

**Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал
Федерального государственного унитарного предприятия
«Всероссийский научно-исследовательский институт
метрологии им. Д.И. Менделеева»**

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

диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

Екатеринбург

2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

Перечень принятых сокращений	4
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1 Литературный обзор	11
1.1 Методы измерений сорбционных свойств твердых веществ и материалов	11
1.2 Метрологическое обеспечение измерений характеристик пористости	21
1.3 Оценивание неопределенности измерений характеристик пористости твердых веществ и материалов	32
1.4 Постановка задачи исследования	36
ГЛАВА 2 Исследование метрологических характеристик государственного первичного эталона единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопоницаемости твердых веществ и материалов (ГЭТ 210)	38
2.1 Аппаратура ГЭТ 210	38
2.2 Исследование метрологических характеристик эталонной установки, реализующей газоадсорбционный метод анализа	41
2.3 Исследование метрологических характеристик эталонной установки, реализующей метод ртутной порометрии	140
2.4 Исследование метрологических характеристик эталонной установки, реализующей метод гидростатического взвешивания	158
2.5 Исследование метрологических характеристик эталонных установок, реализующих метод гелиевой пикнометрии	165
2.6 Исследование метрологических характеристик эталонной установки, реализующей метод гелиевой пикнометрии в пластовых условиях	170
2.7 Исследование метрологических характеристик эталонной установки, реализующей метод стационарной фильтрации	185
Выводы по главе 2	211
ГЛАВА 3 Разработка средств передачи единиц величин, характеризующих пористость и проницаемость твердых веществ и материалов	215
3.1 Научно-методические принципы разработки и производства эталонов сравнения и стандартных образцов	215
3.2 Разработка стандартных образцов для газоадсорбционного метода	217
3.3 Разработка стандартных образцов для метода ртутной порометрии	252
3.4 Разработка стандартных образцов открытой пористости и газопроницаемости	270
3.5 Выводы по главе 3	284

ГЛАВА 4 Разработка государственной поверочной схемы для средств измерений удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости	286
ГЛАВА 5 Результаты международных сличений ГЭТ 210	293
5.1 Общие положения	293
5.2 Ключевое сличение в области измерений характеристик пористости (удельная адсорбция, удельная поверхность, удельный объем и диаметр пор) нанопористого оксида алюминия Al ₂ O ₃ ССQM-K136	293
5.3 Ключевое сличение по измерению удельной адсорбции азота и криптона на непористом оксиде кремния при температуре жидкого азота ССQM-K153	314
5.4 Пилотное сличение в области измерений пористости и газопроницаемости горных пород КОOMET №754/RU/18	329
5.5 Пилотное сличение в области измерений пористости (удельный объем пор, преобладающий диаметр пор, медиана диаметров пор) с использованием метода ртутной порометрии КОOMET №755/RU/18	344
5.6 Сводная информация об участии ГЭТ 210 в сличениях и строках СМС	348
5.7 Сравнение измерительных и калибровочных возможностей ГЭТ 210 с международными аналогами	363
Выводы по главе 5	365
ГЛАВА 6 Результаты внедрения ГЭТ 210	367
Выводы по главе 6	375
ВЫВОДЫ	377
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	381
Приложение А	402

ПЕРЕЧЕНЬ ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

- АСМ - атомно-силовая микроскопия;
- БЭТ - теория полимолекулярной адсорбции Брунауэра, Эммета, Теллера;
- ГЭТ, ГПЭ – государственный первичный эталон;
- ГПС – государственная поверочная схема;
- ДСК - дифференциальная сканирующая калориметрия;
- ИК – инфракрасный;
- КККВ – Консультативный комитет по количеству вещества – метрология в химии и биологии;
- КООМЕТ - Евро-Азиатское сотрудничество государственных метрологических учреждений;
- МБМВ – международное бюро мер и весов;
- ММК – метод Монте-Карло;
- МРН - малоугловое рассеяние нейтронов;
- МРР – малоугловое рассеяние рентгеновского излучения;
- НмПВ – наименьший предел взвешивания;
- НПВ – наибольший предел взвешивания;
- НМИ – национальный метрологический институт;
- НСП – неисключенная систематическая погрешность;
- ПО – программное обеспечение;
- ПЭМ - просвечивающая электронная микроскопия;
- РЭМ – растровая электронная микроскопия;
- СИ - средство измерений;
- СКО – среднее квадратическое отклонение;
- СО – стандартный образец;
- ТГ-ДСК/МС – дифференциально-сканирующая термогравиметрия с масс-спектрометрическим детектированием;
- ЭС – эталон сравнения;
- ЭУ – эталонная установка;
- ЯМР – ядерно-магнитный резонанс;
- ВЈН (БДХ) – теория Баррета-Джойнера-Халенды;
- CODATA - Committee on Data for Science and Technology— Комитет по данным для науки и техники;
- GUM – Руководство по выражению неопределенности;
- IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry – Международный совет теоретической и прикладной химии.

