчет действительных значений сорбционных свойств для различных теорий без проведения дополнительных экспериментальных исследований,

4. Разработана централизованная система передачи единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ, включающая оптимальное число ступеней передачи единиц величин, определенное исходя из анализа численности парка средств измерений и их точности, а также точности государственного первичного эталона и стандартных образцов (рабочих эталонов) и времени, затрачиваемого на передачу единиц величин. Решена проблема передачи единицы удельной поверхности на нижней границе диапазона от государственного первичного эталона измерительным установкам 1-го разряда и высокоточным средствам измерений методом непосредственного сличения с помощью модельной конструкции эталона сравнения, представляющего собой контейнер со скрученной в рулон алюминиевой пленкой и обладающего аттестованным значением удельной поверхности (0,003-0,10) м²/г.

Положения, выносимые на защиту:

1. Применение комплекса методов измерений характеристик пористости и проницаемости твердых веществ и материалов при воспроизведении в широких диапазонах единиц удельной адсорбции, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости позволили доказать повышение точности измерений перед серийно выпускаемыми средствами измерений от 3 до 15 раз.

2. Разработанные научно-методические и технологические подходы к изготовлению эталонов сравнения и стандартных образцов (рабочих эталонов) с аттестованными характеристиками удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости позволили реализовать их серийный выпуск с обеспеченной метрологической прослеживаемостью и метрологическими характеристиками, не уступающими по точности наилучшим зарубежным аналогам.

3. Разработанная государственная поверочная схема для средств измерений удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ и материалов включает оптимальное число ступеней передачи единиц величин с учетом численности парка СИ, номенклатуры СО, их точности и временных затрат на передачу единиц величин.

4. Результаты участия ГЭТ 210 в международных сличениях и анализ калибровочных и измерительных возможностей в базе данных МБМВ подтвердили превосходство разработанного государственного первичного эталона по измерительным и калибровочным возможностям по сравнению с зарубежными аналогами.

Достоверность.

Достоверность результатов диссертационной работы подтверждается применением калиброванных средств измерений, математических расчетов с применением лицензионного программного обеспечения PTC MathCad Prime 4.0, использованием общепринятых методов математической статистики, базируется на адекватных физико-математических моделях, используемых при воспроизведении единиц величин, экспериментально подтвержденных положительным участием в 6 международных сличениях, большом объеме экспериментальных данных, полученных в рамках серийного выпуска СО.

Практическая значимость:

1. Впервые ввиду разработки ГЭТ 210 государственного первичного эталона единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ удается продемонстрировать метрологическую прослеживаемость измерений, выполняемых испытательными и калибровочными лабораториями, а также производителями средств измерений, в соответствии с межгосударственным и международным стандартами ГОСТ ISO/IEC 17025-2019 и ISO 17034:2016.

2. Разработанные методики воспроизведения сорбционных свойств (удельная адсорбция газов, удельная поверхность, удельный объем пор и размер пор) непористого SiO₂, микропористого цеолита, мезопористых оксидов Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ и углерода, регламентирующие время, температуру и давление дегазации, массу навески, а также соответствующие методики расчета неопределенности включены в состав Руководства по эксплуатации ГЭТ 210.

3. Разработанные 16 типов стандартных образцов утвержденного типа успешно опробованы при испытаниях в целях утверждения типа средств измерений сорбционных свойств, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости, при реализации поверки и калибровки газоадсорбционных анализаторов, ртутных порозиметров, анализаторов пористости и газопроницаемости.

4. Зарегистрированные в базе данных Международного бюро мер и весов (МБМВ) по результатам 6 международных сличений под эгидой Консультативного комитета по количеству вещества – метрология в химии и биологии (КККВ) МБМВ и КОOMET 16 строк измерительных и калибровочных возможностей Российской Федерации подтверждают эквивалентность разработанного ГЭТ 210 международным аналогам и позволяют обеспечить всемирное признание результатов измерений и калибровок, прослеживаемых к ГЭТ 210, для снижения барьеров в торговле.

5. Разработанный ГЭТ 210 обеспечивает прослеживаемость в определении метрологических характеристик образцов для межлабораторных сличительных испытаний (МСИ) при ежегодной реализации программ проверки квалификации испытательных лабораторий в области измерений сорбционных свойств нанопористых оксида алюминия, углерода, цеолита, открытой пористости и газопроницаемости горных пород для более чем 50 испытательных лабораторий.

6. Разработанная государственная поверочная схема, утвержденная Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии (Приказ № 2341 от 09.11.2018 г.), успешно внедрена и функционирует на практике.

7. С использованием разработанных 16 типов стандартных образцов проведены испытания и разработаны методики поверки для 14 типов средств измерений сорбционных

свойств, открытой пористости и газопроницаемости твердых веществ и материалов. Ежегодно с применением стандартных образцов (рабочих эталонов) выполняется поверка и калибровка порядка 80 СИ и выпуск более 100 экземпляров СО.

8. С использованием оборудования, входящего в состав ГЭТ 210, а также разработанных с его помощью стандартных образцов утверждённых типов проведена метрологическая аттестация 9 методик измерений параметров, характеризующих пористость и проницаемость различных твёрдых веществ.

Внедрение результатов работы

- Государственный первичный эталон единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ и материалов утвержден приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии и внесен в реестр государственных первичных эталонов России под номером ГЭТ 210-2019.

- Государственная поверочная схема для средств измерений удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и размера пор твердых веществ и материалов утверждена приказом Росстандарта № 2341 от 9 ноября 2018 г.

- 16 типов стандартных образцов утвержденных типов внесены в Госреестр под номерами ГСО 10900-2017, ГСО 10735-2015, ГСО 10449-2014, ГСО 11131-2018, ГСО 11155-2018, ГСО 11154-2018, ГСО 10734-2015, ГСО 11358-2019, ГСО 11359-2019, ГСО 11376-2019, ГСО 10583-2015, ГСО 11116-2018, ГСО 11117-2018, ГСО 11118-2018, ГСО 11119-2018, ГСО 10799-2016 и успешно применяются для калибровки и поверки СИ, а также использованы для проведения испытаний 14 типов средств измерений удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ и материалов, выпускаемых в России и за рубежом следующими изготовителями: ООО «ЭкогеосПром», г. Тверь, ООО «Собственные технологии», г. Москва, ЗАО «КАТАКОН», г. Новосибирск, ООО "Магнитные системы и технологии", г. Екатеринбург, АО «Геологика», г. Новосибирск, фирма «Micromeritics Instrument Corporation», США, фирма «Thermo Fisher Scientific S.p.A.», Италия, фирма «Quantachrome», США, фирма "Sanches Technologies Division of Core Laboratories", Франция и др.

Личный вклад автора

Автором проведен анализ научной литературы по тематике диссертационной работы, спланированы эксперименты и проведена обработка измерительной информации, полученной методами: газоадсорбционным, ртутной порометрии, гидростатического взвешивания, гелиевой пикнометрии в атмосферных и пластовых условиях, стационарной фильтрации для измерений удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ и материалов, проведены экспериментальные и теоретические исследования по совершенствованию метрологического обеспечения измерений пористости и проницаемости твердых веществ и материалов, в том числе по установлению метрологических характеристик эталонных установок, входящих в состав ГЭТ 210, характеристик неопределенности стандартных образцов сорбционных свойств, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости.

Апробация работы

Основные результаты и положения диссертации доложены и обсуждены на III Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Стандартные образцы в измерениях и технологиях». (г. Екатеринбург, 2011 г), IV Всероссийской конференции. Аналитические приборы. (г. Санкт-Петербург, 2012 г), III Всероссийской научной конференции «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения» (ЛЕВИНТЕРСКИЕ ЧТЕНИЯ - 2012) (г. Самара, 2012 г), Конференции Измерения. Качество. Безопасность. (Екатеринбург, 2012 г), Международной научно-практической конфе-

ренции. Измерения: состояние, перспективы развития (г. Челябинск, 2012 г), Всероссийской молодежной конференции «Физика и химия наноразмерных систем (ФиХНС)» (г. Екатеринбург, 2012 г), 6-ой Школе «Метрология и стандартизация в нанотехнологиях и nanoиндустрии», (г. Екатеринбург, 2013 г), 8th International Conference on the Environmental Effects of Nanoparticles and Nanomaterials (г. Экс-ан-Прованс, Франция, 2013), I Международной научной конференции "Стандартные образцы в измерениях и технологиях", (г. Екатеринбург, 2013 г), XXIII Ежегодном собрании Ассоциации «Аналитика», (г. Москва, 2014 г), Первой Всероссийской научно-технической конференции (г. Москва, 2014 г), IV Международной конференции. Техническая химия. От теории к практике, (г. Пермь, 2014 г), Первой Всероссийской научно-технической конференции ФГУП «ВНИИОФИ». (г. Москва, 2014 г), II-ой Международной научной конференции «Стандартные образцы в измерениях и технологиях» (г. Екатеринбург, 2015 г), V Международной конференции «Техническая химия. От теории к практике» (г. Пермь, 2016 г.), Международной научно-практической конференции «175 лет ВНИИМ им. Д.И. Менделеева и Национальной системе обеспечения единства измерений» (г. Санкт-Петербург, 2017), Всероссийской научно-технической конференции «Метрология физико-химических измерений» (г. Москва, 2017 г), Международном семинаре «Математическая, статистическая и компьютерная поддержка качества измерений» (г. Санкт-Петербург, 2018 г), III Международной научной конференции «Стандартные образцы в измерениях и технологиях» (г. Екатеринбург, 2018 г), Международной научно-технической конференции «Метрология-2019» (БелГИМ, г. Минск, 2019 г), IV Международной научно-технической конференции «Метрология физико-химических измерений» (г. Суздаль, 2019 г), на заседаниях «Рабочей группы по анализу поверхности» Консультативного комитета по количеству вещества МБМВ (г. Париж, Франция, 2014-2019 гг.), заседаниях ТК 1.8 «Физико-химия» КОOMET, заседаниях НТС ФГУП «УНИИМ».

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 54 работы, в том числе: 14 статей в ведущих рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, 1 патент на стандартный образец и способ его изготовления, 39 публикаций в журналах, сборниках трудов и докладов на всероссийских и международных конференциях (их них 8 статей в научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus).

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, приложений, выводов и списка литературы, включающего 340 библиографических ссылок. Работа изложена на 411 страницах машинописного текста, содержит 186 таблиц, 129 рисунков и 1 приложение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, показана ее научная новизна и практическое значение, сформулирована цель работы.

В первой главе проведен анализ методов измерений характеристик открытой пористости и проницаемости твердых веществ и материалов и состояние их метрологического обеспечения (парк средств измерений и стандартных образцов, методик измерений, внесенных в федеральный информационный фонд, стандартов в области измерений сорбционных свойств, зарубежных стандартов и зарубежного опыта метрологического обеспечения). В 2009-2010 гг. решались задачи по созданию отечественного производства новых материалов, обладающих улучшенными свойствами, в том числе непористых порошков наноматериалов и нанопористых веществ с развитой удельной поверхностью, что вызвало появление новых многопараметрических приборов повышенной точности с широкими диапазонами измерений. В этот период главной проблемой метрологического обеспечения СИ пористости и проницаемости была опора на ограниченную по матрицам номенклатуру зарубежных СО, которые аттестованы методом межлабораторного эксперимента и не обладают свойством метрологической прослеживаемости; имеющийся отечественный ГСО 7912-2001 не

позволял полностью решить задачи поверки СИ и контроля точности методик измерений характеристик пористости и проницаемости, т.к. аттестован в достаточно узком интервале и не охватывал весь перечень характеристик пористости и проницаемости, например, удельный объем и размер пор.

Разрешить эту проблему можно было только путем создания централизованной СМО, возглавляемой ГПЭ, обеспечивающим воспроизведение и передачу всех востребованных единиц величин, характеризующих пористость и проницаемость в широких диапазонах, что возможно реализовать только с использованием комплекса высокоточных методов измерений. Рассмотрены различные методы измерений характеристик пористости и проницаемости: газоадсорбционный, ртутная порометрия, просвечивающая электронная микроскопия, растровая электронная микроскопия, малоугловое рентгеновское и нейтронное рассеяние, спектральные методы, метод по воздухопроницаемости, термодесорбционный метод, метод гидростатического взвешивания, пикнометрический метод, а также стационарной и нестационарной фильтрации и др. Приведены достоинства и ограничения методов, возможности их практического применения. Показано, что к наиболее высокоточным методам измерений относятся: газоадсорбционный метод, ртутная порометрия, метод гидростатического взвешивания, пикнометрический метод, а также метод стационарной фильтрации, которые являются оптимальными методами для создания на их основе комплекса эталонных установок для разработки ГПЭ. Для высокоточных методов на основе анализа литературы выявлены и описаны основные источники неопределенности измерений, а также пути повышения точности измерений. Следует отметить, что исследованиям неопределенности измерений характеристик пористости и проницаемости твердых веществ посвящено ограниченное число работ, в которых отсутствует оценка неопределенности первичных измерительных данных, не принимались во внимание корреляции между входными величинами, а также для валидации применимости подхода руководства по выражению неопределенности (GUM) не использовался метод Монте-Карло. По результатам аналитического обзора особенности методов анализа, точности средств измерений пористости и проницаемости $\pm (5-30) \%$ сформулированы требования, исходя из запаса по точности не менее 1:2, к элементам создаваемой СМО: погрешность ГПЭ $\pm (0,5-3) \%$, рабочих эталонов 1-го разряда $\pm (1-6) \%$, рабочих эталонов 2 разряда $\pm (4-15) \%$. Поставлены задачи исследования.

Вторая глава посвящена обоснованию выбора блоков для включения в состав эталона, оптимизации режимов измерений, модернизации конструкции эталонных установок, выбору и обоснованию физико-математических моделей и исследованию на их основе метрологических характеристик. Показано, что для высокоточного воспроизведения единиц величин, характеризующих пористость и проницаемость в широких диапазонах для различных веществ и материалов при атмосферном давлении и в пластовых условиях, необходим комплекс эталонных установок, реализующих методы: газоадсорбционный, ртутной порометрии, гидростатического взвешивания, гелиевой пикнометрии при атмосферном давлении и пластовых условиях, стационарной фильтрации газов. Воспроизведение единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ и материалов базируется на выбранном **комплексе уравнений измерений (1)-(17)**.

Удельная адсорбция газа (моль/г) рассчитывается в каждой точке изотермы сорбции по уравнению:

$$A_i = A_{i-1} + \frac{1}{mV_m} \left[\left[\frac{P_i \cdot V_{sys}}{T_i} - \frac{P'_i \cdot V_{sys}}{T'_i} \right] \cdot \frac{T_{STD}}{P_{STD}} + \frac{V_{fc} (P'_{i-1} - P'_i)}{P_{STD}} + \frac{\alpha V_{Lc} (P'^2_{i-1} - P'^2_i)}{P_{STD}} \right], \quad (1)$$

где $A_0 = 0$; $P'_0 = 0$; $i = 1, 2, \dots, n$; $n = (50 - 300)$ - количество точек относительных давлений, которые задаются для получения изотермы; m - масса навески анализируемого вещества, г; V_{sys} - системный объем, который устанавливается в процессе калибровки, м³;

V_{fc} - «холодный объем» при стандартной температуре, м³; V_{Lc} - объем пространства пробирки при температуре жидкого азота, м³; P_{STD} - давление при нормальных условиях 101325,02 Па; T_{STD} - температура при нормальных условиях 273,15 К; α - коэффициент неидеальности газа; V_m - молярный объем идеального газа при нормальных условиях $(0,022413968 \pm 0,00000004)$ м³/моль; P_i - начальное давление в известном системном объеме в i -й точке изотермы сорбции, Па; P'_i - давление после открытия клапана, соединяющего известный системный объем с пробиркой и образцом, и установления равновесия в системе в i -й точке изотермы сорбции, Па; P'_{i-1} - давление после открытия клапана, соединяющего известный системный объем с пробиркой и образцом, и установления равновесия в системе в $(i-1)$ точке изотермы сорбции, Па; T_i - температура газа в системном объеме после установления равновесия в i -й точке изотермы сорбции, К; T'_i - температура газа в системном объеме после установления равновесия в i -й точке изотермы сорбции, К.

Удельная поверхность для мезопористых веществ на основе БЭТ (м²/г) рассчитывается по уравнению:

$$S = n_m a_m N_a = a_m N_a \left[\frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{P/P_o}{n} - \frac{\sum_{i=1}^n (P/P_o)_i}{n} \right) \cdot \frac{1}{A_i \left(\frac{1}{(P/P_o)_i} - 1 \right)}}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{P/P_o}{n} - \frac{\sum_{i=1}^n (P/P_o)_i}{n} \right)^2} \right] \left[1 - \frac{\sum_{i=1}^n (P/P_o)_i}{n} + \sum_{i=1}^n \frac{A_i \left(\frac{1}{(P/P_o)_i} - 1 \right)}{n} \right]^{-1} \quad (2)$$

где $n_m = (a+b)^{-1}$ - емкость монослоя, моль/г; a_m - площадь, занимаемая одной молекулой газа (для N₂(77,35 К)=0,162·10⁻¹⁸ м²; Ar(87,27 К)=0,142·10⁻¹⁸ м²; Kr(77,35 К)=0,202·10⁻¹⁸ м²); N_a - число Авогадро, моль⁻¹; a и b - коэффициенты, которые определяют по теории БЭТ; P_o - давление насыщенных паров адсорбата.

Удельная поверхность для микропористых веществ оценивается аналогично (2), только емкость монослоя определяется по уравнению Лэнгмюра.

Удельный объем пор (см³/г) в случае метода ртутной порометрии определяют по одной максимальной точке давления на кривой интрузии, а в случае газоадсорбционного метода рассчитывают на основе правила Гурвича по одной точке при P/Po=0,990 на адсорбционной ветви изотермы по формуле

$$V = A(0,990)V_{mg} \quad (3)$$

где $A(0,990)$ - значение удельной адсорбции азота при P/Po= 0,990, моль/г; V_{mg} - молярный объем жидкого азота, равный 34,7 см³/моль.

Удельный объем микропор (см³/г) определяют газоадсорбционным методом по модели (3), только вместо $A(0,990)$ используют значение удельной адсорбции азота A_{micro} , соответствующее заполненным микропорам, которое оценивается методом наименьших квадратов по уравнению Дубинина-Радушкевича:

$$\lg A = \lg A_{micro} - D \lg \left(\frac{P_o}{P} \right)^2 = b_1 + b_2 \lg \left(\frac{P_o}{P} \right)^2 \quad (4)$$

где b_1 , b_2 - неопределенные коэффициенты модели; $A_{micro} = 10^{b_1}$.

Средний диаметр пор (нм) рассчитывают исходя из предположения о форме пор в виде цилиндров одинакового размера по уравнению

$$d = \frac{4V}{S} \cdot 10^3 \quad (5)$$

где V - удельный объем пор, см³/г; S – удельная поверхность, м²/г.

Преобладающий диаметр пор (нм) для газоадсорбционного метода оценивают из функции распределения пор по размерам $y(D)$. Для **мезопористых** веществ распределение пор по размерам получают на основе метода Баррета-Джойнера-Халенды с расчетом толщины пленки методом Хэлси. При этом кривую распределения пор по диаметрам (D) в области максимума описывают полиномом второй степени с неопределенными коэффициентами b_0, b_1, b_2 , а за преобладающий диаметр принимают экстремум данной функции

$$y(D) = b_0 + b_1 D + b_2 D^2 \quad (6)$$

$$D_{\max} = -\frac{b_1}{2b_2} \quad (7)$$

Для **микропористых** веществ уравнение для вычисления диаметра пор на основе теории Хорвата-Кавазое и Сайто-Фолея задано в неявном виде

$$\ln\left(\frac{P}{P_o}\right) = \frac{3}{4} \frac{\pi N_A}{RT} \frac{(N_s K_{As} + N_a K_{Aa})}{d_o^4} \sum_{k=0}^{\infty} \left[\left(\frac{1}{1+k} \right) \left(1 - \frac{2d_o}{l} \right)^{2k} \left[\frac{21}{32} \alpha_k \left(\frac{2d_o}{l} \right)^{10} - \beta_k \left(\frac{2d_o}{l} \right)^4 \right] \right], \quad (8)$$

где $d_o = \frac{d_a + d_s}{2}$; $K_{As} = 6m_e c^2 \alpha_s \alpha_a \left(\frac{\alpha_s}{\chi_s} + \frac{\alpha_a}{\chi_a} \right)^{-1}$; $K_{Aa} = \frac{3}{2} m_e c^2 \alpha_a \chi_a$; d_a, d_s - диаметры адсорбата и адсорбента, соответственно; m_e - масса электрона; c - скорость света; α_a, α_s - поляризуемости адсорбата и адсорбента, соответственно; χ_s, χ_a - магнитные восприимчивости адсорбата и адсорбента, соответственно; $\alpha_k = \left(\frac{-4,5-k}{k} \right)^2 \alpha_{k-1}$; $\beta_k = \left(\frac{-1,5-k}{k} \right)^2 \beta_{k-1}$;

$\alpha_o = \beta_o = 1$; N_a, N_s - поверхностная плотность адсорбата и адсорбента, соответственно.

Преобладающий диаметр пор определяли как моду распределения объема пор по диаметрам по формуле

$$d_{\max} = X_{mo} + h \cdot \frac{(f_m - f_{m-1})}{(f_m - f_{m-1}) + (f_m - f_{m+1})}, \quad (9)$$

где X_{mo} - нижняя граница диаметра пор в модальном интервале; h - величина модального интервала; f_m, f_{m-1}, f_{m+1} - частоты модальных интервалов, соответственно.

Медиану диаметров пор D_{median} (нм) определяют как диаметр пор, который соответствует заполнению 50 % удельного объема пор, а **преобладающий диаметр пор $D_{frequency}$ (нм)** для метода ртутной порометрии вычисляют как моду распределения пор по диаметрам на основе максимума на дифференциальной кривой распределения пор по размерам. Расчет диаметра пор из соответствующих давлений (P) производится в соответствии с ISO 15901-1 по уравнению Уошберна

$$D = -\frac{4\gamma \cos \theta}{P}, \quad (10)$$

где γ - поверхностное натяжение ртути, принимаемое равным $\gamma=0,480$ Н/м;

θ - краевой угол смачивания ртути, принимаемый равным $\theta=140^\circ$.

Открытая пористость в зависимости от метода воспроизведения оценивается на основе различных уравнений ((11) - метод гидростатического взвешивания, (12)- метод ге-

ливой пикнометрии при атмосферном давлении, (13) – метод гелиевой пикнометрии в пластовых условиях):

$$A = \frac{V_{pore}}{V} \cdot 100 = \frac{V - V_{solid}}{V} \cdot 100 = \left[\frac{\frac{(m_1 - m_2) \left(1 - \frac{\rho_1}{D}\right)}{(\rho_2 - \rho_1)} - \frac{(m'_1 - m'_2) \left(1 - \frac{\rho'_1}{D}\right)}{(\rho'_2 - \rho'_1)}}{\frac{(m_1 - m_2) \left(1 - \frac{\rho_1}{D}\right)}{(\rho_2 - \rho_1)}} \right] \cdot 100, \quad (11)$$

где V – объем образца, см³; V_{solid} – объем твердой фазы, см³; V_{pore} – объем пор, см³; m_1, m'_1 – массы цельного и полого цилиндра в воздухе, соответственно, г; m_2, m'_2 – массы цельного и полого цилиндра в деионизованной воде, соответственно, г; D – плотность гири, используемой для калибровки весов, г/см³; ρ_2, ρ'_2 – плотности деионизованной воды при измерениях массы цельного и полого цилиндров с учетом фактической температуры воды, соответственно, г/см³, ρ_1, ρ'_1 – плотности окружающего воздуха при измерениях массы цельного и полого цилиндров, соответственно, г/см³.

$$A = \frac{V_{pore}}{V} \cdot 100 = \frac{V - V_{solid}}{V} \cdot 100 = 100 - \frac{400 \cdot V_{solid}}{\pi d^2 l}, \quad (12)$$

где d – диаметр образца, мм; l – длина образца, мм.

$$A = \frac{V_{pore}}{V} \cdot 100 = \frac{4 \left(\frac{T_6 P_5 V_1 - T_6 P_{a3} V_1 - V_1 - V_2}{T_5 P_6 - T_6 P_{a3}} \right)}{\pi d^2 l} \cdot 100, \quad (13)$$

где V_1 – встроенный эталонный объем 1, мм³; V_2 – объем 2, который состоит из соединительных трубок, мм³ (паразитный объем); P_5 – абсолютное давление, создаваемое в эталонном встроенном объеме 1 при измерении исследуемого образца, Па; P_6 – абсолютное давление после установления равновесия при измерении исследуемого образца, Па; P_{a3} – атмосферное давление при измерении исследуемого образца, Па.

Коэффициент газопроницаемости для каждого порового давления и применяемого газа (N₂, He) рассчитывают по уравнению ($\cdot 10^{-3}$ мкм²):

$$K = \frac{Q \cdot l \cdot \mu \cdot p_a}{\pi \cdot \frac{d^2}{8} \cdot (p_2^2 - p_1^2)}, \quad (14)$$

где Q – расход, дм³/мин; l – длина образца, мм; μ – вязкость газа, мкПа·с; p_a – текущее атмосферное давление, бар; d – диаметр образца, мм; p_2 – давление над образцом, бар; p_1 – давление под образцом, бар.

Приведение расхода газа к нормальным условиям осуществляют по уравнению

$$Q = C \cdot Q_n \cdot \frac{p_0}{p_a} \cdot \frac{t_1}{t_0}, \quad (15)$$

где Q_n – расход, н.дм³/мин; p_0 – нормальное давление, 1,01325 бар; t_1 – текущая температура, К; t_0 – нормальная температура, 273,15 К; C – коэффициент для поправки на теплопроводность используемого газа при нормальных условиях, который в зависимости от

используемого газа рассчитывали для азота и гелия по формулам (температура в К, давление в МПа): $C_{N_2} = 0,999367 - 4,389 \cdot 10^{-6} \cdot t_1 + 0,0111011 \cdot p_2$ и $C_{He} = 1,406984 + 5,545 \cdot 10^{-7} \cdot t_1 + 2,337 \cdot 10^{-4} \cdot p_2$.

Расчет абсолютного коэффициента газопроницаемости проводится с учетом поправки Клинкенберга

$$K_{abs} = \frac{K}{1 + \frac{b}{P_{pore}}} = \frac{K}{1 + \frac{2b}{p_1 + p_2}} \quad (16)$$

Для определения значения абсолютного коэффициента газопроницаемости проводили измерения при нескольких значениях обратного порового давления $x = (P_{pore})^{-1}$ в диапазоне от 0,9 до 0,2, и далее строили зависимость $K = f(x)$ и находили K_{abs} при $1/P_{pore} \rightarrow 0$

$$K_{abs} = \frac{\sum_{i=1}^n K_i}{n} - \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}) K_i}{\sum_{i=1}^n \left(x_i - \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \right)^2} \cdot \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (17)$$

Модернизация конструкции эталонной установки. Эталонная установка (ЭУ), реализующая методы стационарной фильтрации (СФ) и гелиевой пикнометрии в пластовых условиях (ГПД), представляет собой серийно выпускаемый анализатор пористости и проницаемости, который был существенно модернизирован. В процессе модернизации были заменены встроенные датчики давления на 3 высокоточных датчика давления, а также проведена оптимизация объемов, встроенного и паразитного, для уменьшения неопределенности измерений открытой пористости путем увеличения чувствительности регистрации изменений объема по результатам измерений давления. Показано, что чувствительность эталонной установки может быть представлена уравнением

$$\frac{Q}{P_1^{изб}} = \left(\frac{V_1}{V_1 + 5,2} - \frac{V_1}{V_1 + 5,2 + V_3} \right) \quad (18)$$

где V_1 - встроенный объем; V_3 - измеряемый объем; $P_1^{изб}$ - начальное давление во встроенном объеме; Q - характеризует полный диапазон изменений давления в системе.

Зависимость чувствительности эталонной установки от значений встроенного (V_1) и измеряемого объемов (V_3) представлена на рис.1, из которого видно, что функция имеет экстремум. При паразитном объеме, равном 5,2 см³, измеряемом объеме, равном 24,7 см³, максимальная чувствительность эталонной установки обеспечивается при встроенном объеме, равном 13 см³, который и был смонтирован в эталонную установку для увеличения точности измерений.

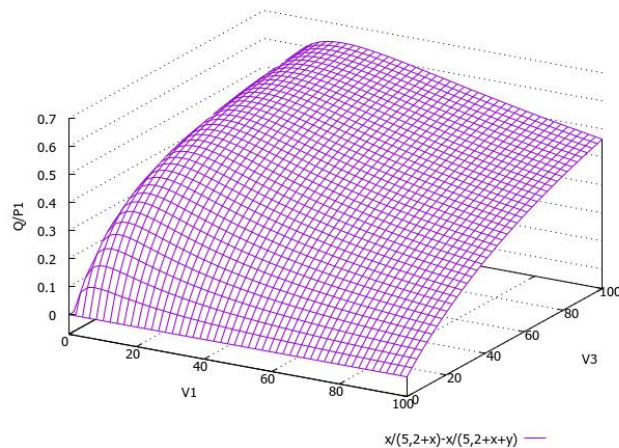


Рисунок 1 - Зависимость чувствительности ЭУ, реализующей методы СФ и ГПД, от объемов V_1 и V_3

Оптимизация режимов проведения измерений. Порядок воспроизведения единиц величин, характеризующих пористость, газоадсорбционным методом реализуется в виде последовательности, представленной в таблице 1. При воспроизведении удельного объема пор, размера пор методом ртутной порометрии, открытой пористости и газопроницаемости порядок воспроизведения включает только предварительное высушивание образцов, а затем непосредственное воспроизведение на соответствующих эталонных установках.

Таблица 1 - Последовательность операций при воспроизведении единиц сорбционных свойств на эталонной установке на основе газоадсорбционного метода анализа

№	Операция		
1	Приготовление гомогенизированных проб образцов твердых веществ и материалов, при необходимости измельчение, подсушивание или прокаливание		
2	Измерение массы пробы на весах I (специального) класса точности		
3	Термотренировка при оптимальных условиях дегазации, реализуемых на соответствующей станции дегазации		
4	Измерение массы пробы после термотренировки на весах I (специального) класса точности		
5	Воспроизведение единицы удельной адсорбции азота при температуре жидкого азота в диапазоне относительных давлений 10^{-5} –0,999 (получение изотермы сорбции (адсорбционной и десорбционной ветвей изотермы) – зависимости удельной адсорбции газа от относительного давления этого газа)		
	Отнесение изотермы к одному из трех типов в соответствии с классификацией IUPAC		
6	I тип (микропористые вещества с порами размером менее 2 нм)	IV тип (мезопористые вещества с порами размером 2–50 нм)	II тип (непористые вещества или макропористые вещества с порами размером более 50 нм)
7	Воспроизведение единицы удельной адсорбции N ₂ (при температуре жидкого азота) или Ar (при температуре жидкого аргона)	Воспроизведение единицы удельной адсорбции N ₂ при температуре жидкого азота	Воспроизведение единицы удельной адсорбции N ₂ или Kr при температуре жидкого азота
8	Воспроизведение единиц удельной поверхности, удельного объема и размера пор в зависимости от типа изотермы в соответствии с методиками воспроизведения		
9	Удельная поверхность методом Лэнгмюра Удельный объем пор (метод Дубинина-Радушкевича). Преобладающий диаметр пор (метод Хорвата-Кавазое и Сайто-Фолея)	Удельная поверхность (метод Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ)) с применением в качестве адсорбата азота Удельный объем пор (правило Гурвича). Средний диаметр пор $4V/S$, где V , S – удельный объем пор и удельная поверхность Преобладающий диаметр пор (теория Баррета-Джойнера-Халенды с расчетом толщины пленки методом Хэлси)	Удельная поверхность (метод БЭТ) с применением в качестве адсорбата N ₂ (удельная поверхность более 10 м ² /г) или Kr (удельная поверхность менее 10 м ² /г) при температуре жидкого азота

Выбор оптимальных параметров побоподготовки/режима термотренировки (температуры, давления и времени дегазации) исследуемых образцов проводили с использованием методов термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии, сопряженной с методом масс-спектрометрии для контроля выделяющихся газов (ТГ-ДСК/МС), а затем уточняли их по результатам многофакторного эксперимента. Выбранные оптимальные условия пробоподготовки образцов приведены в таблице 2, в которой использованы следующие обозначения: m – масса навески; P_1 – давление дегазации; v_p – скорость вакуумирования, v_{T1} – скорость дегазации на 1 этапе; T_1 – температура дегазации на 1 этапе; τ_1 –

время дегазации на 1 этапе; v_{T_2} - скорость дегазации на 2 этапе; T_2 - температура дегазации на 2 этапе; τ_2 - время дегазации на 2 этапе; ГА – газoadсорбционный (объемный) метод; РП – метод ртутной порометрии; СФ – метод стационарной фильтрации; ГВ – метод гидростатического взвешивания; ГП и ГПД – метод гелиевой пикнометрии при атмосферных и пластовых условиях, соответственно.

Таблица 2 - Оптимальные параметры пробоподготовки (термотренировки) образцов, регламентированные в методиках воспроизведения единиц величин, характеризующих пористость и проницаемость, на ГЭТ 210

Матрица образца	Метод	Адсорбат/газ/вещество	m, г	P_1 , Па	U_p , кПа/с	v_{T1} , °С/мин	T_1 , К	τ_1 , мин	v_{T2} , °С/мин	T_2 , К	τ_2 , мин
TiO ₂	ГА	N ₂	0,5	1	0,67	5	373	180	5	573	180
SiO ₂	ГА	N ₂ , H ₂ O	0,5	0,1	0,67	5	373	180	5	623	180
Порошок Al ₂ O ₃	ГА	N ₂	0,5	1	0,67	5	373	240	5	523	240
Нанопористые стекла	ГА	N ₂	0,2	0,1	0,67	5	373	240	5	477	240
Цеолит	ГА	N ₂ , Ar	0,2	10 ⁻²	0,67	5	373	300	5	620	300
Нанопористый углерод	ГА	N ₂	0,2	0,1	0,67	5	373	240	5	423	240
Порошок Cu	ГА	Kr	5	0,5	0,67	5	363	20	10	523	300
Пленка алюминия	ГА	Kr	>25	0,1	0,67	5	373	60	-	-	-
Гранулы Al ₂ O ₃	РП	Hg	0,5	101325	-	-	423	120	-	-	-
Мембраны на основе Al ₂ O ₃	РП	Hg	2	101325	-	-	378	120	-	-	-
Цилиндры на основе Al ₂ O ₃	СФ, ГП, ГПД	N ₂ , He	-	101325	-	-	378	120	-	-	-

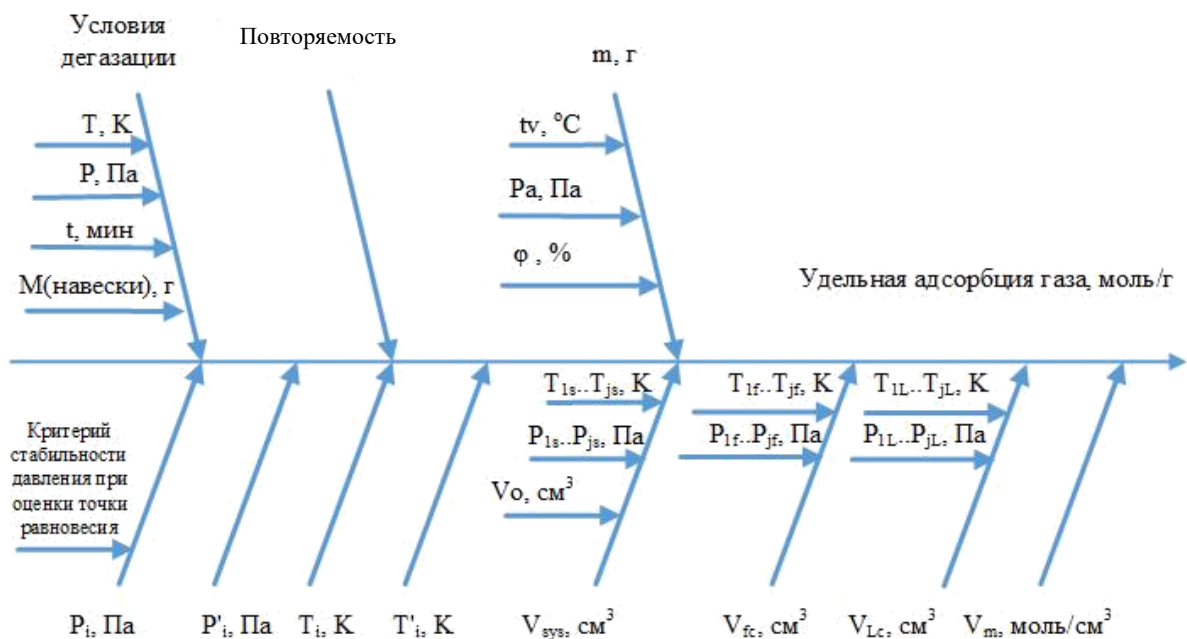


Рисунок 2 - Диаграмма «причина-следствие» при измерении удельной адсорбции газов

Источники неопределенности. Погрешность (неопределенность) воспроизведения единиц величин, характеризующих пористость и проницаемость, формируется совместным

влиянием следующих факторов: повторяемости, инструментальных источников неопределенности, справочных данных (принимались в соответствии с государственными стандартными справочными данными, международными данными CODATA), методических источников неопределенности, нелинейностью моделей измерений, условиями окружающей среды (таблица 3, пример для удельной адсорбции приведен на рис.2). Инструментальные источники неопределенности, обусловленные измерениями встроенных в ЭУ датчиков, которые были исследованы и откалиброваны в процессе выполнения работы, представлены в таблице 4. Влияние методических факторов оценивали путем проведения многофакторного эксперимента и обработкой результатов измерений методом регрессионного анализа. В таблице 5 представлены учитываемые источники неопределенности и их вклады при расчете стандартной неопределенности типа В при воспроизведении единиц величин, характеризующих пористость и проницаемость твердых веществ, которые показали необходимость учета данных факторов только при работе на ЭУ, реализующей газоадсорбционный метод. Влияние условий окружающей среды сведено к минимуму путем кондиционирования эталонных помещений, а также путем их учета при проведении измерений и введения поправок на выталкивающую силу воздуха при измерении массы анализируемых веществ.

Таблица 3 - Источники неопределенности измерений характеристик пористости и проницаемости твердых веществ и материалов

Вид	Источники неопределенности	ГА	РП	ГВ	ГП	ГПД	СФ
Случайный разброс	повторяемость	+	+	+	+	+	+
Инструментальные	m - масса навески	+	+	+	-	-	-
	T - температура газа/Hg/H ₂ O	+	+	+	+	+	+
	P - давление газа/Hg	+	+	+	+	+	+
	V - объем (встроенный, измеренный)	+	+	-	+	+	+
	Q - расход газа	-	-	-	-	-	+
	l - длина	-	-	-	+	+	+
	d - диаметр	-	-	-	+	+	+
Справочные данные	V _m - молярный объем идеального газа при нормальных условиях (н.у.)	+	-	-	-	-	-
	α-коэффициент неидеальности газа	+	-	-	-	-	-
	V _{mg} (N ₂)- молярный объем жидкого азота	+	-	-	-	-	-
	V _{mg} (Ar)- молярный объем жидкого аргона						
	ρ _{Hg} - плотность ртути	-	+	-	-	-	-
	ρ _v - плотность окружающего воздуха	+	-	+	-	-	-
	ρ _{H2O} - плотность деионизованной воды	+	-	+	-	-	-
	μ(N ₂) - динамическая вязкость азота	-	-	-	-	-	+
	μ(He) - динамическая вязкость гелия	-	-	-	-	-	+
	ρ(N ₂) - плотность азота при н.у.	-	-	-	-	-	+
	ρ(He) - плотность гелия при н.у.	-	-	-	-	-	+
	c _p (N ₂) - теплоемкость гелия при постоянном давлении	-	-	-	-	-	+
	c _p (He) - теплоемкость гелия при постоянном давлении	-	-	-	-	-	+
Методические	m _o - масса навески	+	-	-	-	-	-
	T _o - температура дегазации/сушки	+	-	-	-	-	-
	P - давление дегазации/сушки	+	-	-	-	-	-
	t - время дегазации/сушки	+	-	-	-	-	-
Условия окружающие	T _c - температура окружающей среды	+	+	+	-	+	+
	φ - относительная влажность воздуха	+	-	+	-	-	-
	P _a - атмосферное давление	+	-	+	-	+	+
Неидеальность модели измерений	Нелинейность	+	-	-	-	-	+

Таблица 4 - Результаты исследований характеристик точности встроенных датчиков в ЭУ