ВВЕДЕНИЕ

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 [1–4]. 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 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 создался «замкнутый круг»: сначала поверяются средства измерений с помощью данных 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 высокоточными 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 средствами 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 (ГПЭ) 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 $(0,003-0,10) \text{ м}^2/\text{г}$.

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 SiO_2 , микропористого цеолита, мезопористых оксидов Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 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.

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 конференции. 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 конференция. 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» КООМЕТ, 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.

Глава 1 Литературный обзор

1.1 Методы измерений характеристик пористости и проницаемости твердых веществ и материалов

1.1.1 Общие сведения

Важнейшими характеристиками структуры пористых и дисперсных веществ и материалов являются удельная поверхность, удельный объем пор, размер пор, открытая пористость и коэффициент газопроницаемости.

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

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

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

Открытая пористость - отношение объема пор к общему объему твердого вещества.

Коэффициент газопроницаемости показывает объем газа при нормальных условиях, который проходит через единицу поверхности образца 1 м^2 , толщиной 1 м за единицу времени.

От данных свойств веществ зависят поглотительная способность адсорбентов, эффективность твердых катализаторов, характеристики фильтрующих материалов. Удельная поверхность активных углей составляет $500\text{--}1500 \text{ м}^2/\text{г}$, силикагелей – до $800 \text{ м}^2/\text{г}$, макропористых ионообменных смол — не более $70 \text{ м}^2/\text{г}$, диатомитовых носителей для газожидкостной хроматографии — менее $10 \text{ м}^2/\text{г}$, а непористых порошков металлов и керамики – менее $1 \text{ м}^2/\text{г}$ [1–4]. В соответствии с классификацией IUPAC по размеру пор вещества разделяются на три группы: микропористые (менее 2 нм), мезопористые ($2\text{--}50 \text{ нм}$); 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 применяют для очистки газовых и жидких сред от различных загрязнений, например, использование автомобильных катализаторов для очистки выхлопных газов, в индустрии наносистем и наноматериалов, при создании и обработке композиционных материалов, полимеров и эластомеров, в резинотехнической, химической, легкой и других отраслях промышленности. Макропористые фильтры и мембраны используют для очистки газов и жидкостей и 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. И таким образом, на момент начала выполнения данной работы в 2010 г. с выпуском новых материалов появилась необходимость проведения измерений удельной поверхности ($0,1\text{--}1500 \text{ м}^2/\text{г}$), удельного объема пор ($0,05\text{--}2,0 \text{ см}^3/\text{г}$), размера пор ($0,4\text{--}70000 \text{ нм}$), открытой пористости ($3\text{--}50 \text{ \%}$) и коэффициент газопроницаемости ($10^{-3}\text{--}5 \text{ мкм}^2$).

1.1.2 Классификация методов измерений пористости

В настоящее время существует более 60 методов измерений характеристик пористости твердых веществ и материалов, основанных на различных физических и физико-химических принципах [1–4]. На рисунке 1.1 представлено сравнение применимости основных методов в зависимости от размеров пор исследуемых веществ и материалов [5].