ЭУ	Метрологические характеристики встроенных датчиков
ЭУ, реализующая ГА	Датчики давления обеспечивают измерения давления в диапазонах: от 0 до 100 Па, расширенная неопределенность при $k=2$ и $P=0,95$ составляет 1,0 Па; свыше 100 до 1000 Па, относительная расширенная неопределенность при $k=2$ и $P=0,95$ составляет 0,2 %; свыше 1000 до 113300 Па, относительная расширенная неопределенность при $k=2$ и $P=0,95$ составляет 0,05 %.
	Диапазон измерений температуры от 20 до 80 °С, расширенная неопределенность при $k=2$ и $P=0,95$ составляет 0,02 °С.
	Значение встроенного объема составляет $(70,63 \pm 0,11)$ см ³ .
ЭУ, реализующая метод РП	Датчики давления в диапазонах: - 0,01 до 400 кПа, расширенная неопределенность, приведенная к верхнему значению диапазона измерений, при $k=2$ и $P=0,95$ составляет 0,2 %; - 0,01 до 400 МПа, расширенная неопределенность, приведенная к верхнему значению диапазона измерений, при $k=2$ и $P=0,95$ составляет 0,1 %; - диапазон измерений объема ртути от 0 до 500 мм ³ и от 0 до 2000 мм ³ , расширенная неопределенность, приведенная к верхнему значению диапазона измерений, при $k=2$ и $P=0,95 \pm 0,2$ % (Pascal 140) и $\pm 0,5$ % (Pascal 440)
ЭУ, реализующая метод ГПД	Датчики давления (3 шт.) в диапазоне от 0 до 1000 кПа, расширенная неопределенность, приведенная к верхнему значению диапазона измерений, при $k=2$ и $P=0,95$ составляет 0,015 %. Датчик температуры в диапазоне от 15 до 25 °С, расширенная неопределенность составляет при $k=2$ и $P=0,95$ 0,2 °С.
ЭУ, реализующая метод СФ	Датчики давления (3 шт.) в диапазоне от 0 до 1000 кПа, расширенная неопределенность, приведенная к верхнему значению диапазона измерений, при $k=2$ и $P=0,95$ составляет 0,015 %.
	Датчик температуры в диапазоне от 15 до 25 °С, расширенная неопределенность составляет при $k=2$ и $P=0,95$ 0,2 °С.
	- Расходомер газа тепловой EL-FLOW F111B-050-AGD-22-V, диапазон измерений расхода от 0 до 40 н.см ³ /мин, целевая расширенная неопределенность при $k=2$ и $P=0,95$ $(0,001 \cdot V_{\max} + 0,005 \cdot V)$ н.см ³ /мин; - Расходомер газа тепловой EL-FLOW F111B-2K0-AGD-22-V, диапазон измерений расхода от 0 до 1 н.дм ³ /мин, целевая расширенная неопределенность при $k=2$ и $P=0,95$ $(0,001 \cdot V_{\max} + 0,005 \cdot V)$ н.дм ³ /мин; - Расходомер газа тепловой EL-FLOW F112AC-M.10-AGD-22-V, диапазон измерений расхода от 0 до 28 н.дм ³ /мин, целевая расширенная неопределенность при $k=2$ и $P=0,95$ $(0,001 \cdot V_{\max} + 0,005 \cdot V)$ н.дм ³ /мин

Таблица 5 - Вклады в неопределенность при воспроизведении единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости (в процентах)

Источники неопределенности	Удельная адсорбция газов	Удельная поверхность	Удельный объем пор	Размер пор		Открытая пористость	Коэффициент газопроницаемости
				ГА	РП		
Инструментальные источники	60-70	70-80	65-95	65-90	90-94	92-98	92-98
Методические источники:							
- масса навески	5-10	2-5	0,5-10	1-5	1-2	-	-
- температура дегазации	15-25	15-25	4-25	5-30	3-4	1-4	1-4
- давление дегазации	5-15	0,5-2	0,3-1,5	0,5-2	-	-	-
- время дегазации	2-5	1-3	0,1-1,5	0,1-2	2-5	1-4	1-4

Разработанные алгоритмы оценки неопределенности для единиц величин, характеризующих пористость и проницаемость, базируются на методе Монте-Карло (ММК) с числом случайных чисел не менее 10^4 , методе GUM как с учетом (19)-(21), так и без учета коэффициентов корреляций между входными величинами:

$$u_A = \sqrt{\sum_{i=1}^n c^2(x_i) \cdot u_A^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n c(x_i) \cdot c(x_j) \cdot u_A(x_i) \cdot u_A(x_j) \cdot r(x_i, x_j)}, \quad (19)$$

$$u_B = \sqrt{\sum_{i=1}^n c^2(x_i) \cdot u_B^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n c(x_i) \cdot c(x_j) \cdot u_B(x_i) \cdot u_B(x_j) \cdot r(x_i, x_j)}, \quad (20)$$

где $u_A(x_i)$, $u_A(x_j)$ - стандартные неопределенности типа А для входных величин, которые оценивали как стандартные отклонения средних значений; $u_B(x_i)$, $u_B(x_j)$ - стандартные неопределенности типа В для входных величин; $c(x_i)$, $c(x_j)$ - коэффициенты чувствительности; $r(x, y)$ - коэффициент корреляции Пирсона между величинами x_i , x_j , который рассчитывали по уравнению

$$r(x_i, x_j) = \frac{\sum_{k=1}^T ((x_{i,k} - \bar{x}_i)(x_{j,k} - \bar{x}_j))}{\sqrt{\sum_{k=1}^T (x_{i,k} - \bar{x}_i)^2 \cdot \sum_{k=1}^T (x_{j,k} - \bar{x}_j)^2}}, \quad (21)$$

где T - число измерений каждой из входных величин.

Необходимость использования метода линейной интерполяции для приведения удельной адсорбции газа на различных навесках к одинаковым значениям относительного давления продемонстрирована на рис.3, который показывает существенное уменьшение стандартной неопределенности типа А после линейной интерполяции.

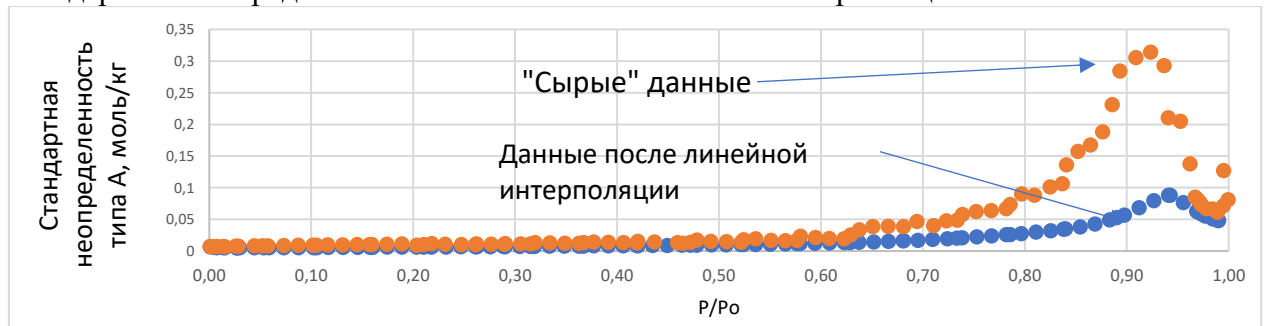


Рисунок 3 - Зависимость стандартной неопределенности типа А от значений относительного давления для результатов измерений удельной адсорбции азота оксидом алюминия с использованием и без линейной интерполяции

Типичные результаты измерений удельной адсорбции азота диоксидом титана приведены на рисунке 4, а также представлены характерные бюджеты неопределенности для удельной поверхности, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости (таблицы 6-8, 13). Проведенные исследования показали, что для получения адекватных оценок неопределенности измерений необходимо для удельной адсорбции газов применять метод Монте-Карло ввиду нелинейности модели измерений (рис.5); для удельной поверхности применять алгоритм, учитывающей как нелинейность модели в координатах теории БЭТ, так и неопределенности величин по соответствующим осям x и y в координатах теории БЭТ (табл. 10); для открытой пористости в пластовых условиях на основе закона Бойля-Мариотта (табл. 9) и коэффициента газопроницаемости при заданных давлениях на основе закона Дарси необходимо использование метода GUM с обязательным учетом коэффициентов корреляций входных величин (табл.11, 12). Для преобладающего диаметра микропор, который задан на основе теории Хорвата – Кавазое и Саито – Фоля, измерительное уравнение

задано в неявном виде, а также включает бесконечный ряд (8). В главе 2 численно показано, что для оценки неопределенности возможно использовать GUM, при этом достаточно использовать сумму, включающую 20 первых членов бесконечного ряда, а коэффициенты чувствительности находить по правилу для дифференцирования неявных функций, а именно как отрицательное отношение частных производных неявной функции по рассматриваемой входной величине к частной производной неявной функции по размеру пор; для удельного объема пор, размера пор, открытой пористости газодсорбционным методом, методом ртутной порометрии, методами гидростатического взвешивания и гелиевой пикнометрии в атмосферных условиях могут быть использованы алгоритмы, разработанные на основе GUM без учета коэффициентов корреляций между входными величинами.

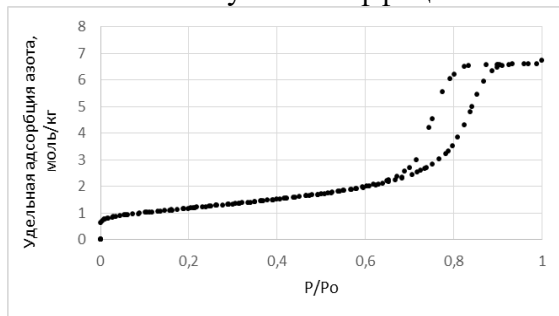


Рисунок 4 - Изотерма сорбции азота пористым диоксидом титана TiO_2 CRM BAM P-106 при температуре жидкого азота (изотерма IV типа)

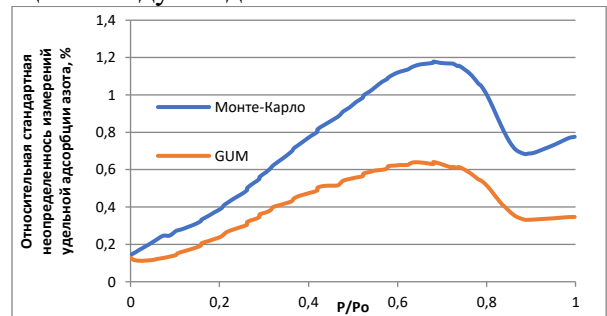


Рисунок 5 - Относительная стандартная неопределенность для удельной адсорбции азота пористым диоксидом титана TiO_2 CRM BAM P-106 при температуре жидкого азота, оцененная методами GUM и ММК

Таблица 6 - Бюджет неопределенности измерений удельной поверхности диоксида титана

Величина	Значение	Ед. величины	u_i	c_i	$c_i u_i$	Вклады, %
S	96,6	м ² /г	5,28E-01	1,00E+00	5,28E-01	39,2
a	1032,23	г/моль	6,71E+00	-9,03E-02	6,06E-01	45,0
b	6,90	г/моль	8,29E-01	-9,03E-02	7,49E-02	5,6
T _d	180	°C	1,15E+00	5,04E-02	5,81E-02	4,3
T _d ²	32400	°C	4,16E+02	-1,02E-04	4,23E-02	3,1
t _d	180	мин	5,77E-01	2,81E-02	1,62E-02	1,2
t _d ²	32400	мин	2,08E+02	-6,50E-05	1,35E-02	1,0
P _d	1	Па	7,51E-02	-7,86E-02	5,90E-03	0,4
m	0,5	г	5,77E-03	-1,49E-01	8,60E-04	0,1
Стандартная неопределенность типа A, м ² /г					0,5	
Стандартная неопределенность типа B, м ² /г					0,6	
Суммарная стандартная неопределенность, м ² /г					0,8	
Расширенная неопределенность (k=2), м ² /г					1,6	
Расширенная неопределенность (k=2) в относительной форме, %					1,7	

Таблица 7 - Бюджет неопределенности аттестованного значения открытой пористости ЭС 251-210-06 методом гелиевой пикнометрии при атмосферном давлении

Источник	Значение	u_i		c_i	$c_i u_i$	Вклад
Объем твердой фазы (см ³)	16,8036	u_a	0,0002	-5,0031	-0,0012	0%
		u_b	0,0029		-0,0145	1%
Диаметр (мм)	29,0358	u_a	0,021	5,727	0,1186	87%
		u_b	0,001		0,0057	0%
Длина (мм)	29,5268	u_a	0,015	2,847	0,0440	12%
		u_b	0,001		0,0028	0%
Открытая пористость, %						15,93
Стандартная неопределенность типа A, u_a , %						0,13
Стандартная неопределенность типа B, u_b , %						0,02
Суммарная стандартная неопределенность, u_c , %						0,13
Расширенная неопределенность при $k=2$, $U(k=2)$, %						0,25

Таблица 8 – Бюджет неопределенности измерений открытой пористости ЭС 251-210-13 методом гидростатического взвешивания

Источник	Значение	Стандартная неопределенность, u_i		c_i	$c_i u_i$	Вклад
		u_a	u_b			
m_1 , г	168,5727	u_a	0,00004	2,15	0,0001	0%
		u_b	0,00100			2%
m_2 , г	147,3113	u_a	0,00025	-2,15	-0,0005	0%
		u_b	0,00100			2%
ρ_2 , г/см ³	0,9982	u_b	0,00002	-94,93	-0,0019	2%
ρ_1 , г/см ³	0,0012	u_b	0,00009	83,10	0,0075	27%
m'_1 , г	159,8012	u_a	0,00122	-4,70	-0,0057	16%
		u_b	0,00100			11%
m'_2 , г	139,6777	u_a	0,00035	4,70	0,0017	1%
		u_b	0,00100			11%
ρ'_2 , г/см ³	0,9982	u_b	0,00002	94,93	0,0019	2%
ρ'_1 , г/см ³	0,0011	u_b	0,00009	-83,10	-0,0075	27%
D , г/см ³	8,0000	u_b	0,42000	0,00004	0,00002	0%
Открытая пористость, %						5,354
Стандартная неопределенность типа А, u_a , %						0,006
Стандартная неопределенность типа В, u_b , %						0,013
Суммарная стандартная неопределенность, u_c , %						0,014
Расширенная неопределенность при $k=2$, $U(k=2)$, %						0,029

Таблица 9 – Сводные результаты измерений открытой пористости, полученные на эталонах сравнения из нержавеющей стали

№	P^1 , %	U^1 , %	P^2 , %	U^2 , % с учетом корреляций	P^2-P^1 , %	U^2 , % без учета корреляций ²	P^3 , %	U^3 , %	P^3-P^1 , %
Цельный цилиндр	0	0,030	-0,01	0,04	-0,01	0,83	0,01	0,04	0,01
ЭС 251-210-14	5,26	0,030	5,26	0,05	0,00	0,87	5,31	0,05	0,05
ЭС 251-210-15	10,06	0,030	10,02	0,04	-0,04	0,91	10,05	0,05	-0,01
ЭС 251-210-16	20,36	0,030	20,39	0,05	0,03	1,01	20,38	0,05	0,02
ЭС 251-210-17	30,35	0,030	30,36	0,06	0,01	1,15	30,40	0,05	0,05
ЭС 251-210-18	50,65	0,030	50,63	0,11	-0,02	1,36	50,68	0,05	0,03
Примечания: 1 – метод гидростатического взвешивания; 2 - метод гелиевой в пластовых условиях (давление обжима ~3,0 МПа), 3 -метод гелиевой пикнометрии при атмосферном давлении.									

Таблица 10 - Стандартная неопределенность измерений удельной поверхности, оцененная различными способами

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Стандартная неопределенность в программном обеспечении анализатора, м ² /г	Стандартная неопределенность в соответствии с GUM с учетом стандартных неопределенностей по осям в координатах теории БЭТ, м ² /г	Стандартная неопределенность в соответствии с ММК, м ² /г
CRM BAM-P 106, TiO ₂	96,6	0,28	0,60	0,60
GCO 10900-2017, SiO ₂	0,815	0,0017	0,0037	0,0038

Таблица 11 – Матрица коэффициентов корреляции при измерении коэффициента газопроницаемости керамического образца из оксида алюминия ($3553,2 \cdot 10^{-3}$ мкм²)

Коэффициенты корреляций входных величин								
	C	Qn	μ	t	l	d	p1	p2
C	1,000	1,000	-0,947	-0,947	0,000	0,000	0,991	0,997
Qn	1,000	1,000	-0,955	-0,955	0,000	0,000	0,994	0,999
μ	-0,947	-0,955	1,000	1,000	0,000	0,000	-0,982	-0,968
t	-0,947	-0,955	1,000	1,000	0,000	0,000	-0,982	-0,969
l	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
d	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000
p1	0,991	0,994	-0,982	-0,982	0,000	0,000	1,000	0,998
p2	0,997	0,999	-0,968	-0,969	0,000	0,000	0,998	1,000

Таблица 12 – Оценки неопределенности измерений коэффициента газопроницаемости керамических образцов из оксида алюминия с учетом и без учета корреляций

№ образца	K, 10^{-3} мкм ²	U, 10^{-3} мкм ²	Ucorr, 10^{-3} мкм ²	U/ Ucorr
29	1,3697	0,012	0,0054	2,3
32	394,8	75,6	5,5	13,7
33	3405,4	266,6	48,4	5,5

Примечания: U – оценка расширенной неопределенности без учета корреляций;
Ucorr – оценка расширенной неопределенности с учетом корреляций.

Таблица 13 - Бюджет неопределенности измерений коэффициента газопроницаемости по гелию (керамический образец на основе Al₂O₃, обратное поровое давление 5,085 МПа⁻¹)

Величина			Значение	u_i	Тип	c_i	$c_i^2 \cdot u_i^2 + 2\sum_{r,j} c_r c_j u_r u_j$	Вклад, %
Наименование	Обозначение	Единица						
Коэффициент поправочный для газа	C	l	1,407	2,1E-03	B	1,26	3,2E-05	19,0%
			1,407	4,0E-09	A		-6,8E-13	0,0%
Расход газа	Qn	н.дм ³ /мин	0,032	1,0E-04	B	56	6,7E-05	39,7%
			0,032	1,7E-06	A		-1,3E-08	0,0%
Динамическая вязкость газа	μ	мкПа·с	19,857	5,0E-02	B	0,09	5,3E-05	31,7%
			19,857	6,3E-07	A		-7,5E-12	0,0%
Температура газа	t	К	298,250	1,0E-01	B	0,01	3,6E-07	0,2%
			298,250	2,5E-15	A		-2,6E-33	0,0%
Длина образца	l	мм	29,527	5,0E-03	B	0,06	9,1E-08	0,1%
			29,527	1,5E-02	A		8,6E-07	0,5%
Диаметр образца	d	мм	29,538	5,0E-03	B	-0,12	3,6E-07	0,2%
			29,538	2,1E-02	A		6,2E-06	3,7%
Давление над образцом	p1	$10^5 \cdot$ Па	0,954	5,0E-04	B	0,43	4,5E-08	0,0%
			0,954	0,0E+00	A		0,0E+00	0,0%
Давление под образцом	p2	$10^5 \cdot$ Па	2,979	5,0E-04	B	-1,33	-8,0E-06	4,7%
			2,979	1,7E-04	A		3,1E-08	0,0%
Коэффициент газопроницаемости	K	$10^{-3} \cdot$ мкм ²	1,778	0,012				
		мД	1,801	0,012				
Стандартная неопределенность типа А		$10^{-3} \cdot$ мкм ²	0,003	0,1%				
Стандартная неопределенность типа В		$10^{-3} \cdot$ мкм ²	0,012	0,7%				
Суммарная стандартная неопределенность		$10^{-3} \cdot$ мкм ²	0,012	0,7%				
Расширенная неопределенность (k=2; p=0,95)		$10^{-3} \cdot$ мкм ²	0,025	1,4%				

В результате проведенных исследований определены метрологические характеристики эталонных установок и эталонов сравнения, входящих в состав ГЭТ 210, реализующих методы: газоадсорбционный, ртутной порометрии, гидростатического взвешивания, стационарной фильтрации и гелиевой пикнометрии при атмосферных условиях и в пластовых условиях - и всего эталонного комплекса в целом, который обеспечивает воспроизведение единиц удельной адсорбции газов в диапазоне от 0,001 до 250 моль/кг с $u_{A0} = 0,02\%$ - 1,0 % $u_{B0} = 0,09\%$ - 0,5 %, удельной поверхности в диапазоне от 0,1 до 2500 м²/г с $u_{A0} = 0,05\%$ - 0,8 % и $u_{B0} = 0,2\%$ - 0,6 %, удельного объема пор в диапазоне от 0,05 до

2,0 см³/Г с $u_{A_0} = 0,09\%$ - 0,9 % и $u_{B_0} = 0,05\%$ - 0,6 %, размера пор в диапазоне от 0,4 до 70000 нм с $u_{A_0} = 0,09\%$ - 2,0 % и $u_{B_0} = 0,13\%$ - 2,6 %, открытой пористости в диапазоне от 3 до 50 % с $u_{A_0} = 0,002\%$ - 1,5 % и $u_{B_0} = 0,02\%$ - 1,1 %, коэффициента газопроницаемости в диапазоне от $1 \cdot 10^{-3}$ до 5 мкм² с $u_{A_0} = 0,04\%$ - 1,2 % и $u_{B_0} = 0,09\%$ - 1,4 %.