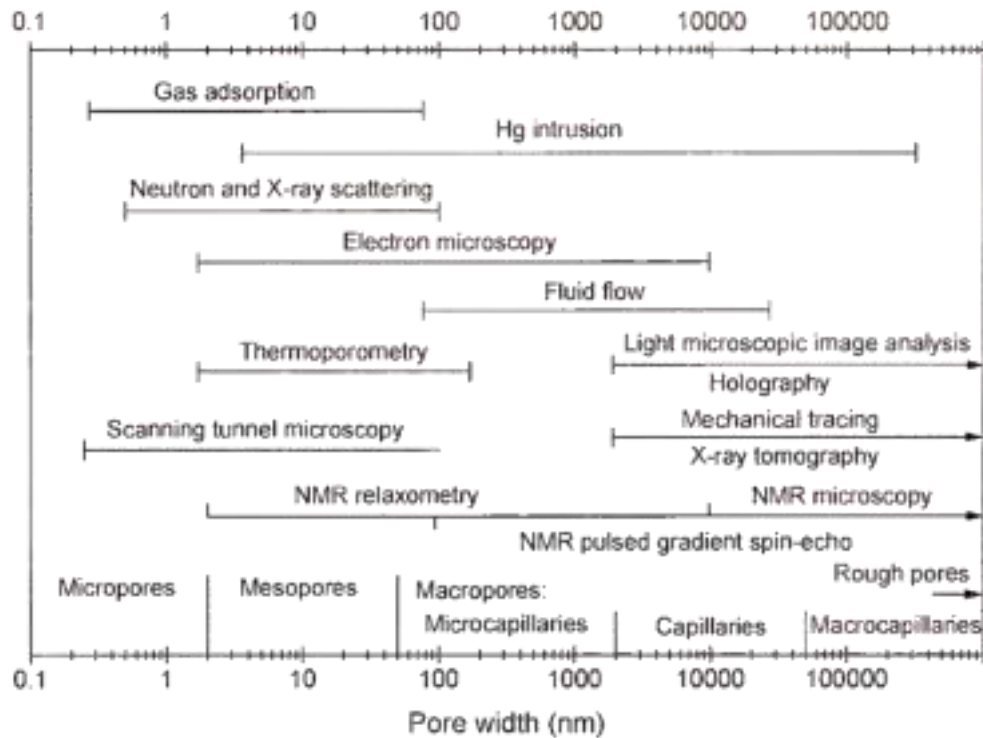


Рисунок 1.1 – Применимость методов измерений характеристик пористости твердых веществ и материалов в зависимости от размеров пор [5]

На сегодняшний день не существует единой классификации методов измерений сорбционных свойств твердых веществ и материалов. Различные варианты их классификации представлены в работах [6–8]. Общие рекомендации по выбору конкретного метода измерений представлены в [9]. Рассмотрим наиболее распространенные методы измерений характеристик пористости твердых веществ и материалов.

1.1.3 Ртутная порометрия

Большое практическое применение имеют методы, основанные на использовании капиллярных явлений, обусловленных действием поверхностного (межфазного) натяжения на границе раздела несмешивающихся сред, и процессов диффузии [10–12]. К этой группе методов относят жидкостную порометрию [13–15], капиллярную дефектоскопию [16], ртутную порометрию [17, 18].

Наиболее универсальным является *метод ртутной порометрии*, позволяющий получать информацию о пористой структуре в широком интервале размера пор от 0,0015 до 800 мкм [1]. Метод основан на зависимости между объемом жидкости, заполняющей поры твердого тела, и величиной внешнего давления, требующегося для проникновения не смачивающей жидкости в поры.

Для пор цилиндрической формы данная зависимость может быть описана уравнением Уошберна [19]

$$r = -\frac{2\sigma \cos \theta}{\Delta p}, \quad (1.1)$$

где r – радиус цилиндрической поры;

σ – поверхностное натяжение жидкости;

θ – равновесный краевой угол смачивания;

Δp – разность давлений в газовой и жидкой фазах, разделенных искривленным мениском (капиллярное давление).

Ключевым допущением в методе ртутной порометрии является предположение о цилиндрической форме пор. Для реальных пористых материалов, как правило,

свойственна сложная форма поперечного сечения пор, т.е. уравнение (1.1) описывает не реальную структуру пор в твердом теле, а структуру пор в заменяющей его модели.

Первое полное описание метода дано в работе [20]. Теоретически для внедрения в пору может быть использована любая жидкость, угол смачивания которой более 90° . Однако, как правило, для этих целей используется ртуть, не смачивающая подавляющее большинство материалов. Известны случаи применения в качестве не смачивающей жидкости также таких веществ, как глицерин, сплав Вуда, металл Филда [1, 21, 22].

Ртутная порометрия широко применяется для измерения сорбционных свойств горных пород [23], стекол, катализаторов, адсорбентов, наполнителей, тканей и волокон, полимерных и композитных материалов, огнеупорных и строительных материалов, ядерного топлива [1, 24–26].