Третья глава посвящена **научно-методическим и технологическим подходам** к разработке и изготовлению эталонов сравнения и стандартных образцов пористости и пористости с учетом ГОСТ ISO Guide 35. Метрологическое обеспечение анализаторов пористости и газопроницаемости требует наличия СО непористых и пористых материалов с размерами пор от 0,4 до 70000 нм. Кроме того, материал СО не должен одновременно иметь поры различных групп, т.е. не должен содержать одновременно микро-, мезо- и макропоры, т.к. теории для характеристики разработаны и дают надежные оценки только при наличии пор одной из групп. Таким образом, важнейшей проблемой разработки стандартных образцов является синтез или поиск веществ и материалов, удовлетворяющих требованиям достаточной однородности и стабильности по отношению к аттестованным характеристикам адсорбции, удельной поверхности, удельного объема пор, среднего диаметра пор или преобладающего диаметра пор. Для решения этой проблемы были использованы различные физико-химические методы анализа, позволяющие сделать предварительный вывод о пригодности материала-кандидата в стандартные образцы, а также различные способы гомогенизации материала: измельчение, перемешивание и выделение фракции порошкообразных материалов или выпиливание образцов из середины компактных керамических материалов. Созданные научно-методические подходы, представленные на рис.6, включают в себя как классические этапы разработки СО (выбор материала СО, идентификация, гомогенизация, оценка однородности и стабильности и др.), так и дополнительные этапы: предварительное опробование материалов СО с целью оценки размеров пор, определение стратегии характеристики, подходы к гомогенизации, выбор условий пробоподготовки/термотренировки материалов-кандидатов в СО. Разработанные подходы опробованы и применены при разработке СО для метрологического обеспечения широкого круга СИ, реализующих методы: газоадсорбционный, газовую пикнометрию, ртутную порометрию, жидкостенасыщения, воздухопроницаемости, стационарной и нестационарной фильтрации и др. Также данные подходы использованы и при создании эталонов сравнения пористых и непористых веществ на основе тех же материалов, из которых производится серийный выпуск СО. Эталоны сравнения включены в состав ГЭТ 210 и применяются для проведения международных сличений, а также передачи единиц величин методом непосредственного сличения.

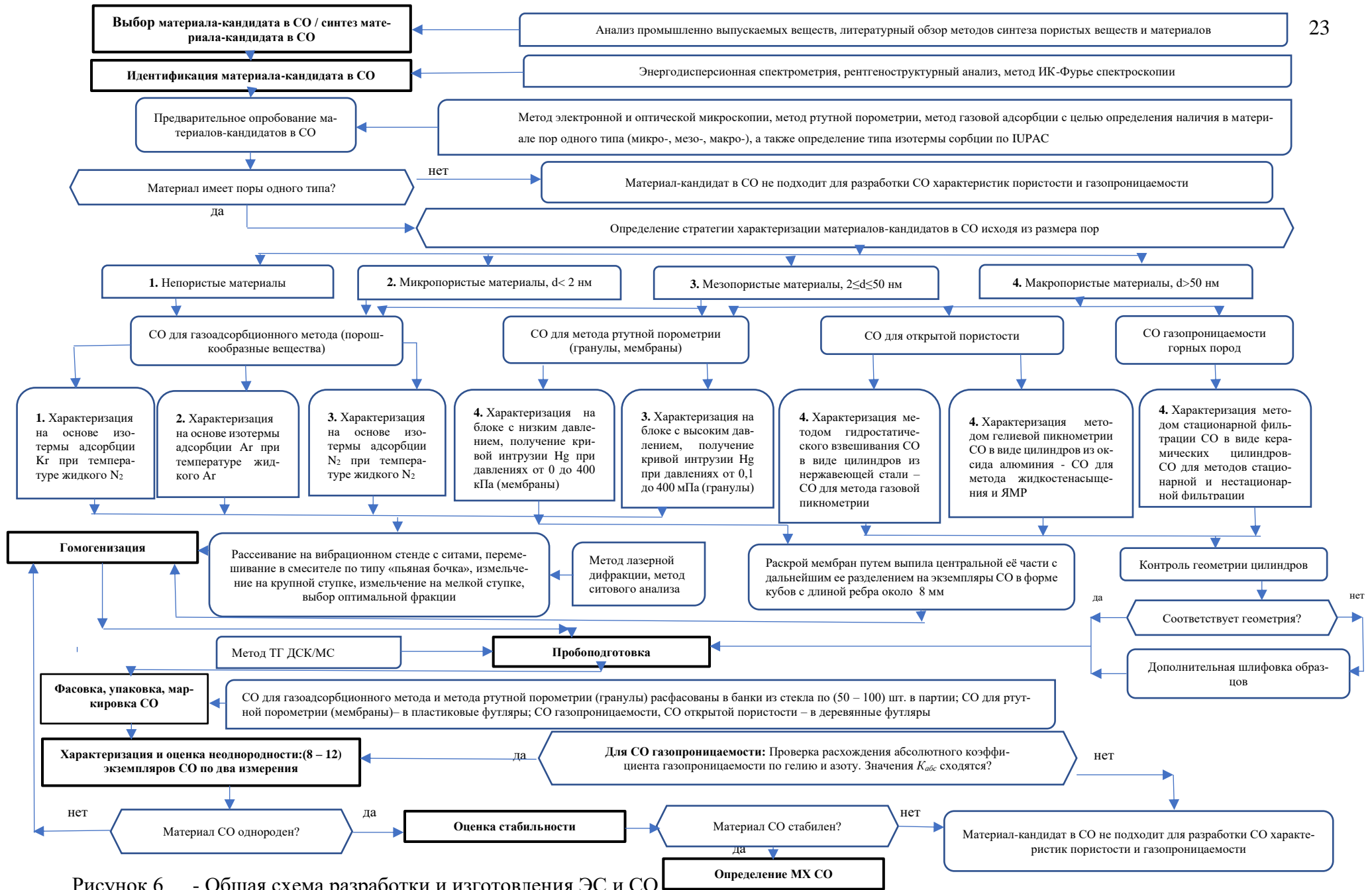


Рисунок 6 - Общая схема разработки и изготовления ЭС и СО

Разработка стандартных образцов для газоадсорбционного метода

Номенклатура СО, аттестованных газоадсорбционным методом, подбиралась исходя из необходимости метрологического обеспечения анализаторов пористости с диапазоном измерений размера пор от 0,4 до 100 нм. Для реализации метрологического обеспечения таких анализаторов необходимы как микропористые стандартные образцы, так и мезопористые и макропористые или непористые стандартные образцы (для ГА макропористые и непористые вещества имеют изотермы II типа). Для подтверждения одного типа пор в материалах СО был использован метод электронной микроскопии. Характерные результаты измерений представлены на рисунках 7-8 для оксида алюминия; на рисунке 9 для углерода; на рисунке 10 для цеолита.

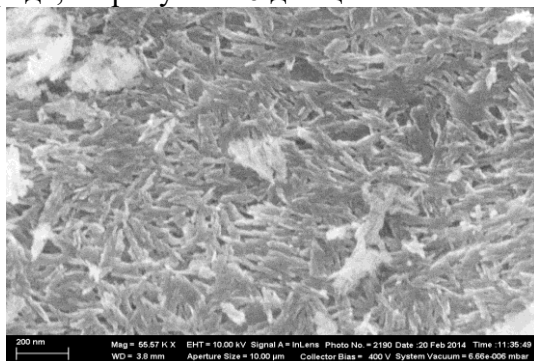


Рисунок 7 – Характерные микрофотографии мезопористого оксида алюминия (электронный микроскоп AURIGA). Отрезок соответствует 200 нм

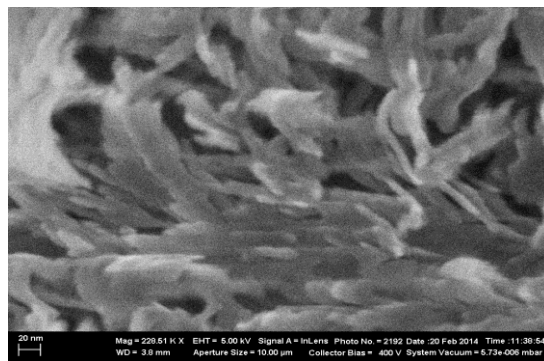


Рисунок 8 – Характерные микрофотографии мезопористого оксида алюминия (электронный микроскоп AURIGA). Отрезок соответствует 20 нм

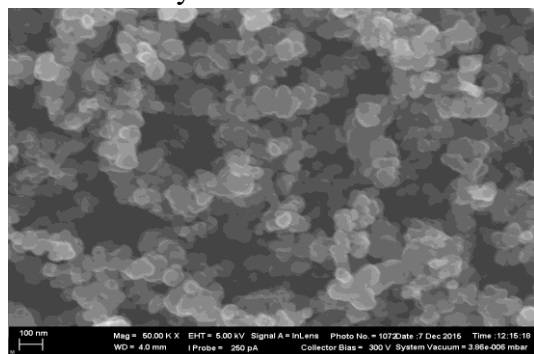


Рисунок 9 – Характерные микрофотографии мезопористого углерода (электронный микроскоп AURIGA). Отрезок соответствует 100 нм

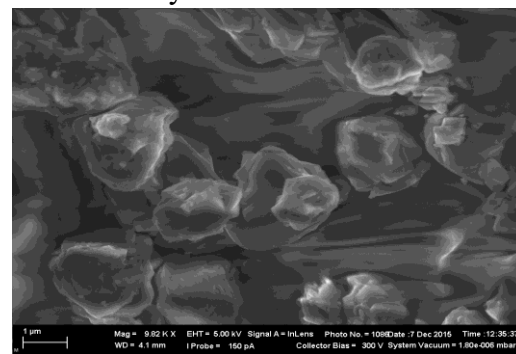


Рисунок 10 – Характерные микрофотографии микропористого цеолита (электронный микроскоп AURIGA). Отрезок соответствует 2 мкм

Особенность газоадсорбционного анализа состоит в том, что пористые материалы необходимо перед использованием подвергать обезвоживанию/дегазации, так как наличие посторонних газов и воды в их порах может привести к неверным измерениям сорбционных свойств. При выборе режимов следует учитывать, что при недостаточном нагреве материала процессы обезвоживания и дегазации могут быть не полностью завершены, а при слишком высоких температурах нагрева материалов может произойти их деструкция, спекание, охрупчивание, что приведет к изменению пористой структуры. Вышеперечисленные процессы могут служить источником неопределенности, обусловленной нестабильностью измеряемых свойств, и как следствие, вызывать неудовлетворительную повторяемость результатов измерений характеристик пористости. В связи с этим материалы СО были проанализированы методами ТГ-ДСК/МС. Измерения выполнены на термоанализаторе STA 409, который сопряжен с масс-спектрометром Aelos фирмы Netzsch. Типичные результаты измерений приведены на рисунках 11 - 14.

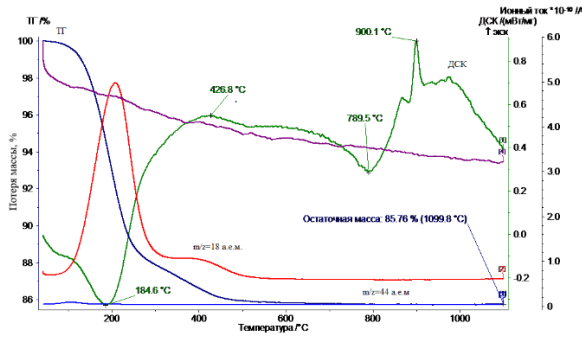


Рисунок 11 – ТГ-ДСК/МС данные для микропористого цеолита

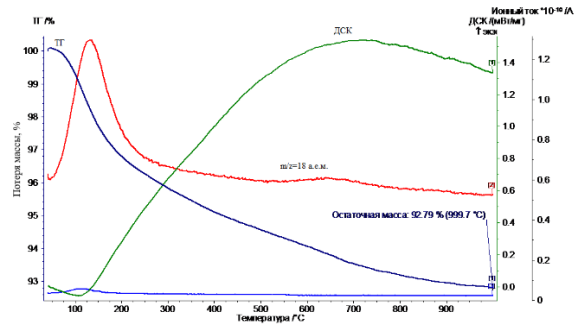


Рисунок 12 – ТГ-ДСК/МС данные для мезопористого оксида алюминия (Al₂O₃)

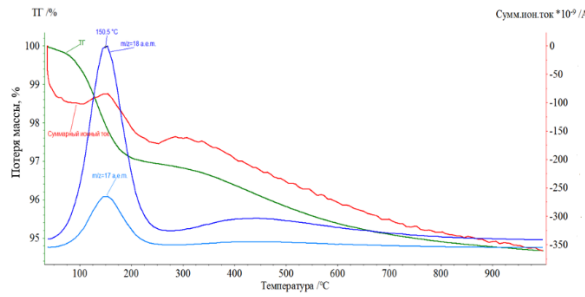


Рисунок 13 – ТГ-ДСК/МС данные для мезопористого силикагеля

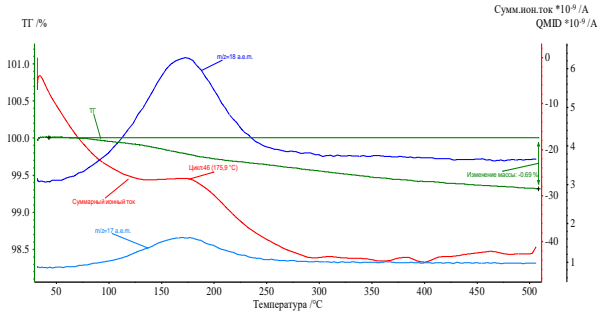


Рисунок 14 – ТГ-ДСК/МС данные для углерода

Анализ данных ТГ-ДСК/МС позволил определить оптимальные условия термотренировки цеолита, силикагеля, оксида алюминия и углерода, которые были дополнительно подтверждены результатами газоадсорбционного анализа. Для метрологического обеспечения низких значений удельной поверхности и снижения стандартной неопределенности, обусловленной неоднородностью дисперсных твердых веществ, был специально изготовлен эталон сравнения алюминиевой пленки. Конструкция изготовленного ЭС схематически изображена на рисунке 15. ЭС представляет собой стеклянный контейнер, который может непосредственно подключаться к средствам измерений удельной адсорбции газов и удельной поверхности, в котором помещается алюминиевая пленка, свернутая в рулон.

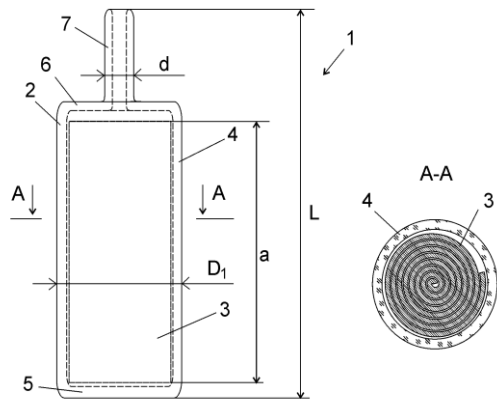


Рисунок 15 - ЭС общей и удельной поверхности. Вид сбоку и вид А-А сечением плоскостью А (1 – ЭС общей и удельной поверхности; 2 – контейнер; 3 - материал-адсорбент, выполненный в виде свернутого листа адсорбирующей пленки; 4 – полый стеклянный цилиндр; 5 – основание цилиндра 4, выполненное глухим; 6 – основание цилиндра 4, запаянное после помещения в цилиндр 4 материала-адсорбента 3; 7 – стеклянная трубка; 8 – горловина).

Процедура изготовления ЭС алюминиевой пленки

Был вырезан прямоугольник алюминиевой пленки размерами: a = 150 мм, b=820 мм,

толщина $D=0,25$ мм. Расчет геометрической площади выполнен по уравнению:

$$S_{\text{геом}} = a \cdot b \cdot 2 + 2(a+b) \cdot D = 15 \cdot 82 \cdot 2 + 2 \cdot (15 + 82) \cdot 0,025 = 2464,85 \text{ см}^2 \quad (22)$$

Масса пленки составляет $m = 32,87571$ г. Удельная поверхность равняется:

$$S_{\text{уд.геом}} = \frac{S_{\text{геом}}}{m} = 75 \text{ см}^2/\text{г} \quad (23)$$

При введении поправки на сжимаемость алюминиевой пленки при температуре жидкого азота получили, что удельная поверхность составила $74,1 \text{ см}^2/\text{г} = 0,00741 \text{ м}^2/\text{г}$. По результатам экспериментальных исследований определены следующие метрологические характеристики для данного ЭС (таблица 14).

Таблица 14 – Метрологические характеристики ЭС 251-01 алюминиевой пленки

Наименование	Общая поверхность (БЭТ), $S_{\text{общ}}$, см^2	Удельная поверхность (БЭТ), S , $\text{см}^2/\text{г}$	Удельная адсорбция криптона, $A(P/P_0)=0,10$, моль/кг	Удельная адсорбция криптона, $A(P/P_0)=0,20$, моль/кг
Аттестованные значения	1651	50,2	0,000993	0,001349
$U(k=2)$	26	0,8	0,000020	0,000024

На данный эталон сравнения был получен патент № 2596227. Данный эталон сравнения позволяет реализовать передачу единицы удельной поверхности на нижней границе диапазона от государственного первичного эталона измерительным установкам 1-го разряда и высокоточным средствам измерений методом непосредственного сличения (более подробная схема передачи единиц величин, характеризующих пористость и проницаемость, представлена в Главе 4).

Определение аттестованных значений стандартных образцов

Типичный вид изотермы сорбции аргона микропористым цеолитом представлен на рисунке 16, а типичные результаты обработки – на рисунках 17 - 19.

Микропористые материалы, ГСО 10374-2015, цеолит

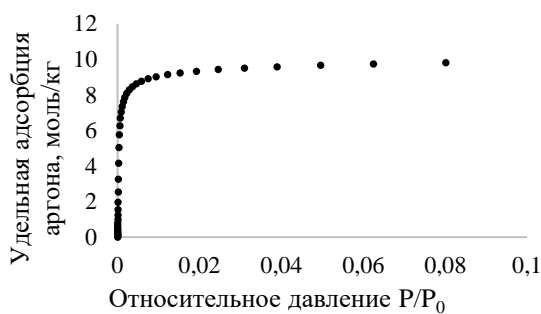


Рисунок 16 – Изотерма сорбции аргона микропористым цеолитом при 87 К

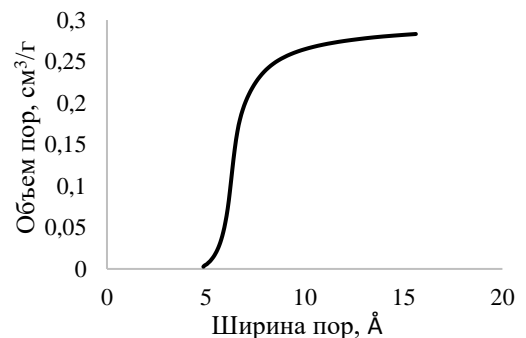


Рисунок 17 – Кумулятивная кривая распределения пор по размерам для микропористого цеолита

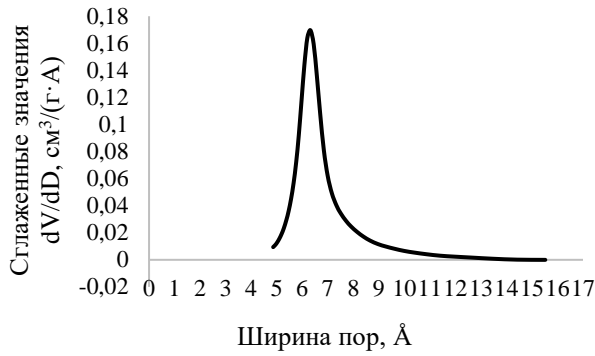


Рисунок 18 – Распределение пор по диаметрам для микропористого цеолита, построенное с применением теории Хорвата-Кавазос с Сайто-Фоли

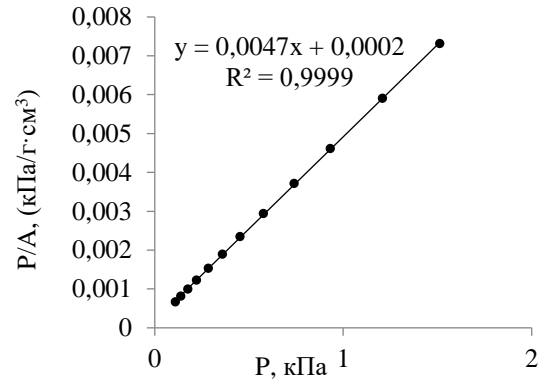


Рисунок 19 – График в координатах Лэнгмюра для вычисления удельной поверхности

Типичная изотерма сорбции азота оксидом алюминия (ГСО 10449-2014) и результаты ее обработки представлены на рисунках 20 - 21.