К достоинствам данного метода можно отнести следующие:

- простота расчетного уравнения;
- относительная простота конструкции приборов;
- наличие стандартизированных методик измерений [27];
- наличие большого парка промышленных ртутных порометров;
- уменьшение времени анализа по сравнению с газоадсорбционным методом [28];
- уменьшение степени зависимости результатов измерений от квалификации оператора по сравнению с газоадсорбционным методом;
- широкая область применения.

Благодаря перечисленным преимуществам ртутная порометрия считается наиболее оптимальным методом рутинных определений размера макропор и крупных мезопор [29, 30].

Вместе с тем, метод ртутной порометрии имеет ряд недостатков:

- высокая токсичность ртути, в том числе невозможность полной экстракции ртути из образца, который утилизируют как ртутьсодержащий отход после проведения измерений;
- вероятность необратимого изменения пористой структуры при использовании высоких давлений [26, 31, 32];
- зависимость краевого угла смачивания, используемого в уравнении измерения, от природы поверхности и от того, вдавливается ртуть в поры или освобождает их [33–35];
- зависимость поверхностного натяжения ртути от степени ее чистоты, а также от природы твердого тела [36];
- сложность интерпретации гистерезиса ввиду его зависимости не только от пористости, но и от величины приложенного давления [37];
- сложность интерпретации результатов из-за блокирования пор в реальных твердых телах [17].

1.1.4 Адсорбционно-структурные методы

Адсорбционно-структурные методы основаны на применении явления адсорбции – обогащения (т.е. положительной адсорбции или просто адсорбции) или обеднения (т.е. отрицательной адсорбции) одного или более компонентов в межфазном слое [38]. Адсорбционно-структурные методы позволяют получать информацию о пористой структуре твердых тел в интервале размера пор от 0,0003 до 0,05 мкм (микро- и мезопоры) [1]. Кроме того, в работе [30] рассмотрена возможность применения данных методов для анализа макропор (более 50 нм).

В основе явления адсорбции лежит нескомпенсированность межмолекулярных сил вблизи поверхности на границе раздела фаз, вызывающая появление адсорбционного силового поля [17, 39]. Адсорбентом называют вещество, на котором происходит адсорбция; адсорбатом – уже адсорбированное вещество, находящееся на поверхности или в объеме пор адсорбента. Адсорбтивом обозначают вещество, способное адсорбироваться, но еще не адсорбированное. Адсорбция может протекать как из жидкой фазы, так и из газообразной.

Средства измерений, используемые для получения изотерм адсорбции, делят на две группы: осуществляющие измерения количества газа, удаляемого из газовой фазы (объемные методы) и прямое измерение поглощения газа (т. е. гравиметрическое измерение изменения в массе адсорбента). Наиболее информативным и широко используемым для определения характеристик пористости твердых веществ и материалов является *газоадсорбционный (объемный) метод измерений* [39–43]. В основе данного метода лежит следующий принцип. Если твердое порошкообразное или пористое вещество поместить в замкнутое пространство, заполненное газом или паром при определенном давлении, твердое вещество начинает адсорбировать газ, и его масса возрастает, а давление газа уменьшается. Спустя некоторое время давление становится постоянным, а масса вещества перестает увеличиваться. Если известны объемы сосуда (системы) и твердого порошкообразного или пористого вещества, то, основываясь на законах идеальных газов, по понижению давления в замкнутом объеме сосуда можно рассчитать количество адсорбированного газа [1, 44–46].

В течение долгого времени в качестве общепринятого метода для анализа микропор и мезопор использовали адсорбцию азота при 77 К [47]. Однако вследствие наличия у азота квадрупольного момента, определяющего его взаимодействие с различными поверхностными функциональными группами и ионами, для анализа микропористых материалов с полярными поверхностными участками в настоящее время рекомендуется использовать аргон, находящийся при температуре 87 К [48–50]. Для характеристики нанопористых материалов с очень узкими микропорами применяют диоксид углерода при температуре 273 К [51–55]. Адсорбцию криптона при 77 К или 87 К, как правило, используют для исследования материалов с малой площадью поверхности [41, 56].