Мезопористый материал, ГСО 10449-2014, Al₂O₃

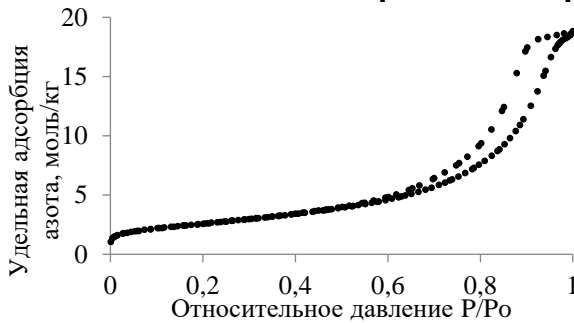


Рисунок 20 – Изотерма сорбции азота мезопористым оксидом алюминия при 77 К

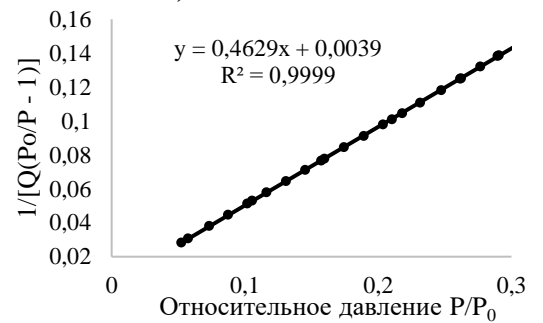


Рисунок 21 – График в координатах БЭТ для вычисления удельной поверхности, полученный для оксида алюминия

Типичный вид изотермы сорбции криптона алюминиевой пленкой и результаты ее обработки представлены на рисунках 22 - 23.

Непористый материал, ЭС 251-01, алюминиевая пленка (Al)

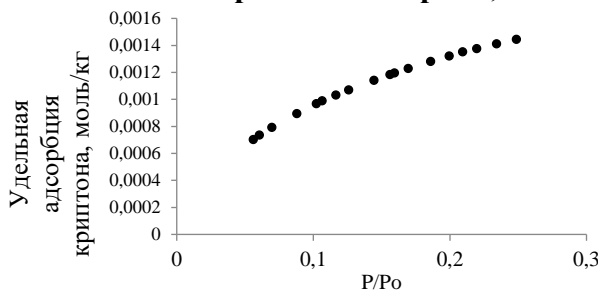


Рисунок 22 – Изотерма сорбции криптона непористой алюминиевой пленкой при 77 К

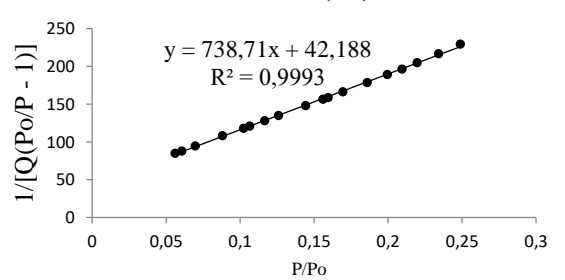


Рисунок 23 – График в координатах БЭТ для вычисления удельной поверхности, полученный для алюминиевой пленки

В ходе испытаний стандартных образцов проведена оценка составляющих неопределенности от характеризации, стандартной неопределенности от неоднородности, стандартной неопределенности от долговременной нестабильности. Суммированием этих вкладов получены метрологические характеристики стандартных образцов, представленные в таблице 15. Впервые для данных СО аттестованы зависимости удельной адсорбции газов от относительного давления, что имеет следующие преимущества: возможность вычисле-

ния других величин или по другим моделям, рассчитываемых на основе обработки первичных данных – изотермы сорбции - без проведения дополнительных экспериментальных исследований; выявление необходимости калибровки встроенных датчиков температуры, давления или внутреннего объема газоадсорбционного анализатора по результатам сравнения экспериментальных изотерм сорбции с аттестованными.

Разработка стандартных образцов для метода ртутной порометрии

Материалами СО были выбраны два типа макропористых мембран и мезопористые гранулы из оксида алюминия. Аттестованными характеристиками были удельный объем пор, преобладающий диаметр пор, медиана диаметров пор. Кроме того, аттестованной характеристикой данных стандартных образцов является вся кривая интрузии в виде зависимости удельного объема вдавленной ртути в материал стандартного образца от ее давления. Подтверждение наличия макропор проведено методом электронной растровой микроскопии: для мембраны №1 (рис.24) поры имеют полидисперсное распределение в диапазоне от 3 до 30 мкм, а для мембраны №2 (рис.25) - от 50 до 100 мкм.

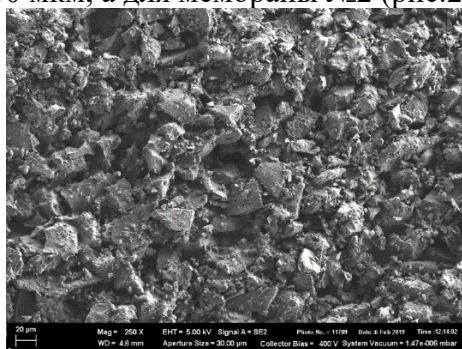


Рисунок 24 – Характерные микрофотографии керамической мембраны №1. Отрезок соответствует 20 мкм

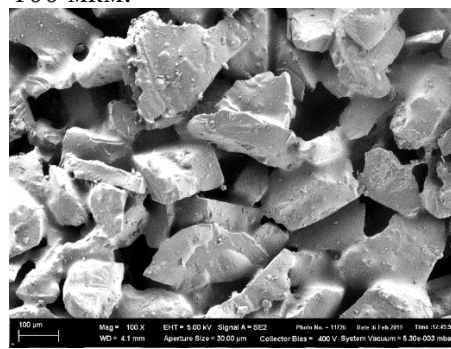


Рисунок 25 – Характерные микрофотографии керамической мембраны №2. Отрезок соответствует 100 мкм

Предварительные исследования были проведены методами ТГ-ДСК/МС, которые использованы для подбора условий термотренировки образцов (рис.26). Анализ ТГ данных позволил выбрать условия термотренировки материалов СО: керамические мембраны на основе оксида алюминия перед измерениями высушивали при температуре 105 °С в течение 3 часов, а гранулированный оксид алюминия при температуре 150 °С в течение 3 часов (в качестве критерия выбора параметров сушки использовали выход на постоянную массу).

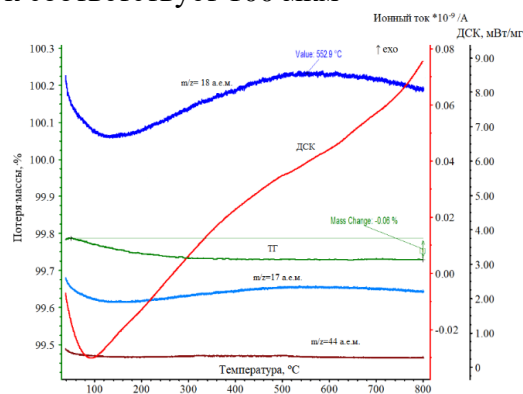


Рисунок 26 – ТГ-ДСК/МС данные для керамической мембраны № 1

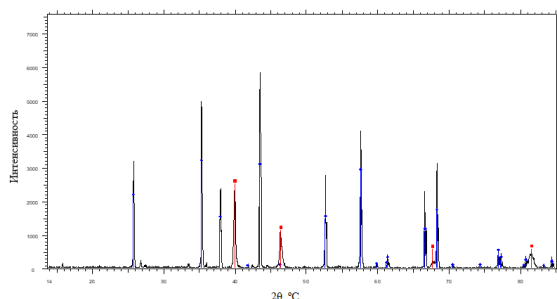


Рисунок 27 – Рентгенограмма керамической мембраны № 1

Рентгенограммы керамических мембран № 1 и № 2 идентичны между собой. Типичная рентгенограмма на примере керамической мембраны № 1 представлена на рисунке 27. Анализ рентгенограммы позволяет сделать вывод о том, что основная фаза керамических мембран представляет собой альфа-фазу Al_2O_3 с параметрами ячейки около $a=4,754 \text{ \AA}$; $b=4,754 \text{ \AA}$; $c=12,982 \text{ \AA}$

Таблица 15 – Метрологические характеристики разработанных стандартных образцов

Номер СО, материал СО	Характеристики стандартных образцов					Относительная расширенная неопределенность аттестованного значения СО при $k=2$ и $P=0,95$, %				
	Удельная поверх- ность, S , m^2/g	Удельный объем пор V , cm^3/g	Преобла- дающий диаметр пор, нм	Средний диаметр пор, $4V/S$, нм	Удельная адсорбция газов, моль/кг	Удельная по- верхность, S	Удельный объем пор, V	Преоблада- ющий диа- метр пор, D	Средний диаметр пор, $4V/S$	Удельная адсорб- ция газов
ЭС 251-001 Al	0,00495	-	-	-	0,0009-0,0015 при P/P_o от 0,05 до 0,30 (Кг, жидкий N_2)	2,5 %	-	-	-	2,7 % (Кг)
ГСО 10900- 2017 SiO_2	0,815	-	-	-	0,004-0,010 при P/P_o от 0,05 до 0,30 (Кг, жидкий N_2)	3,0 %	-	-	-	9,0 % (Кг)
ГСО 10735- 2015 С	39,7	0,157	-	15,8	от 0,05 до 10,0 при P/P_o от $0,5 \cdot 10^{-3}$ до 0,992	3,2 %	8,2 %	-	8,2 %	от 0,0025 моль/кг до 0,08 моль/кг (N_2)
ГСО 10449- 2014 Al_2O_3	201,6	0,632	-	12,53	от 1,5 до 25 при P/P_o от 0,1 до 0,99	1,9 %	3,0 %	-	2,5 %	от 2,2 % до 2,8 % (N_2)
ГСО 11131- 2018 SiO_2	299,0	1,086	-	14,55	от 2,000 до 33,00 при P/P_o от 0,014 до 0,999	1,1 %	2,1 %	-	1,7 %	от 1,7 % до 3,0 % (N_2)
ГСО 11155- 2018 SiO_2	498,3	0,746	-	5,99	от 2,000 до 33,00 при P/P_o от 0,000095 до 0,999	1,0 %	1,2 %	-	1,5 %	от 0,08 моль/кг до 0,26 моль/кг (N_2)
ГСО 11154- 2018 SiO_2	778,2	0,513	-	2,64	от 2,000 до 33,00 при P/P_o от 0,00095 до 0,999	1,7 %	2,7 %	-	2,8 %	от 0,08 моль/кг до 0,40 моль/кг (N_2)
ГСО 10734- 2015 Цеолит	817	0,2799	0,639	-	от 0,001 до 20,0 при P/P_o от $1,0 \cdot 10^{-6}$ до $1,0 \cdot 10^{-1}$	2,0 %	2,2 %	2,2 %	-	от 0,0048 моль/кг до 0,205 моль/кг (Ar)

Определение аттестованных значений стандартных образцов

Для оценки неопределенности результатов измерений все кривые интрузии нормированы к одинаковым точкам давления. Зависимость объема вдавненной ртути и соответствующие им кривые распределения пор по размерам на примере гранулированного оксида алюминия приведены на рисунке 28.

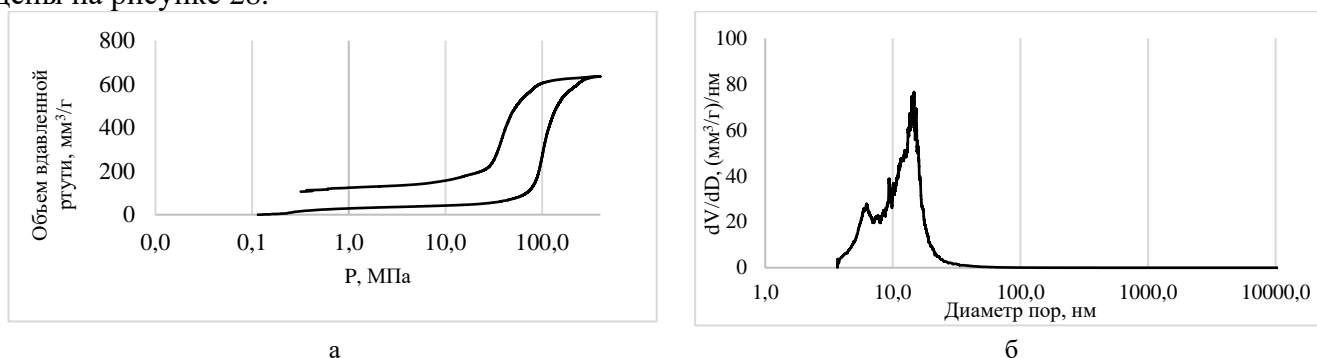


Рисунок 28 – Зависимость объема вдавненной ртути от ее давления (а) и соответствующая кривая распределения пор по размерам (б) на примере гранулированного оксида алюминия

В ходе разработки стандартных образцов проведена оценка аттестованных значений, составляющих неопределенности от характеристики, стандартной неопределенности от неоднородности и нестабильности. Результаты исследований приведены в таблице 16 для удельного объема пор, преобладающего диаметра пор и медианы пор; для аттестованного значения в виде всей кривой интрузии на примере керамической мембраны № 1 - на рисунке 29.

Таблица 16 – Результаты оценки аттестованных значений и метрологических характеристик стандартных образцов

Матрица СО	Наименование величины	Аттестованное значение	Метрологические характеристики СО			
			u_C	u_h	u_s	$U(A)$
ГСО 11358-2019 Гранулированный оксид алюминия (размер пор 10 нм)	Удельный объем пор, мм ³ /г	623	7,2	2,8	2,2	16
	Преобладающий диаметр пор, нм	14,23	0,06	0,18	0,10	0,43
	Медиана диаметра пор, нм	13,75	0,08	0,14	0,09	0,37
ГСО 11359-2019 Макропористая керамическая мембрана №1 (размер пор 9000 нм)	Удельный объем пор, мм ³ /г	221	2,68	1,97	0,46	7,0
	Преобладающий диаметр пор, нм	8729	87	183	50	420
	Медиана диаметра пор, нм	8407	67	141	40	322
ГСО 11376-2019 Макропористая керамическая мембрана №2 (размер пор 60000 нм)	Удельный объем пор, мм ³ /г	199	2,0	1,8	0,3	5,5
	Преобладающий диаметр пор, нм	57465	478	392	96	1254
	Медиана диаметра пор, нм	56565	501	659	1761	1692

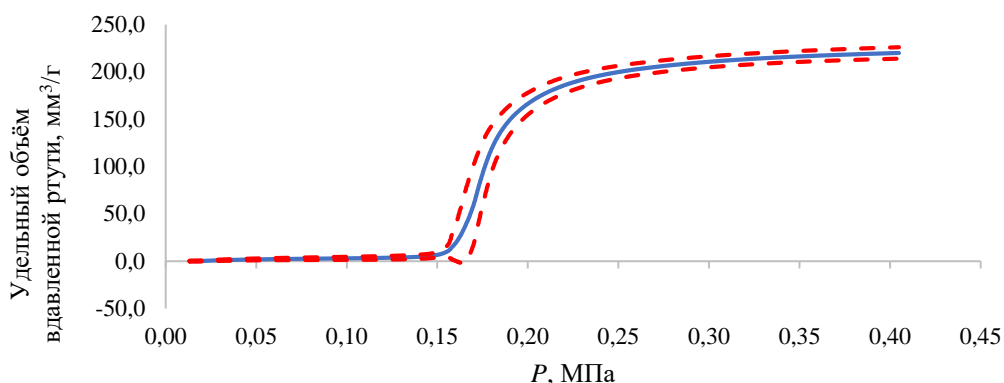


Рисунок 29 – Зависимость удельного объема вдавненной ртути в керамическую мембрану №1 из оксида алюминия от её давления (сплошная линия – аттестованные значения ГСО 11359-2019, пунктирные линии соответствуют расширенной неопределённости аттестованного значения СО при $P=0,95$ и $k=2$)

Таким образом, впервые в России разработаны три типа стандартных образцов (ГСО 11358-2019, ГСО 11359-2019, ГСО 11376-2019) пористости на основе оксида алюминия для метода ртутной порозиметрии с аттестованными характеристиками удельного объема пор в диапазоне от 0,1 до 1,0 $\text{см}^3/\text{г}$, преобладающего диаметра и медианы диаметров пор в диапазоне от 5 до 70000 нм, с относительной расширенной неопределенностью при $k=2$ в диапазоне (2,2-5) %. Первый стандартный образец с размерами пор порядка ~ 10 нм используется для контроля точности порозиметров ртутных, работающих на высоком давлении, и последние два стандартных образца с размерами пор порядка ~ 9000 нм; ~ 60000 нм для контроля точности порозиметров ртутных, работающих на низком давлении. Благодаря проведенной нормировке давления, аттестованной характеристикой является вся кривая интрузии в виде зависимости удельного объема вдавненной ртути в материал стандартного образца от ее давления с рассчитанной неопределенностью аттестованного значения в каждой точке кривой. Сравнение экспериментальной кривой интрузии с аттестованной кривой позволяет при наличии отклонений однозначно идентифицировать необходимость калибровки датчиков для измерений объема ртути или ее давления. Впервые аттестован стандартный образец с большим размером пор ~ 60000 нм, который в настоящее время не имеет аналогов в мире.

Разработка стандартного образца открытой пористости твердых веществ, материалов ГСО 10583-2015

Для метрологического обеспечения приборов, в которых измерения выполняются с помощью инертных газов (чаще азот или гелий) на основе закона Бойля-Мариотта, разработан комплект стандартных образцов открытой пористости. Материалом стандартных образцов является нержавеющей сталь марки 12Х18Н10Т по ГОСТ 5632.



Рисунок 30 – Внешний вид комплекта стандартных образцов открытой пористости твердых веществ, материалов ГСО 10583-2015

Комплект стандартных образцов включает 1 цельный цилиндр и 5 полых цилиндров внешним диаметром 30 мм и высотой 30 мм (рис.30). Результаты исследований метрологических характеристик СО приведены в таблице 17.

Таблица 17 - Метрологические характеристики комплекта стандартных образцов открытой пористости твердых веществ, материалов ГСО 10583-2015

Аттестуемая характеристика	Индекс СО	Интервал допускаемых значений аттестуемой характеристики СО, %	Границы допускаемой абсолютной погрешности аттестованного значения СО при $P=0,95$, %	Допускаемые значения расширенной неопределенности аттестованного значения СО при $k=2$, %
Открытая пористость, %	ОПТВ-1	от 4 до 6	$\pm 0,05$	0,05
	ОПТВ-2	от 9 до 11		
	ОПТВ-3	от 19 до 21		
	ОПТВ-4	от 29 до 31		
	ОПТВ-5	от 49 до 51		

Разработка стандартных образцов открытой пористости горных пород (имитаторов) (набор ОПГП СО УНИИМ) ГСО 11116-2018/ГСО 11119-2018

Для метрологического обеспечения СИ открытой пористости на основе методов ЯМР и жидкостенасыщения созданы СО, материалом которых являются формованный корундовый спеченный огнеупор (содержание Al_2O_3 не менее 85%) с габаритными размерами: диаметр ~ 30 мм, высота ~ 30 мм, обладающих достаточно широким интервалом значений открытой пористости (3-50) % (рис.31). Результаты исследований метрологических характеристик СО приведены в таблице 18.



Рисунок 31 – Внешний вид стандартных образцов открытой пористости твердых веществ горных пород ГСО 11116-2018/ГСО 11119-2018

Таблица 18 - Аттестованные значения открытой пористости образцов ГСО 11116-2018/ГСО 11119-2018

Наименование характеристики	Значение характеристики для экземпляра СО			
	ОПГП-5	ОПГП-15	ОПГП-30	ОПГП-45
Аттестованное значение открытой пористости A , %	4,81	16,53	29,64	43,36
Стандартная неопределенность типа А u_A , %	0,07	0,17	0,11	0,10
Стандартная неопределенность типа В u_B , %	0,04	0,04	0,04	0,04
Суммарная неопределенность u_C , %	0,08	0,17	0,11	0,11
Стандартная неопределенность от нестабильности, u_{its} , %	0,07	0,02	0,11	0,16
Расширенная неопределенность при $k=2$ и $P=0,95$, U , %	0,21	0,34	0,31	0,38

Разработка стандартного образца газопроницаемости горных пород (имитатора) (ГП СО УНИИМ) ГСО 10799-2016

Для метрологического обеспечения СИ коэффициента газопроницаемости на основе методов стационарной и нестационарной фильтрации созданы СО в виде цилиндров на основе спеченного Al_2O_3 с габаритными размерами: диаметр ~ 30 мм, высота ~ 30 мм. Порядок проведения измерений и алгоритм расчета описан в главе 2. Для определения абсолютного коэффициента газопроницаемости используется метод стационарной фильтрации. В качестве фильтрующих газов используются гелий и азот. Результаты измерений коэффициента газопроницаемости представлены на рисунках 32 - 33 в разных точках обратного порового давления. Как видно из данных графиков, линейная зависимость проницаемости от обратного давления при измерении на гелии немного лучше, чем при азоте. Это вызвано большей схожестью гелия с идеальным газом,

нежели азота. В качестве аттестованного значения принимается среднее арифметическое значение по двум газам.

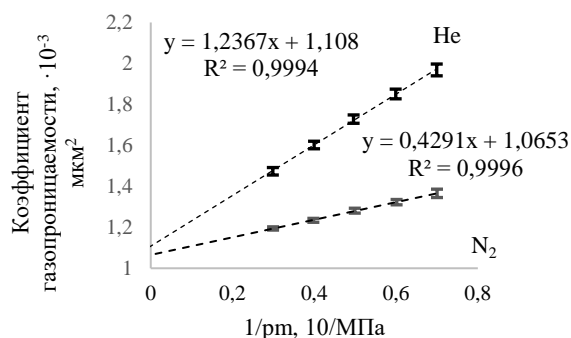


Рисунок 32 – Зависимость коэффициента газопроницаемости от обратного порового давления $K = f(1/P_{mean})$. Используемые газы – гелий, азот

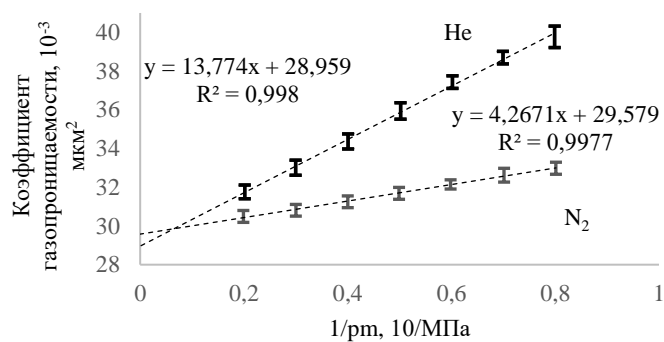


Рисунок 33 – Зависимость коэффициента газопроницаемости от обратного порового давления $K = f(1/P_{mean})$. Используемые газы – гелий, азот

Расчет неопределенности аттестованного значения абсолютного коэффициента газопроницаемости складывается из двух этапов:

- расчет неопределенности измерения коэффициента газопроницаемости при заданном значении обратного порового давления с учетом коэффициентов корреляций входных величин;
- расчет неопределенности абсолютного коэффициента газопроницаемости методом Монте-Карло для учета неопределенностей обратных поровых давлений, коэффициентов газопроницаемости в заданных точках и нелинейности модели Клинкаберга.

Метрологические характеристики СО газопроницаемости представлены в таблице 19.

Таблица 19 - Аттестованные значения абсолютного коэффициента газопроницаемости

Характеристика	Индекс СО				
	34	35	36	37	38
Аттестованное значение абсолютного коэффициента газопроницаемости $K_{abs} \cdot 10^{-3} \text{ мкм}^2$	1,0963	29,27	226,1	1023	2020
Суммарная неопределенность $u_c \cdot 10^{-3} \text{ мкм}^2$	0,0132	0,26	1,2	10	20
Стандартная неопределенность от нестабильности, $u_{its} \cdot 10^{-3} \text{ мкм}^2$	0,0103	0,26	2,5	11	21
Расширенная неопределенность при $k=2$ и $P=0,95$, $U \cdot 10^{-3} \text{ мкм}^2$	0,0438	0,74	5,5	29	58
Относительная расширенная неопределенность при $k=2$ и $P=0,95$, $U, \%$	3,0	2,5	2,4	2,9	2,9

Разработанные 16 типов стандартных образцов отличаются от зарубежных аналогов, которые выпускаются метрологическими институтами BAM (Германия) и NIST (США), тем, что стандартная неопределенность от характеристики оценивалась не методом межлабораторного эксперимента, а с применением полного анализа уравнений измерений и учета всех входящих в уравнения источников неопределенности. Данные СО позволяют обеспечить централизованную систему передачи единиц величин, характеризующих пористость и проницаемость, от ГЭТ 210 средствам измерений.

Четвертая глава посвящена разработке государственной поверочной схемы. Для построения централизованного метрологического обеспечения средств измерений (СИ) удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости, парк которых в РФ по ориентировочным оценкам составляет 300-500 экземпляров, была разработана государственная поверочная схема (ГПС) во главе с Государственным первичным эталоном единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твёрдых веществ и материалов ГЭТ 210. Цель создания ГПС – повышение эффективности

метрологических работ, в частности, поверки СИ и испытаний СИ в целях утверждения типа. На практике для проведения поверки заданного количества СИ в установленные сроки и с минимальными затратами требуется учитывать не только метрологические характеристики, обеспечивающие высокоточную передачу единицы величины от ГЭТ 210 средствам измерений, но также организационно-технические и экономические параметры. В этой связи был выполнен расчёт структурных параметров поверочной схемы и определено число m ступеней передачи единицы величины поверочной схемы для получения оптимальной ее структуры. Оптимальное число m находится в области допустимых значений, ограниченной снизу минимально возможным m_{\min} и сверху максимально допустимым m_{\max} числами ступеней передачи. Кроме того, обеспечен рациональный вариант поверочной схемы, критерием которого служит показатель метрологической эффективности F , равный средневзвешенной сумме с учетом производительности и точности СИ, вероятности принятия годным неисправного СИ данного вида.

Оценивание минимального числа ступеней ГПС. В качестве исходных данных использовали:

N_{Σ} – суммарное количество СИ, для которых составляется ГПС. Согласно сведениям Федерального информационного фонда обеспечения единства измерений (ФИФ ОЕИ) на сегодняшний день существует 20 утверждённых типов СИ. По ориентировочным оценкам парк СИ, подлежащих поверке, составляет 300-500 единиц;

N_3 – число эталонов, СИ и стандартных образцов (СО), которым передается информация о единице величины непосредственно от ГЭТ 210;

T_1 – межповерочный интервал для эталонов и СИ (принимается на основе анализа ФИФ ОЕИ $T_1 = 1$ г.);

t_1 – время, затрачиваемое на передачу информации о единице величины от ГЭТ 210 (для выпуска очередной партии необходимо провести не менее 12 измерений, каждое измерение выполняют в течение двух рабочих дней, итого – 24 рабочих дня);

l_1 – число эталонов в виде СО, которым одновременно может передаваться информация о единице от ГЭТ 210 (передачу осуществляют преимущественно с помощью СО, которые выпускаются партиями около 50 экз.);

τ_3 – доля интервала, в течение которой ГЭТ 210 используют для передачи единицы величины (принимали $\tau_3 = 1/2$);

P – число рабочих дней в году (250 дней);

Число эталонов, СИ и СО, которым передается информация о единице величины непосредственно от ГЭТ 210, оценивали по формуле

$$N_3 = T_1 l_1 \tau_3 P / t_1. \quad (24)$$

Минимальное число ступеней ГПС вычисляли как

$$m_{\min} = \lg 2N_{\Sigma} / \lg 2N_3 + 1. \quad (25)$$

Таблица 20 – Зависимость минимального числа ступеней ГПС от количества СИ

Параметр	Значение						
	100	1000	2000	3000	5000	8000	10000
Общее число СИ N_3 , шт.	100	1000	2000	3000	5000	8000	10000
Минимальное число ступеней ГПС m_{\min}	1,9	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,6
Минимальное число ступеней ГПС с учетом округления до большего целого числа	2	3	3	3	3	3	3

Результаты расчётов, выполненных по формулам (24), (25), представлены в табл.20. При общем парке СИ менее 300, что отвечает состоянию в настоящее время, достаточно две ступени передачи $m_{\min}=2$, однако с учетом перспективы развития парка СИ, особенно в части сорбционных свойств, в будущем необходимо предусмотреть минимальное число ступеней передачи

$m_{\min}=3$, которые будут достаточны для метрологического обеспечения более 10000 СИ, что вполне удовлетворяет практической задаче.

Оценивание максимального числа ступеней ГПС. Исходными данными служили:

$\delta_{\text{э}}$ – доверительные границы относительной погрешности единиц величин, характеризующих пористости и проницаемость твердых веществ на ГЭТ 210 (в соответствии с паспортом эталона в зависимости от диапазона и объекта $\delta_{\text{э}}=(0,4-2,2)\%$, при расчётах принимали $\delta_{\text{э}}=2\%$);

$\delta_{\text{СИ}}$ – пределы допускаемой относительной погрешности наименее точных СИ, поверяемых по рабочим эталонам (РЭ) низшего разряда (на основе анализа ФИФ ОЕИ в расчетах принимали $\delta_{\text{СИ}}=30\%$).

Отношение доверительной относительной погрешности ГЭТ 210 к пределу допускаемой относительной погрешности наименее точных СИ выражали в виде

$$C_{\Sigma} = \delta_{\text{э}}/\delta_{\text{СИ}}. \quad (26)$$

Среднее значение отношения пределов допускаемой погрешности вышестоящих и нижестоящих РЭ и СИ оценивали как

$$\bar{C} = n^{-1}, \quad (27)$$

где n – запас по точности между полями ГПС.

Максимальное число ступеней ГПС рассчитывали по формуле

$$m_{\max} = \lg C_{\Sigma} / \lg \bar{C} + 1. \quad (28)$$

Результаты вычислений, проведённые по формулам (26)–(28), представлены в табл.21. Если запас по точности $n=1/3$, то число ступеней ГПС $m_{\max}=3$.

Таблица 21 – Зависимость максимального числа ступеней ГПС от запаса по точности

Параметр	Значение			
	1/2	1/3	1/4	1/5
Запас по точности между полями ГПС n	1/2	1/3	1/4	1/5
Максимальное число ступеней m_{\max}	4,9	3,5	3,0	2,7
Максимальное число ступеней m_{\max} с учетом округления для ближайшего меньшего целого числа	4	3	3	2

Из анализа расчётных данных следует, что оптимальное число ступеней передачи единицы величины ГПС составляет от 2 до 3. При этом будет обеспечиваться средний запас по точности не менее 1/3, поверочная схема будет функционировать для передачи единицы величины не менее 10000 СИ, что значительно больше реального парка СИ и соответствует практическим задачам на долгосрочную перспективу.

На основе выполненного анализа, а также анализа ФИФ ОЕИ в части СИ и СО утвержденных типов была построена 3-х ступенчатая ГПС, изображённая на рисунке 34 (за исключением ветви по передаче единиц открытой пористости и коэффициента газопроницаемости), в которой были определены пределы допускаемых погрешностей между полями ГПС. Альтернативные варианты ГПС не рассматривались, т.к. данная ГПС уже предполагает оптимальное число ступеней и максимально полные возможности по передаче единиц величин сорбционных свойств между полями ГПС от ГЭТ 210 до средств измерений. Далее был выполнен расчет показателя метрологической эффективности для предложенного варианта ГПС на рисунке 34. Для этого определяли соотношения пределов допускаемой погрешности между эталоном и поверяемыми СИ

$$\alpha_i = \delta_{\text{э},i-1} / \delta_{\text{СИ},i} \quad (29)$$

где $\delta_{\text{э},i-1}$ – доверительные границы относительной погрешности единиц величин, характеризующих пористость и проницаемость твердых веществ, на эталоне $i-1$ ступени передачи единицы величины;

$\delta_{СИ,i}$ – пределы допускаемой относительной погрешности наименее точных СИ i -й ступени передачи единицы величины;

α_i - соотношения пределов допускаемой погрешности между эталоном и поверяемыми СИ i -й ступени передачи единицы величины.

Далее определяли максимальную вероятность ошибочного принятия негодного СИ в качестве годного (необнаруженного брака) P_{bami} для соответствующих α_i и γ_i . При этом величину контрольного допуска при поверке к пределу допускаемой погрешности γ_i в расчетах принимали равной 0,8. Отношение наибольшего возможного модуля контролируемой характеристики погрешности экземпляра СИ, который может быть ошибочно признан годным, к пределу ее допускаемых значений $(\delta_M)_{ba}$ в расчетах принимали равным 1,25. При этих значениях α_i и γ_i по таблицам 1 и 2 МИ 188 определяли P_{bami} для сорбционных свойств. Далее рассчитывали показатель метрологической эффективности по уравнению:

$$F = \frac{\sum_{i=1}^3 \frac{P_{bami} N_i \Pi_i}{\delta_i^2}}{\sum_{i=1}^3 \frac{N_i \Pi_i}{\delta_i^2}}, \quad (30)$$

где N_i - верхняя оценка СИ/эталонных i -й ступени ГПС (учитывали парк СИ, количество выпускаемых СО утв. типа);

Π_i - средняя производительность СИ/эталонных, равная максимальному числу измерений, которые могут быть выполнены с учетом затрат времени на профилактику, поверку и ремонт (в расчетах принимали равной 10 измерений в час).

Показатель метрологической эффективности для разработанной ГПС по передаче сорбционных свойств, изображенной на рис.34, составил 0,049, что говорит о том, что усредненная оценка по всему парку СИ максимальной вероятности принятия негодного СИ в качестве годного составляет 4,9 % и, следовательно, является рациональной. На основе выполненного анализа была построена ГПС, которая утверждена Приказом Росстандарта №2341 от 09.11.2018 г, после создания ГЭТ 210-2014. После совершенствования ГЭТ 210 и включения в его состав трех новых эталонных установок был разработан новый проект государственной поверочной схемы для включения в нее средств измерений открытой пористости и коэффициента газопроницаемости, схема представлена на рисунке 34. Передача единиц величин была дополнена независимой веткой передачи единиц величин открытой пористости и коэффициента газопроницаемости средствам измерений с помощью соответствующих ГСО открытой пористости и коэффициента газопроницаемости. При этом учитывали, что парк средств измерений открытой пористости и проницаемости около 100 шт, поэтому, как видно из представленных ранее расчетов, достаточно двухступенчатой схемы передачи единиц величин, при этом критерий метрологической эффективности для данных единиц величин составляет 0,048, что также менее рекомендуемого допуска 5 %.

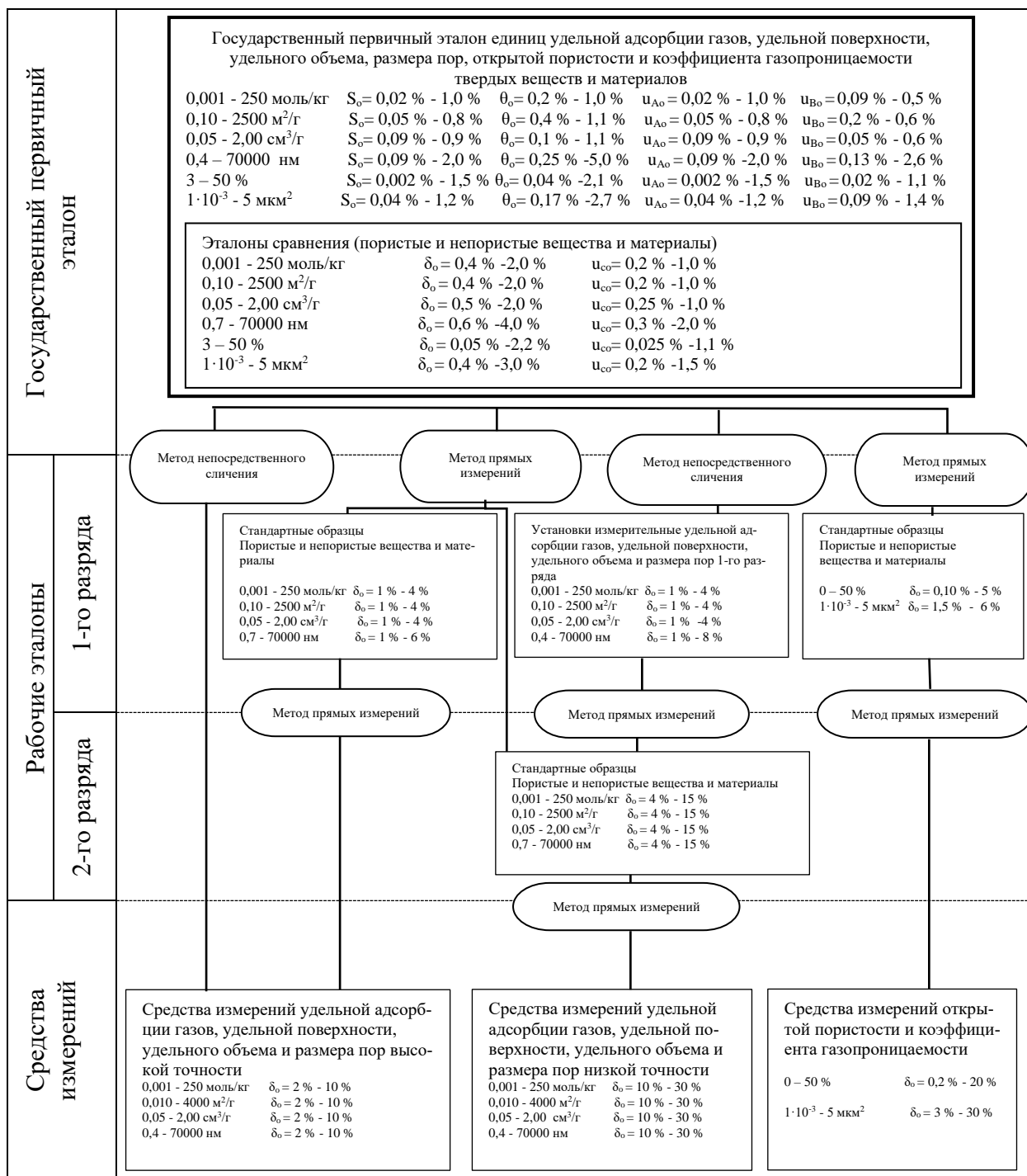


Рисунок 34 - Государственная поверочная схема для средств измерений удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ и материалов (проект ГПС, представленный при совершенствовании ГЭТ 210 в 2019 г.)

Единицы величин от ГЭТ 210 преимущественно передают с помощью мобильных средств – СО пористых и непористых твердых веществ и материалов, что очень важно, поскольку большинство СИ нетранспортабельны и широко распространены по всей стране (сведения о выпускаемых ГСО подробно изложены в главе 3). Передача единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и газопроницаемости осуществляется методом прямых измерений (с использованием СО), погрешность передачи формируется за счет характеристик погрешности от неоднородности, кратковременной и длительной

нестабильности материала стандартного образца и составляет (0,3-2) %. Передача единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор измерительным установкам (рабочим эталонам 1-го разряда) осуществляется методом непосредственного сличения с применением эталонов сравнения (используются одни и те же навески или образцы эталонов сравнения в ограниченный период времени, что позволяет исключить из рассмотрения характеристики погрешности от неоднородности и длительной нестабильности (за исключением метода ртутной порометрии). Погрешность передачи единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и размера пор методом непосредственного сличения обусловлена только кратковременной нестабильностью эталона сравнения, которая практически незначима (менее (0,1-0,3) %) и в расчетах не учитывается.

Таким образом, с учетом анализа парка средств измерений, методов и средств передачи, а также необходимого уровня точности передачи единицы величин и технико-экономических и временных затрат создана оптимальная государственная поверочная схема для СИ удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ и материалов. Её внедрение позволит повысить эффективность и качество разработки СО, поверки, калибровки и испытаний имеющихся и новых типов СИ с учётом измерительных потребностей промышленности и особенностей регионов РФ.

В главе 5 представлены результаты международных сличений разработанного государственного первичного эталона ГЭТ 210 с национальными эталонами ведущих стран и сравнительный анализ их метрологических характеристик, приведена информация о подтвержденных строках калибровочных и измерительных возможностей ГЭТ 210, даны сведения о результатах пилотных сличений с участием испытательных лабораторий различных отечественных предприятий, выполняющих измерения пористости и проницаемости пористых материалов. Ключевое сличение ССQM-K136 по определению свойств пористости оксида алюминия было инициировано и организовано лично автором под эгидой рабочей группы по анализу поверхности (Surface analysis working group - SAWG) ССQM, чтобы сопоставить возможности метрологических институтов по измерению сорбционных свойств (удельной адсорбции, удельной поверхности, удельного объема пор и диаметра пор) нанопористого оксида алюминия Al_2O_3 . Уральский научно-исследовательский институт метрологии (УНИИМ) выступал в качестве пилотной лаборатории совместно с Федеральным институтом исследований и испытаний материалов (ВАМ). Пять национальных метрологических институтов (НМИ) приняли участие в этом ключевом сличении: УНИИМ (Россия), ВАМ (Германия), INMETRO (Бразилия), NIM (Китай), NMIJ (Япония). Все участники использовали газоадсорбционный (объемный) метод измерения физической низкотемпературной адсорбции азота. Ключевое сличение ССQM К-136 продемонстрировало очень хорошую согласованность между пятью участвующими НМИ по определению характеристик пористости (удельной адсорбции, удельной поверхности, удельного объема и диаметра пор) нанопористого оксида алюминия Al_2O_3 . Результаты сличения ССQM-K136 по измерению удельной адсорбции азота при $P/P_0=0,300$ приведены на рис.35.