Изучение пористой структуры твердых тел тесно связано с интерпретацией изотерм адсорбции. Существуют различные модели и теории, используемые для описания процесса адсорбции [57]: теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра [58, 59], Генри [60], Фрейндлиха [61], теории полимолекулярной адсорбции Брунауэра, Эммета, Теллера (теория БЭТ) [62], Арановича [63], теория объемного заполнения пор [46, 64] и другие. Для определения поверхности мезо-, макропор, объема микропор большое распространение получили сравнительные адсорбционные методы: *t*-метод де-Бура и Липпенсена [65], α_s -метод Синга [66, 67], сравнительный метод [68]. Значительные успехи в интерпретации результатов газоадсорбционного метода были достигнуты благодаря разработке и применению теории функционала плотности (DFT), а также методов молекулярного моделирования [43, 69–73].

Наиболее универсальная для расчета сорбционных свойств твердых веществ и материалов теория БЭТ основана на положении о том, что силы, участвующие в конденсации паров, являются ответственными также за энергию связи при полимолекулярной адсорбции. Скорость конденсации газовых молекул на адсорбционный слой равна скорости испарения их из этого слоя. Суммирование для неопределенного числа слоев (в обобщении теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра [58, 59]) приводит к уравнению, задающему модель БЭТ:

$$\frac{P/P_o}{A(1-P/P_o)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} (P/P_o), \quad (1.2)$$

где P/P_o – отношение давления в системе к давлению конденсации;

A – удельная адсорбция, моль/г;

C – константа БЭТ;

n_m – емкость монослоя, моль/г.

Алгоритм построения изотермы адсорбции представлен в [74]. Для расчета значений характеристик пористости используется линейный диапазон, процедура установления которого предложена в [75].

Газоадсорбционный метод измерений используется для измерений характеристик пористости адсорбентов, катализаторов, пористых полимерных материалов и неорганических мембран. При этом данный метод наиболее применим для исследований высокодисперсных твердых тел или систем с развитой пористостью, например, природные глинистые материалы, пористые стекла, активированные угли, силикагели, оксид алюминия, цеолиты [39–43].

К преимуществам газоадсорбционного метода относятся следующие:

- широкая область применения за счет использования различных по свойствам и размерам молекул сорбатов [48];
- удобство в использовании;
- высокая точность;
- наличие стандартизированных методик измерений [76–79];
- наличие коммерческих средств измерений, обеспечивающих высокое разрешение и надежность результатов измерений;
- как правило, является неразрушающим методом измерений;
- возможность анализа представительной пробы вещества, в отличие, например, от микроскопических методов [17].

Вместе с тем, газоадсорбционный метод имеет ряд недостатков:

- как правило, неприменимость для исследования тел, имеющих размер пор более (50–70) нм;
- большая продолжительность эксперимента;
- необходимость поддержания изотермических условий и минусовых температур;
- требования к высокой квалификации персонала;
- возможные структурные превращения адсорбента в процессе адсорбции, влияющие на получаемые изотермы адсорбции и осложняющие их интерпретацию [80–85].

1.1.5 Стационарная и нестационарная фильтрация

Газопроницаемость горных пород - свойство горной породы пропускать газы при наличии перепада давления за счёт сообщаемости пустот (пор, каналов, трещин). Коэффициент абсолютной газопроницаемости горных пород также является важнейшей характеристикой для нефтегазовой отрасли, так как этот параметр определяет, как извлекаемые запасы углеводородного сырья, так и технологии добычи нефти, и газа, а также дебиты и продуктивность скважин. Методы основаны на определении скоростей процесса фильтрации, заключающегося в просачивании жидкостей и газа через систему взаимосвязанных мельчайших пустот в пористом материале. При **стационарной фильтрации** скорость определяется известным объемом газа (жидкости), прошедшим через образец за фиксированный отрезок времени при постоянной разности давлений; при **нестационарной фильтрации** скорость также определяется известным объемом газа (жидкости), прошедшим через образец за фиксированный отрезок времени, но при переменной разности давлений на входе и выходе из образца. В качестве газового флюида чаще всего используют сухой воздух, азот, гелий, а в качестве жидкости – воду, керосин, нефть.

Конструкция установки, реализующей процесс как стационарной, так и нестационарной фильтрации, предусматривает наличие источника давления или разрежения, регулятора давления, кернодержателя и измерителей давления и расхода газа.