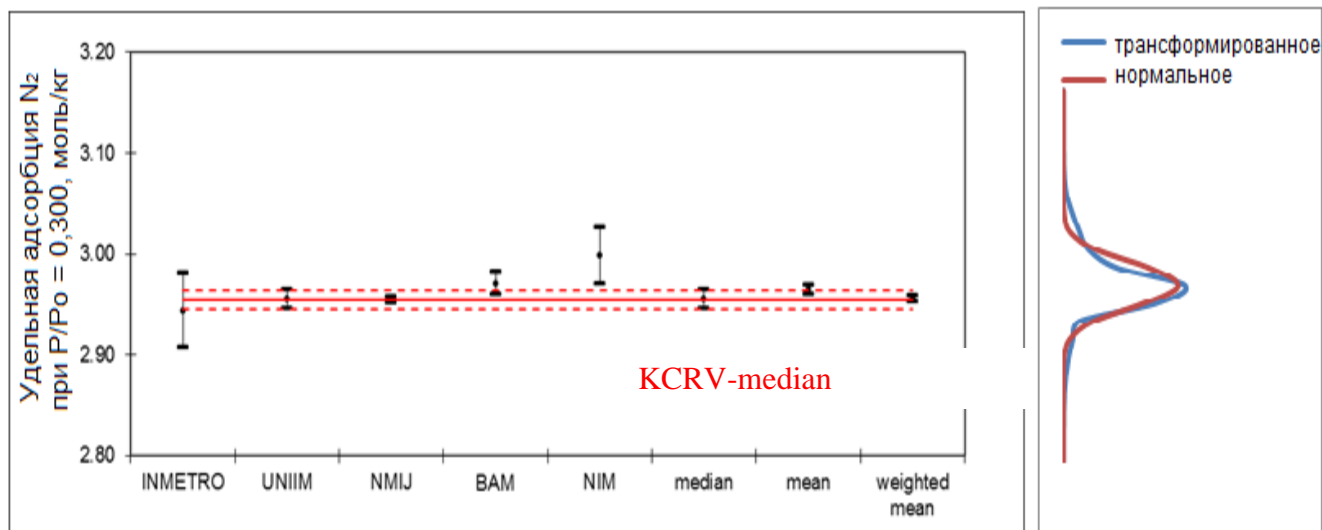


Рисунок 35 - Результаты сличения CCQM-K136 по измерению удельной адсорбции азота при $P/P_0=0,300$ (отрезки соответствуют стандартной неопределенности, представленной участниками в протоколах; сплошная горизонтальная линия - это KCRV; пунктирные линии показывают верхнюю и нижнюю границы стандартной неопределенности KCRV, соответственно)

Результат участия УНИИМ в международном ключевом сличении CCQM-K136 по всем измеряемым величинам характеристик пористости оксида алюминия – положительный, при этом неопределенность меньше или сопоставима с другими зарубежными участниками. Всего с 2012 по 2019 гг. ГЭТ 210 успешно принял участие в 6 международных сличениях, в том числе в 2 ключевых; общее число результатов измерений, выполненных в рамках сличений, – 55, из них успешных (то есть эквивалентных опорному значению сличения) – 51, что составляет 93 %. Представленные результаты сличений охватывают четыре метода измерений, реализованных четырьмя эталонными установками из состава ГЭТ 210: газоадсорбционный (объемный) метод, метод ртутной порометрии, метод стационарной фильтрации, метод гелиевой пикнометрии при атмосферных условиях. Представленные результаты сличений охватывают следующие типы пористых веществ:

- в области **мезопористых (нанопористых) веществ** в рамках KOOMET 613/RU-a/13 в области измерений характеристик пористости (удельная адсорбция азота, удельная поверхность, удельный объем пор, диаметр пор) нанопористых веществ (на основе диоксида кремния SiO_2 и оксида алюминия Al_2O_3); CCQM-K136 ключевые сличения в области измерений характеристик пористости Al_2O_3 ; двухсторонние сличения УНИИМ и BAM при межлабораторной аттестации стандартного образца CRM BAM P106 нанопористого диоксида титана TiO_2 ; KOOMET 755/RU/18 пилотные сличения в области измерений пористости оксида алюминия Al_2O_3 методом ртутной порометрии;

- в области **непористых** веществ в рамках CCQM-K153 ключевые сличения по измерению удельной адсорбции газов N_2 и K_2 непористым SiO_2 при температуре жидкого азота для установления прослеживаемости удельной поверхности согласно ИСО 9277;

- в области **макропористых** веществ в рамках KOOMET 755/RU/18 пилотные сличения в области измерений пористости оксида алюминия Al_2O_3 методом ртутной порометрии; KOOMET 754/RU/18 пилотные сличения в области измерения пористости и газопроницаемости горных пород с применением в качестве образцов-имитаторов на основе Al_2O_3).

Опорные значения для удельного объема пор и среднего диаметра пор методом ртутной порометрии для нанопористого оксида алюминия, полученные в ходе пилотных сличений KOOMET 755/RU/18, хорошо согласуются с результатами эталонной установки на основе газоадсорбционного метода анализа и результатами, полученными в ключевых сличениях CCQM K-136, т.к. использовался один и тот же исходный материал нанопористого оксида алюминия. Хорошее согласие между результатами измерений, полученными различными по природе методами, косвенно подтверждает, что для данного материала, который также используется в качестве исходного при выпуске ГСО 10449-2014, действительно характерна цилиндрическая

модель пор, которая заложена в моделях для вычисления их размера газoadсорбционным методом и методом ртутной порометрии.

Проведенные сличения с использованием эталонных установок, реализующих методы гелиевой пикнометрии и стационарной фильтрации, показали, что для открытой пористости наблюдается хорошая согласованность между результатами измерений, полученными с помощью газовой пикнометрии с использованием как азота, так и гелия, а также хорошо согласуются с результатами, полученными жидкостенасыщением. Для результатов, полученных методами стационарной фильтрации, устойчивые оценки опорных значений наблюдаются вне зависимости от способа расчета опорного значения (среднеарифметическое, средневзвешенное, медиана). Также следует отметить, что во всех точках диапазона измерений абсолютного коэффициента газопроницаемости результаты измерений методом стационарной фильтрации значительно лучше согласуются между собой по сравнению с результатами нестационарной фильтрации, т.е. воспроизводимость результатов измерений абсолютного коэффициента газопроницаемости методом стационарной фильтрации значительно лучше. Также результаты сличений показали, что наблюдаются значимые расхождения результатов измерений абсолютного коэффициента газопроницаемости, полученные разными методами стационарной и нестационарной фильтрации. При этом можно отметить, что относительное расхождение уменьшается с увеличением значения абсолютного коэффициента пропускания. Если принять, что достигаемая точность на практике составляет (6-8) %, то видно, что это обеспечивается при абсолютном коэффициенте газопроницаемости, большем или равным $200 \cdot 10^{-3} \text{ мкм}^2$. Значительно более высокие относительные расхождения > 20 % наблюдаются между методами стационарной и нестационарной фильтрации при абсолютном коэффициенте газопроницаемости менее $200 \cdot 10^{-3} \text{ мкм}^2$. Показано, что практически для всех образцов значения абсолютного коэффициента газопроницаемости, полученные по азоту и гелию, не отличаются более, чем на 6 %, что соответствует погрешности средств измерений, применяемых для этих измерений. Таким образом, относительное расхождение в значении $K_{абс}(\text{N}_2)$ и $K_{абс}(\text{He})$ можно считать незначимым. Также полученные результаты позволяют отметить, что для коэффициента газопроницаемости в диапазоне до $200 \cdot 10^{-3} \text{ мкм}^2$ $K_{абс}(\text{N}_2) > K_{абс}(\text{He})$ и при коэффициенте газопроницаемости в диапазоне свыше $200 \cdot 10^{-3} \text{ мкм}^2$ $K_{абс}(\text{N}_2) < K_{абс}(\text{He})$. В целом проведенные сличения позволили определить диапазон измерений, в котором в первую очередь необходима разработка стандартных образцов для обеспечения единства измерений. Успешное участие в международных сличениях подтверждает оцененные характеристики неопределенности ГЭТ 210, адекватность выбора оптимальных параметров измерений и алгоритмов расчета неопределенности единиц величин, характеризующих пористость и проницаемость твердых веществ и материалов. По результатам успешного участия в сличениях с ВАМ и ключевом сличении в базе данных МБМВ по состоянию на конец 2019 года размещено 16 строк калибровочных и измерительных возможностей для удельной адсорбции, удельной поверхности, удельного объема и размера пор нанопористых оксидов титана, кремния, алюминия и нанопористого углерода.

В таблице 22 представлено сравнение измерительных и калибровочных возможностей на основе базы данных МБМВ и официальных сайтов НМИ, таких как NIST (США) и ВАМ (Германия), которые являются наиболее авторитетными и организациями-лидерами по производству стандартных образцов пористых веществ, и имеют в своем составе соответствующие референтные лаборатории. Также приведены сведения об измерительных возможностях NIM (Китай) по информации о СМС, размещенных на сайте МБМВ. Данные таблицы 22 позволяют сделать вывод о том, что измерительные и калибровочные возможности усовершенствованного ГЭТ 210 превосходят зарубежные аналоги.

Таблица 22 – Сведения о измерительных и калибровочных возможностях на основе базы данных МБМВ, официальных сайтов НМИ и отчетов о разработке СО

Наименование характеристики	ГЭТ 210, УНИИМ (Россия)	NIST (США)	ВАМ (Германия)	NIM (Китай)
Реализуемые методы измерений	Газоадсорбционный метод, ртутная порометрия, стационарная фильтрация, гелиевая пикнометрия, гидростатическое взвешивание	Газоадсорбционный метод, ртутная порометрия, просвечивающая электронная микроскопия	Газоадсорбционный метод, ртутная порометрия, гелиевая пикнометрия	Газоадсорбционный метод
Количество строк измерительных и калибровочных возможностей	16	0	10	5
Удельная поверхность, м ² /г: - диапазон измерений; - U(k=2)	0,1-2500 0,002-25	0,1-300 0,68-6	0,1-300 0,01-6	1-1500 0,016-60
Удельный объем пор, см ³ /г: - диапазон измерений; - U(k=2)	0,05-2,0 0,001-0,03	0,1-1 0,013-0,024	0,04-1,0 0,001-0,006	0,1-1,5 0,0026-0,075
Средний и преобладающий диаметр пор, нм: - диапазон измерений; - U(k=2)	0,4-70000 0,03-1800	4-7500 0,2-200	0,5-7500 0,02-200	2-100 0,042-5
Коэффициент газопроницаемости: - диапазон измерений, мкм ² ; - U _o (k=2), %	1 · 10 ⁻³ – 5 1,4-3,0	-	-	-
Открытая пористость, %: - диапазон измерений; - U(k=2)	3-50 0,02-0,3	-	-	-

В главе 6 представлены результаты внедрения ГЭТ 210 в метрологическую практику, которое включает в себя несколько направлений:

- производство и поставка стандартных образцов утвержденных типов пористых веществ в испытательные и калибровочные лаборатории;
- проведение калибровки и поверки средств измерений;
- испытания средств измерений в целях утверждения типа;
- испытания стандартных образцов в целях утверждения типа и продление срока действия свидетельств об утверждении типа;
- организация и проведение межлабораторных сличительных испытаний (ежегодно проводятся раунды по проверке квалификации лабораторий по измерениям сорбционных свойств, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости);
- разработка и аттестация методик измерений.

Сведения об объемах работ, выполненных с применением ГЭТ 210 в 2015-2019 гг., представлены в таблице 23.

Таблица 23 – Сведения об объемах работ, выполненных с применением ГЭТ 210, по передаче единиц величин удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ и материалов, и МСИ

Вид работ	Количество выполненных работ по годам, шт.				
	2015	2016	2017	2018	2019
Испытания СИ	0	2	2	3	3
Поверка/калибровка СИ	26	27	42	65	80
Разработка СО/ испытания СО/продление СО	11	5	14	3	3
Поставки СО	20	24	25	57	80
Организация и проведение раундов МСИ	0	0	1	2	3
Разработка и аттестация методик измерений	1	1	1	1	3

Показано, что после внедрения ГЭТ 210 в практику с 2014 г. ежегодно увеличивается объем выполняемых с его помощью метрологических работ (кроме испытаний СО, поскольку разработанные в 2014-2019 гг. СО в основном удовлетворяют потребности предприятий). Таким образом, подтверждено, что ГЭТ 210 внедрен в метрологическую практику и успешно выполняет функции централизованного метрологического обеспечения измерений единиц величин, характеризующих пористость и проницаемость твердых веществ и материалов.

Основные выводы и результаты работы.

1) Проведен анализ существующей системы приборов и методов измерения удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ и материалов, и сформулированы метрологические и технические требования к системе метрологического обеспечения измерений пористости и проницаемости твердых веществ и материалов, включающей в себя следующие элементы: государственную поверочную схему, государственный первичный эталон, эталоны сравнения, стандартные образцы (рабочие эталоны).

2) Выбраны и обоснованы физико-математические модели воспроизведения единиц величин, характеризующих пористость и проницаемость в зависимости от размера пор и применяемого метода:

А. удельной адсорбции газов и удельной поверхности мезопористых веществ методом БЭТ, удельной поверхности микропористых веществ - методом Лэнгмюра; удельного объема мезопор согласно правила Гурвича, удельного объема микропор - методом Дубинина-Радушкевича; среднего диаметра мезопор, преобладающего диаметра мезопор - методом Баррета-Джойнера и Халенды, преобладающего диаметра микропор - методом Хорвата-Кавазое и Саито-Фолея (**газо-адсорбционный метод**);

Б преобладающего диаметра мезо- и макропор и медианы диаметров мезо- и макропор - на основе уравнения Уошберна (**ртутная порометрия**);

В. открытой пористости при атмосферном давлении и в пластовых условиях - на основе закона Бойля-Мариотта (**гелиевая пикнометрия**);

Г. коэффициента газопроницаемости при заданных давлениях и абсолютного коэффициента газопроницаемости - на основе закона Дарси с введением поправки Клинкаберга (**стационарная фильтрация**).

3) Проведено исследование влияющих факторов (время дегазации, температура дегазации, давление дегазации, масса навески) на результаты измерений сорбционных свойств (удельная адсорбция газов, удельная поверхность, удельный объем пор и размер пор) непористых SiO_2 , Al, Cu, микропористого цеолита, мезопористых оксидов Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 и С. Показано, что влияние является существенным (30-40) % и убывает в ряду: температура дегазации > давление дегазации > время дегазации > масса навески. Выбраны оптимальные параметры проведения измерений сорбционных свойств веществ: Al, Cu, Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , С, цеолита. Показано, что для других методов: ртутной порометрии, гелиевой пикнометрии и стационарной фильтрации - влияние факторов пробоподготовки (температура и время сушки) исследуемых образцов (керамические образцы и гранулированный сорбент на основе Al_2O_3 , цилиндры из нержавеющей стали) практически не значимо на уровне случайного разброса между результатами измерений. На основе проведенных исследований разработано 5 методик воспроизведения, которые входят в состав эксплуатационной документации на ГЭТ 210.

4) Разработаны и исследованы алгоритмы расчета неопределенности измерений удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ и материалов, учитывающие нелинейность моделей, методические и инструментальные источники неопределенности для всех входных величин в уравнениях измерений:

- первичные измерения массы, давления, температуры и расхода газа;
- молярный объем идеального газа при нормальных условиях на основе данных CODATA;
- значения плотности деионизованной воды, воздуха, азота, гелия, аргона, ртути в соответствии с международными и государственными стандартными справочными данными;
- значения теплоемкости азота и гелия, динамической вязкости азота и гелия в соответствии с международными и государственными стандартными справочными данными,
- значения узкоспециализированных констант, которые использовались в расчетах без неопределенности, т.е. принимались одинаковыми по соглашению в соответствии с международными стандартами ISO 15901-2, ISO 15901-1, ISO 15901-3: площадь, занимаемая одной молекулой азота, аргона и криптона; поляризуемость, магнитная восприимчивость, поверхностная плотность (атомов на квадратный метр стенки поры), диаметр молекул газа, поверхностное натяжение ртути, контактный угол смачивания ртути.

Показано, что для получения адекватных оценок неопределенности измерений необходимо:

- для удельной адсорбции газов применять метод Монте-Карло ввиду нелинейности модели измерений;
- для удельной поверхности применять алгоритм, учитывающей как нелинейность модели в координатах уравнения БЭТ, так и неопределенности величин по соответствующим осям x и y в координатах уравнения БЭТ;
- для открытой пористости в пластовых условиях на основе закона Бойля-Мариотта и коэффициента газопроницаемости при заданных давлениях на основе закона Дарси необходимо использование метода GUM с обязательным учетом коэффициентов корреляций входных величин;
- для абсолютного коэффициента газопроницаемости необходимо использовать метод Монте-Карло для учета как нелинейности в уравнении Клинкаберга, так и неопределенностей величин по соответствующим осям: в качестве x обратного порового давления и в качестве y – коэффициента газопроницаемости при заданных давлениях;
- для преобладающего диаметра микропор, который задан на основе теории Хорвата – Кавазое и Саито – Фоля, измерительное уравнение задано в неявном виде, а также включает бесконечный ряд. В работе численно показано, что для оценки неопределенности возможно использовать GUM, при этом достаточно использовать сумму, включающую 20 первых членов бесконечного ряда, а коэффициенты чувствительности находить по правилу для дифференцирования неявных

функций, а именно как отрицательное отношение частных производных неявной функции по рассматриваемой входной величине к частной производной неявной функции по размеру пор;
 - для удельного объема пор, размера пор, открытой пористости газодсорбционным методом, методом ртутной порометрии, методами гидростатического взвешивания и гелиевой пикнометрии в атмосферных условиях могут быть использованы алгоритмы, разработанные на основе GUM без учета коэффициентов корреляций между входными величинами. На основе проведенных исследований разработаны 5 методик оценки неопределенности, которые входят в состав эксплуатационной документации на ГЭТ 210.

5) Создан ГЭТ 210 Государственный первичный эталон единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ и материалов, реализующий методы: газодсорбционный, ртутной порометрии, гидростатического взвешивания, стационарной фильтрации и гелиевой пикнометрии при атмосферных условиях и в пластовых условиях, который обеспечивает воспроизведение единиц удельной адсорбции газов в диапазоне от 0,001 до 250 моль/кг с $u_{A_0} = 0,02\% - 1,0\%$ и $u_{B_0} = 0,09\% - 0,5\%$, удельной поверхности в диапазоне от 0,1 до 2500 м²/г с $u_{A_0} = 0,05\% - 0,8\%$ и $u_{B_0} = 0,2\% - 0,6\%$, удельного объема пор в диапазоне от 0,05 до 2,0 см³/г с $u_{A_0} = 0,09\% - 0,9\%$ и $u_{B_0} = 0,05\% - 0,6\%$, размера пор в диапазоне от 0,4 до 70000 нм с $u_{A_0} = 0,09\% - 2,0\%$ и $u_{B_0} = 0,13\% - 2,6\%$, открытой пористости в диапазоне от 3 % до 50 % с $u_{A_0} = 0,002\% - 1,5\%$ и $u_{B_0} = 0,02\% - 1,1\%$, коэффициента газопроницаемости в диапазоне от $1 \cdot 10^{-3}$ до 5 мкм² с $u_{A_0} = 0,04\% - 1,2\%$ и $u_{B_0} = 0,09\% - 1,4\%$. ГЭТ 210 имеет запас по точности перед серийно выпускаемыми средствами измерений от 3 до 15 раз.

6) Разработаны основные научно-методические и технологические подходы к изготовлению эталонов сравнения и СО (рабочих эталонов), не уступающие по точности наилучшим зарубежным аналогам, на основе которых создана документация для их серийного выпуска (программа и методика определения МХ СО, методики приготовления материала, фасовки, упаковки, маркировки) со следующими наименованиями и МХ:

- 17 эталонов сравнения с аттестованными значениями сорбционных свойств: ЭС 251-01 (алюминиевая пленка); ЭС 251-02 (Al₂O₃), ЭС 251-03 (Y цеолит), ЭС 251-04 (порошок Cu); открытой пористости и коэффициента газопроницаемости: ЭС 251-210-05 ÷ ЭС 251-210-10 (керамические цилиндры из оксида алюминия); для ртутной порометрии: ЭС 251-210-11, ЭС-251-210-12 (керамические мембраны из оксида алюминия); открытой пористости ЭС 251-210-13 ÷ ЭС 251-210-17 (цилиндры из нержавеющей стали), которые обеспечивают передачу единиц удельной адсорбции газов в диапазоне от 0,001 до 250 моль/кг с $u_{C_0} = 0,2\% - 1,0\%$, удельной поверхности в диапазоне от 0,1 до 2500 м²/г с $u_{C_0} = 0,2\% - 1,0\%$, удельного объема пор в диапазоне от 0,05 до 2,0 см³/г с $u_{C_0} = 0,25\% - 1,0\%$, размера пор в диапазоне от 0,4 до 70000 нм с $u_{C_0} = 0,3\% - 2,0\%$, открытой пористости в диапазоне от 3 % до 50 % с $u_{C_0} = 0,025\% - 1,1\%$, коэффициента газопроницаемости в диапазоне от $1 \cdot 10^{-3}$ до 5 мкм² с $u_{C_0} = 0,2\% - 1,5\%$.