Для расчета параметров пористости и газопроницаемости твердых тел и материалов применяют различные модели фильтрации в пористой среде. Наиболее простой и широко используемой является модель линейного закона Дарси [86], которая

предполагает линейную связь между градиентом давления и скоростью фильтрации флюида:

$$v = \frac{Q}{F} = K_{\text{пр}} \frac{1}{\mu} \cdot \frac{\Delta p}{\Delta L}, \quad (1.3)$$

где V – линейная скорость фильтрации;
 Q – объемный расход жидкости или газа;
 F – площадь фильтрации;
 $K_{\text{пр}}$ – коэффициент проницаемости пористой среды;
 μ – динамическая вязкость флюида;
 Δp – перепад давления;
 ΔL – длина фильтрующей пористой среды.

Закон Дарси справедлив для всех пористых сред, если объемный расход линейно пропорционален градиенту давления текучей среды, то есть поток является ламинарным. Для случаев неламинарного течения необходимо введение в расчетную формулу вспомогательных поправок для получения «истинной» (по Дарси) проницаемости среды из данных давления и расхода. Например, при измерении материалов с очень высокой проницаемостью и / или с использованием жидких флюидов с очень низкой вязкостью поток жидкости может быть турбулентным. В этом режиме в уравнение измерений вводят новый параметр для учета инерционных сил, известный как поправка Форхгеймера [87].

При измерении параметров пористой структуры с использованием газообразного флюида закон Дарси может также нарушаться, в основном, вследствие эффектов скольжения газа, когда длина среднего пробега молекул газа соизмерима с диаметром капилляра, особенно заметных в области низких давлений и малых проницаемостей. Эффект проскальзывания газа учитывается путем введения в уравнение измерений поправки Клинкенберга [88]. Отклонения от закона Дарси наблюдаются также при больших расходах газа и обусловлены возникновением в порах локальных явлений турбулентности и дополнительными потерями давления, пропорциональными квадрату скорости фильтрации при движении флюида по извилистым каналам. В связи с этим необходимо при измерениях контролировать возможные отклонения от линейного режима фильтрации газа с использованием различных способов [89]: графическое построение зависимости расхода флюида от градиента давления, расчет числа Рейнольдса, параметра Дарси.

Для описания процесса фильтрации жидкости и газа в пористых средах разработаны также следующие математические модели [90, 91]: модели взаимопроникающих континуумов [92, 93], континуально-дискретная модель [94], поршневая модель или модель мгновенного насыщения [95], фрактальные модели [96] и т.д.

Методы фильтрации применяют для измерений открытой пористости и газопроницаемости горных и вулканических пород [97–100], огнеупоров [101], строительных материалов [102].

Методы фильтрации имеют следующие преимущества: широкая область применения, широкий диапазон измерений характеристик пористости и проницаемости [103], простота аппаратного оформления и расчетов, наличие стандартизованных методик измерений [104–110]. К недостаткам методов фильтрации относится значительное влияние утечек газа в измерительной системе на получаемые результаты [111], необходимость постоянного контроля выполнения закона Дарси, зависимость получаемых результатов от используемого флюида [112].

1.1.6 Методы газопроницаемости

Для определения удельной поверхности дисперсных материалов большое распространение получили методы газопроницаемости, использующие продувку газом пробы материала с известными значениями плотности насыпного слоя, площади

поперечного сечения и высоты, сопровождающуюся измерением потери давления [113, 114]. Подбор плотности и высоты образца осуществляется опытным путем и зависит от индивидуальных особенностей порошков – формы частиц, их агрегативной устойчивости, дисперсионного состава, структуры поверхности частиц и пр. Продувку газом осуществляют либо при давлениях, близких к атмосферному (режим Пуазейля) – метод Козени-Кармана, либо при больших разрежениях (режим Кнудсена) – метод Дерягина.

Метод Козени-Кармана основан на предположении, что поток газа в порах материала является ламинарным [115–117]. Как правило, используется для расчета удельной поверхности порошков с размером частиц более 1 мкм [118–121]. При размере частиц менее 1 мкм наблюдается газокинетический эффект скольжения молекул газа по стенкам пор, для учета которого в расчетную формулу вводят коэффициент скольжения. Для повышения точности и достоверности получаемых результатов измерений проводятся исследования по уточнению значений константы Козени-Кармана [122, 123]. Метод Козени-Кармана реализован в различных средствах измерений, предназначенных для экспрессного определения внешней удельной поверхности [124].

В методе Дерягина для расчета внешней удельной поверхности по сопротивлению фильтрации разреженного газа используют теорию течения разреженного газа через систему несоприкасающихся твердых шаров, когда длина пробега молекул газа много больше расстояния между шарами (кнудсеновский режим течения) [125, 126]. При этом наиболее употребительные значения пористости уплотненного слоя лежат в пределах 0,4–0,8 [127]

К преимуществам методов газопроницаемости относятся простота аппаратного оформления и расчетов, независимость определения от химической природы исследуемых веществ [114, 128]. Основными недостатками методов газопроницаемости являются узкий диапазон измерений удельной поверхности, зависимость результатов измерений от пористости образцов (величина удельной поверхности увеличивается с ростом относительной плотности пористого тела), получение точных результатов только в случае непористых округлых частиц порошков, определение только внешней поверхности без учета внутри частичных тупиковых пор [128, 129].

1.1.7 Микроскопические методы

К микроскопическим методам измерений характеристик пористости твердых тел относятся растровая электронная микроскопия (РЭМ), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) и атомно-силовая микроскопия (АСМ). Методы электронной микроскопии основаны на взаимодействии электронного пучка с исследуемым объектом, позволяют получить изображение поверхности объекта с высоким пространственным разрешением [130, 131]. В основе АСМ лежит взаимодействие зонда кантилевера с поверхностью образца, обусловленное действием сил Ван-дер-Ваальса, которое позволяет получить трехмерный рельеф поверхности [132].

Микроскопические методы совместно с применением компьютерных программ обработки графических данных позволяют оценить такие характеристики пористости, как размер пор и их распределение по размерам [133–136]. Преимуществом микроскопических методов является возможность выявления общего характера структуры пористых тел. Ограничения в применении данных методов обусловлены необходимостью специальной подготовки образцов для исследований. Кроме того, изображения, получаемые методами РЭМ и ПЭМ и представляющие собой проекции или сечения пространственной структуры, не являются адекватными объемному расположению структурных элементов и несут только первичную (и искаженную) информацию о структуре пористых тел [1].

1.1.8 Калориметрические методы

Калориметрические методы основаны на измерении тепловых эффектов, возникающих при смачивании поверхности твердых тел жидкостями, способными проникать в поры. К этой группе методов относится *метод определения теплоты*

погружения (смачивания), которая пропорциональна удельной поверхности твердого тела [137, 138]. Измеряя теплоту погружения материалов с известной удельной поверхностью, можно определить удельную поверхность исследуемого твердого тела. Однако применение данного метода ограничено ввиду большого разброса значений теплот смачивания даже у однотипных образцов [17]. Снижение влияния различий в свойствах исследуемых образцов на результаты измерений удельной поверхности достигается насыщением образца перед погружением в жидкость парами этой жидкости [139]. Метод применим для твердых тел с радиусом пор более 3 нм. Нижний предел измерений площади удельной поверхности составляет около $10 \text{ м}^2/\text{г}$ [1].

Перспективным для определения размеров пор и их распределения по размерам является применение дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), названное *ДСК-термопорометрия* [140–147]. В основе данного метода лежит термодинамический закон Гиббса-Томсона, устанавливающий зависимость равновесной температуры фазового перехода «твердое тело – жидкость» от радиуса кривизны поверхности раздела между жидкой и твердой фазами [142]. При ДСК-термопорометрии исследуемый образец измельчают, вакуумируют и взвешивают. Далее его увлажняют в жидкости, способной ограниченно смачивать и проникать в поровое пространство образца, до полного насыщения, взвешивают и охлаждают в калориметре по заданной программе снижения температуры. В качестве жидкости может быть использована вода, н-гептан, циклогексан, о-ксилол, октаметилциклотетрасилоксан [147]. ДСК-термопорометрия демонстрирует высокую сходимость результатов с данными адсорбционно-структурных методов и ртутной порометрии [143–147].

1.1.9 Термодесорбционный метод

Метод тепловой десорбции или *термодесорбционный метод* основан на тепловой десорбции адсорбтива (например, азот, аргон) в среде инертного газа (гелий) [148]. При пропускании смеси адсорбтива с газом-носителем постоянного состава через слой навески пористого вещества при охлаждении последнего до температуры жидкого азота происходит поглощение адсорбтива твердым телом. Это вызывает временное уменьшение концентрации адсорбтива в смеси, проходящей через измерительную ячейку детектора по теплопроводности (катарометра), которое регистрируется потенциометром и записывается на диаграмме в виде адсорбционного пика.