- 7 типов СО для газодсорбционного метода анализа (ГСО 10900-2017, ГСО 10735-2015, ГСО 10449-2014, ГСО 11131-2018, ГСО 11155-2018, ГСО 11154-2018, ГСО 10734-2015) на основе микропористого цеолита ($D < 2$ нм), мезопористых веществ SiO₂, C, Al₂O₃ ($2 \leq D \leq 50$ нм), непористого SiO₂ с аттестованными характеристиками удельной адсорбции азота, криптона и аргона в диапазоне от 0,0009 до 33 моль/кг, удельной поверхности в диапазоне от 0,003 м²/г до 1200 м²/г, удельного объема пор в диапазоне от 0,1 до 1,5 см³/г, среднего и преобладающего диаметра пор в диапазоне от 0,6 до 20 нм. Относительная расширенная неопределенность для аттестованных значений при $k=2$ находится в диапазоне (1,1-4,0) %. Созданные СО закрывают потребности метрологического обеспечения средств измерений на основе газодсорбционного анализа с учетом различных опций и возможностей приборов для микро-, мезо- и макропор. Впервые для данных СО аттестованы зависимости удельной адсорбции газов от относительного давления (изотермы сорбции), что позволяет применять их для мониторинга стабильности калибровки встроенных датчиков температуры и давления, а также проводить расчет действительных значений сорбционных свойств для различных теорий без проведения дополнительных экспериментальных исследований.

- 3 типа СО пористости на основе оксида алюминия для метода ртутной порометрии (ГСО 11358-2019, ГСО 11359-2019, ГСО 11376-2019) с аттестованными характеристиками удельного объема пор в диапазоне от 0,1 до 1,0 см³/г, преобладающего диаметра и медианы диаметров пор в диапазоне от 5 до 70000 нм, с относительной расширенной неопределенностью при k=2 (2,2-5) %.

- 1 тип СО комплект ГСО 10583-2015 открытой пористости твердых веществ (имитаторы), аттестованный методом гидростатического взвешивания, который включает 1 цельный цилиндр и 5 полых цилиндров, внешним диаметром 30 мм и высотой 30 мм из нержавеющей стали в диапазоне открытой пористости от 0 % до 50 % с расширенной неопределенностью при k=2 0,05 %.

- 4 типа СО открытой пористости горных пород ГСО 11116-2018÷ГСО 11119-2018 (имитаторы) в виде цилиндров из оксида алюминия внешним диаметром 30 мм и высотой 30 мм, аттестованные методом гелиевой пикнометрии в диапазоне открытой пористости от 3 % до 50 % с расширенной неопределенностью при k=2 от 0,20 % до 0,40 %.

- 1 тип СО газопроницаемости горных пород ГСО 10799-2016 (имитатор) в виде цилиндров из оксида алюминия внешним диаметром 30 мм и высотой 30 мм, аттестованный методом стационарной фильтрации с применением азота и гелия в диапазоне абсолютного коэффициента газопроницаемости (0,1 до 5000)·10⁻³ мкм² (мД) с относительной расширенной неопределенностью при k=2 в диапазоне от 2,4 % до 3 %. Показано, что результаты измерений абсолютного коэффициента газопроницаемости для азота и гелия с учетом поправки Клинкенберга хорошо согласуются между собой.

7) С учетом анализа парка средств измерений, методов и средств передачи, а также необходимого уровня точности и временных затрат на передачу единиц величин создана государственная поверочная схема для средств измерений удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ и материалов, включающая оптимальное число ступеней. Разработанные 16 типов стандартных образцов утвержденного типа позволяют обеспечить централизованную систему передачи единиц величин, характеризующих пористость и проницаемость, от ГЭТ 210 средствам измерений. Впервые разработана методология передачи единицы удельной поверхности на нижней границе диапазона от государственного первичного эталона измерительным установкам 1-го разряда и высокоточным средствам измерений методом непосредственного сличения с помощью модельной конструкции эталона сравнения, представляющего собой контейнер со скрученной в рулон алюминиевой пленкой и обладающего аттестованным значением удельной поверхности (0,003-0,10) м²/г. Внедрение ГПС позволило обеспечить испытания 14 типов СИ повышенной точности, в 1,5-10 раз превышающих точность ранее внесенных в ФИФ ОЕИ, а также повысить эффективность и качество поверки, калибровки и испытаний СИ пористости и проницаемости с учётом измерительных потребностей промышленности.

8) ГЭТ 210 принял успешное участие в 6 международных сличениях, в том числе в 2 ключевых, что подтверждает: оцененные характеристики неопределенности ГЭТ 210, адекватность выбора оптимальных параметров измерений, обоснованность моделей и алгоритмов расчета неопределенности единиц величин, характеризующих пористость и проницаемость твердых веществ и материалов. Представленные результаты сличений охватывают четыре метода измерений, реализованных четырьмя эталонными установками в составе ГЭТ 210: газоадсорбционный (объемный) метод, метод ртутной порометрии, метод стационарной фильтрации, метод гелиевой пикнометрии при атмосферных условиях. По результатам успешного участия в сличениях в базе данных МБМВ по состоянию на конец 2019 года размещено 16 строк калибровочных и измерительных возможностей для удельной адсорбции, удельной поверхности, удельного объема и размера пор нанопористых оксидов титана, кремния, алюминия и нанопористого углерода. Измерительные и калибровочные возможности ГЭТ 210 превосходят зарубежные аналоги.

Список публикаций по теме диссертации

Публикации в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК (всего 11,49 п.л./вклад автора 7,17 п.л.)

1. Медведевских, С.В. Лаборатория метрологического обеспечения нанопористой промышленности, спектральных методов анализа и стандартных образцов / С.В. Медведевских, Е.П. Собина // Стандартные образцы. – 2012. – № 3. – С. 85–91. (0,74 п.л. / 0,37 п.л.)
2. Пузырев И.С. Темплатный синтез и сорбция паров воды пористыми силикагелями с высокой удельной площадью поверхности / И.С. Пузырев, Е.П. Собина, С.В. Медведевских // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т. 36, № 10. – С. 141–145. (0,53 п.л. / 0,177 п.л.)
3. Собина Е.П. Создание стандартного образца сорбционных свойств нанопористого модифицированного силикагеля / Е.П. Собина, И.С. Пузырев, С.В. Медведевских, М.Ю. Медведевских, М.П. Крашенинина, Л.В. Адамова, Л.К. Неудачина, Ю.Г. Ятлук // Измерительная техника. – 2013. – № 6. – С. 25–27. (0,26 п.л. / 0,033 п.л.)
4. Пузырев И.С. Темплатный синтез и адсорбция паров воды микро- и мезопористыми силикагелями с высокой удельной поверхностью / И.С. Пузырев, Е.П. Собина, Л.В. Адамова, М.И. Кодесс, С.В. Медведевских // Физика и химия стекла. – 2015. – Т. 41, № 2. – С. 251–258. (0,84 п.л. / 0,168 п.л.)
5. Медведевских С.В. 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 // Измерительная техника. – 2014. – № 11. – С. 48–51. (0,42 п.л. / 0,084 п.л.)
6. Собина Е.П. Государственный первичный эталон единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и размера пор твердых веществ и материалов / Е.П. Собина // Измерительная техника. – 2015. – № 10. – С. 3–7. (0,53 п.л. / 0,53 п.л.)
7. Собина Е.П. Разработка аттестованного стандартного образца нанопористого оксида алюминия / Е.П. Собина // Измерительная техника. – 2016. – № 8. – С. 68–72. (0,47 п.л. / 0,47 п.л.)
8. Осинцева Е.В. Система стандартных образцов научного методического центра государственной службы стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов ФГУП «УНИИМ» / Е.В. Осинцева, С.Т. Агешева, Е.М. Горбунова, Л.И. Горяева, А.С. Запорожец, В.М. Зыскин, В.В. Казанцев, М.П. Крашенинина, О.Н. Кремлева, Т.И. Маслова, М.Ю. Медведевских, В.Н. Сенникова, Е.П. Собина, А.В. Собина, Г.И. Терентьев, А.Ю. Шимолин // Стандартные образцы. – 2015. – № 2. – С. 31–54. (2,52 п.л. / 0,158 п.л.)
9. Собина Е.П. Разработка комплекта стандартных образцов открытой пористости твердых веществ, материалов (имитаторов) / Е.П. Собина // Стандартные образцы. – 2016. – № 2. – С. 36–43. (0,84 п.л. / 0,84 п.л.)
10. Собина Е.П. Разработка государственной поверочной схемы для средств измерений удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и размера пор твердых веществ и материалов / Е.П. Собина // Измерительная техника. – 2017. – № 4. – С. 65–67. (0,32 п.л. / 0,32 п.л.)
11. Собина Е.П. Разработка стандартного образца удельной поверхности кварцевого песка / Е.П. Собина // Стандартные образцы. – 2017. – Т. 13, № 2–3. – С. 21–26. (0,63 п.л. / 0,63 п.л.)
12. Собина Е.П. Совершенствование эталонного комплекса для метрологического обеспечения порометрии твердых веществ и материалов / Е.П. Собина // Стандартные образцы. – 2018. – Т. 14, № 1–2. – С. 9–24. (1,58 п.л. / 1,58 п.л.)
13. Собина Е.П. Состояние и перспективы развития метрологии порометрии / Е.П. Собина // Альманах современной метрологии. – 2018. – № 14. – С. 58–71. (0,55 п.л. / 0,55 п.л.)
14. Собина Е.П. Разработка стандартных образцов пористости на основе оксида алюминия для метода ртутной порометрии / Е.П. Собина // Стандартные образцы. – 2019. – Т. 15, № 4. – С. 13–24. (1,26 п.л. / 1,26 п.л.)

Другие публикации

15. Пат. 2596227 Российская Федерация, МПК G01N15/08. Стандартный образец для метрологического обеспечения средств измерений общей и удельной поверхности и способ его изготовления / Е. П. Собина, патенто-обладатель Уральск. научно-исследоват. ин-т метрологии. – № 2015103588/05 ; заявл. 03.02.15, опубл. 2016.
16. Собина, Е. П. Разработка метрологического обеспечения измерений сорбционных свойств твердых веществ и материалов / Е. П. Собина // Техническое регулирование в едином экономическом пространстве : сборн. статей Всерос. заочн. науч.-практ. конф. с междунар. участ. – Екатеринбург, 2015. – С. 102–109.
17. Собина, Е. П. Государственный первичный эталон единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и размера пор твердых веществ и материалов ГЭТ 210–2014 / Е. П. Собина // Российская метрологическая энциклопедия: в 2 т. – Т. 1. – СПб. : ИИФ «Лики России», 2015. – С. 354–359.
18. Measurement of porosity properties (specific adsorption, BET specific surface area, specific pore volume and pore diameter) of nanoporous Al_2O_3 / E. Sobina, A. Zimathis, C. Prinz, F. Emmerling, W. Unger, R. De Santis Neves, C.E. Galhardo, E. De Robertis, H. Wang, A. Kurokawa // Metrologia. – 2016. – Vol. 53, No. 1. – P. 1–39.
19. Sobina, E. P. Development of alumina-based porosity reference materials for the mercury porosimetry method / E. P. Sobina // Reference Materials in Measurement and Technology : Proceedings of the Third International Scientific Conference. – Ekaterinburg, 2020. – P. 91–106.

20. Final report of CCQM–K153 Measurement of specific adsorption A [mol/kg] of N_2 and Kr on nonporous SiO_2 at LN temperature (to enable a traceable determination of the specific surface area (BET) following ISO 9277) / E. Sobina, A. Zimathies, C. Prinz, F. Emmerling, A. Kurokawa, K. Mizuno, A. E. Sadak, E. Karakus, H. Wang, W. Unger // *Metrologia*. – 2019. – Vol. 56, No. 1A. – P. 08013.
21. Sobina, E. P. Research of metrological characteristics of reference installations based on helium picnometry and hydrostatic weighing methods / E. P. Sobina // *J. Phys. Conf. Ser.* – 2019. – Vol. 1420. – P. 012026.
22. The present state and future prospects for developing a standard base at the Ural research institute of metrology in the field of physicochemical measurements / S. V. Medvedevskikh, V. V. Kazantsev, E. P. Sobina, M. Yu. Medvedevskikh, G. I. Terent'ev // *Meas. Tech.* – 2015. – Vol. 57, No. 11. – P. 1295–1298 (англоязычная версия).
23. Sobina, E. P. National primary standard Get 210–2014 for the units of specific absorption of gases, specific surface, specific volume, and pore size of solid substances and materials / E. P. Sobina // *Meas. Tech.* – 2016 – Vol. 58, No. 10. – P. 1083–1089 (англоязычная версия).
24. Creation of reference specimens of the sorption properties of nanoporous silica gels / E. P. Sobina, I. S. Puzyrev, S. V. Medvedevskikh, M. Yu. Medvedevskikh, M. P. Krasheninina, L. V. Adamova, L. K. Neudachina, Yu. G. Yatluk // *Meas. Tech.* – 2013. – Vol. 56, № 6. – P. 612–615 (англоязычная версия).
25. Sobina, E. P. Development of a state verification scheme for instruments measuring the specific adsorption of gases and specific surface area, specific volume, and size of pores of solid substances and materials / E. P. Sobina // *Meas. Tech.* – 2017. – Vol. 60, No. 4. – P. 399–402. (англоязычная версия).
26. Sobina, E. P. Development of a certified standard reference sample of nanoporous aluminum oxide / E. P. Sobina // *Meas. Tech.* – 2016. – Vol. 59, No 8. – P. 892–898. (англоязычная версия).
27. Template synthesis and water vapor adsorption by micro- and mesoporous silica gels with high specific surface area / I. S. Puzyrev, E. P. Sobina, L. V. Adamova, M. I. Kodess, S. V. Medvedevskikh // *Glass Phys. Chem.* – 2015. – Vol. 41, No. 2. – P. 187–193. (англоязычная версия).
28. Разработка стандартных образцов характеристик сорбционной емкости наноструктурированного оксида алюминия / М. Ю. Медведевских, С. В. Медведевских, Е. П. Собина, Н. А. Прокудина, А. А. Гордиенко, Л. И. Трусов // *Стандартные образцы в измерениях и технологиях : сборн. труд. III Всеросс. науч.-техн. конф. с междунар. участием.* – Екатеринбург, 2011. С. 117–119.
29. Собина, Е. П. Перспективы развития метрологического обеспечения средств измерений сорбционных свойств веществ и материалов / Е. П. Собина, С. В. Медведевских, М. Ю. Медведевских // *Аналитические приборы : тез. докл. IV Всеросс. конф.* – СПб, 2012. – С. 141.
30. Собина, Е. П. Региональное отделение Центра метрологического обеспечения и оценки соответствия нанотехнологий и продукции nanoиндустрии в Уральском федеральном округе (состав, текущее состояние и перспективы) / Е. П. Собина, С. В. Медведевских // *Измерения. Качество. Безопасность : тез. докл. Междунар. науч.-практ. конф.* – Екатеринбург, 2012. – С. 93.
31. Собина, Е. П. Эталонная установка для воспроизведения единицы удельной адсорбции газов твердыми веществами и материалами / Е. П. Собина // *Измерения. Качество. Безопасность : тез. докл. Междунар. науч.-практ. конф.* Екатеринбург, 2012. – С. 96.
32. Собина, Е. П. Совершенствование метрологического обеспечения анализаторов сорбционных свойств твердых веществ и материалов / Е. П. Собина // *Измерения: состояние, перспективы развития: тез. докл. Междунар. науч.-практ. конф.* – Челябинск, 2012. – С. 215–217.
33. Собина, Е. П. Обеспечение единства измерений удельной адсорбции, удельной поверхности, удельного объема и диаметра пор нанопористых веществ / Е. П. Собина // *Метрология и стандартизация в нанотехнологиях и nanoиндустрии : сборн. 6-ой Школы.* – Екатеринбург, 2013. – С. 25–26.
34. Собина, Е. П. Обеспечение единства измерений характеристик пористости твердых веществ и материалов / Е. П. Собина // *Стандартные образцы в измерениях и технологиях : тез. докл. I Междунар. науч. конф.* – Екатеринбург, 2013. – С. 61.
35. Sobina, E. P. Estimation of measurement uncertainty characteristics for specific adsorption, specific surface area, specific volume and pore diameter in solid substances and materials / E. P. Sobina // *5th COOMET competition for young metrologists.* – Braunschweig, 2013. – P. 91–94.
36. Template sol-gel synthesis of mesoporous silica: influence of amine structure / I. Puzyrev, E. Sobina, S. Medvedevskikh, Y. Yatluk // *Nano 2013 : book of abstracts of the 8th International conference on the environmental effects of nanoparticles and nanomaterials.* – Aix-en-Provence, 2013. – P. 134.
37. Собина Е. П. Создание стандартного образца нанопористого оксида алюминия / Е. П. Собина // *Техническая химия. От теории к практике : тез. докл. IV Междунар. конф.* – Пермь, 2014. – С. 66.
38. Собина, Е. П. Разработка стандартного образца нанопористого оксида алюминия / Е. П. Собина // *Метрология в нанотехнологиях : тез. докл. I Всеросс. науч.-техн. конф.* – М., 2014. – С. 96–99.

39. Собина, Е. П. Состояние и перспективы развития метрологического обеспечения газоадсорбционного метода / Е. П. Собина // *Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии* : тез. докл. IV Всеросс. науч. молод. школы-конф. – Омск, 2014. – С. 381–382.
40. Собина, Е. П. О разработке новых типов стандартных образцов характеристик сорбционной емкости и влажности / Е. П. Собина, М. Ю. Медведевских // XXIII Ежегодное собрание Ассоциации «Аналитика» : тез. докл. – М., 2014.
41. Собина, Е. П. Разработка СО сорбционных свойств цеолита / Е. П. Собина // *Стандартные образцы в измерениях и технологиях* : тез. докл. II Междунар. науч. конф. – Екатеринбург, 2015. – С. 212–213.
42. Собина, Е. П. Стандартные образцы сорбционных свойств твердых веществ и материалов / Е. П. Собина // *Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения* : сборн. тр. IV Всеросс. науч. конф. – Самара, 2016.
43. Собина, Е. П. Стандартные образцы сорбционных свойств твердых веществ и материалов / Е. П. Собина // *Техническая химия. От теории к практике* : тез. докл. V Междунар. конф. – Пермь, 2016. – С. 44.
44. Собина, Е. П. Разработка универсальных стандартных образцов сорбционных свойств твердых веществ и материалов / Е. П. Собина // I Всероссийский съезд изготовителей и потребителей стандартных образцов : сборн. тр. – Екатеринбург, 2016. – С. 69.
45. Собина, Е. П. Состояние и перспективы развития метрологического обеспечения измерений характеристик пористости твердых веществ и материалов / Е. П. Собина // 175 лет ВНИИМ им. Д.И. Менделеева и Национальной системе обеспечения единства измерений : тез. докл. Междунар. науч.-практ. конф. – СПб, 2017. – С. 91.
46. Sobina, E. P. Porosity metrology [Электронный ресурс] / E. P. Sobina // *Isranalytica 2018*. – Tel Aviv, 2018. – Режим доступа: https://bioforumconf.com/isranalytica-abs/outofhtml/isranalytica_2018/metrologyofpo_Egor_Sobina.html.
47. Собина, Е. П. Особенности установления метрологических характеристик стандартных образцов сорбционных свойств твердых пористых веществ и материалов / Е. П. Собина // *Математическая, статистическая и компьютерная поддержка качества измерений* : тез. докл. Междунар. семинара. – СПб, 2018. – С. 92–93.
48. Собина, Е. П. Разработка стандартных образцов пористости на основе оксида алюминия для метода ртутной порометрии / Е. П. Собина // *Стандартные образцы в измерениях и технологиях* : сборн. тр. III Междунар. науч. конф. – Екатеринбург, 2018. – С. 168–169.
49. Корюкова, В. А. Метрологическое обеспечение газоадсорбционного анализа / В. А. Корюкова, Е. П. Собина // *Стандартные образцы в измерениях и технологиях* : сборн. труд. III Междунар. науч. конф. – Екатеринбург, 2018. – С. 91–92.
50. Собина, Е. П. Исследование метрологических характеристик эталонной установки на основе метода ртутной порометрии / Е. П. Собина // *Метрология физико-химических измерений* : сборн. тр. III Междунар. науч.-техн. конф. – Менделеево, 2018. – С. 21–23.
51. Собина, Е. П. Метрология порометрии и проницаемости твердых веществ и материалов / Е. П. Собина // *Метрология-2019* : тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. – Минск, 2019.
52. Sobina, E. P. Development of certified reference materials aluminum oxide of porosity for mercury porosimetry method [Электронный ресурс] / E. P. Sobina // *Isranalytica 2019*. – Tel Aviv, 2019. – Режим доступа: https://bioforumconf.com/isranalytica-abs/outofhtml/isranalytica_2019/Sobina.html.
53. Аронов, И. П. Разработка стандартных образцов открытой пористости и газопроницаемости горных пород [Электронный ресурс] / И. П. Аронов, Е. П. Собина // VIII Международный конкурс «Лучший молодой метролог КООМЕТ». – Казань, 2019. – Режим доступа: https://www.coomet.net/fileadmin/user_files/DOCUMENTS/Events_Conferences/Competition_2019/Annotations/R_U_Annotation_Aronov.pdf.
54. Собина, Е. П. Исследование метрологических характеристик эталонных установок на основе методов гелиевой пикнометрии и гидростатического взвешивания / Е. П. Собина // *Метрология физико-химических измерений* : сборн. тр. IV Междунар. науч.-техн. конф. – Суздаль, 2019. – С. 76–79.