После установления адсорбционного равновесия и восстановления прежнего состава смеси температуру образца повышают до комнатной. При этом концентрация адсорбтива в смеси в результате десорбции с образца временно возрастает. Это изменение концентрации записывается на диаграмме в виде десорбционного пика, направленного в противоположную сторону от нулевой линии катарометра по отношению к адсорбционному пику. Площади полученных пиков пропорциональны адсорбированному и десорбированному количеству адсорбтива.

Путем изменения концентрации адсорбтива в смеси получают несколько значений адсорбции, соответствующих разным концентрациям, строят изотерму адсорбции, а затем рассчитывают удельную поверхность методом БЭТ [62] или определяют сравнительным методом по соотношению площадей десорбционных пиков измеряемого образца и веществ с известной удельной поверхностью (например, с помощью СО с известным значением удельной поверхности) при сопоставимых условиях измерений. Величины адсорбции, используемые для расчета поверхности твердых тел, обычно рассчитывают по площади десорбированного пика как наименее размытого, что уменьшает ошибки вычисления площади.

Термодесорбционный метод является наиболее простым из хроматографических методов измерения сорбционных свойств твердых тел [149–151]. Он позволяет проводить быстрое измерение удельной поверхности в диапазоне от 0,1 до $500 \text{ м}^2/\text{г}$, характеризуется простотой аппаратного оформления и выполняемых операций [137], высокой точностью и отсутствием ограничений, связанных с предположением осуществления условий

равновесной хроматографии, применим для материалов практически любой пористой структуры [152–158]. Преимуществом метода является также наличие стандартизованных методик измерений [159].

1.1.10 Спектральные методы

Метод ИК-спектроскопии основан на ослаблении интенсивности ИК-излучения при прохождении через «мутную» среду, в данном случае пористый материал, которое происходит вследствие поглощения и рассеивания излучения на границах с порами. В основе определения среднего размера рассеивающих частиц и их распределения по размерам лежит принцип резонанса. В случае дифракционного рассеяния ($d = \lambda$, где d – размер рассеивающих частиц, λ – длина волны падающего излучения) коэффициент рассеяния значительно превышает значение, получаемое при рэлеевском рассеянии на малых частицах ($\lambda \gg d$) или рассеянии Ми на крупных частицах ($\lambda \ll d$) [160–167]. Распределение пор по размерам получают, выделяя из ИК-спектра компоненту, обусловленную рассеиванием на порах, путем вычитания из спектра исходного монолитного материала спектр пористого образца и дифференцируя эту компоненту по длине волны с учетом наличия дифракционного рассеяния. Средний размер пор определяют по положению максимума на кривой распределения пор по размерам, а концентрацию пор – по высоте максимума или интегральной площади под кривой рассеяния.

К преимуществам метода ИК-спектроскопии относятся его неразрушающий характер воздействия на исследуемый материал, быстрота записи ИК-спектра и высокая скорость обработки полученной информации. Недостатком метода является достаточно ограниченный диапазон определяемых размеров пор. Так, например, при использовании ИК-спектроскопии в средней области диапазон определяемых размеров пор составляет от 2,5 до 25,0 мкм [163, 164].

1.1.11 Малоугловое рентгеновское и нейтронное рассеяние

Малоугловым рассеянием называют когерентное диффузное рассеяние монохроматических рентгеновских лучей и нейтронов вблизи первичного луча на аperiодических флуктуациях электронной плотности в материалах, в частности, при наличии микропор в твердом теле. В результате интерференции лучей, когерентно рассеянных на образце, получают картину малоуглового рассеяния. Для исследований сорбционных свойств твердых веществ и материалов наибольшее применение нашли методы малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (МРР) и нейтронов (МРН). Эти методы являются сходными по теоретическому обоснованию и обработке экспериментальных данных [1].

Методы малоуглового рассеяния позволяют исследовать вещества самой разнообразной структуры, содержащие неоднородности размерами в диапазоне (1–10³) нм [168–169]. Чем больше размер рассеивающего объекта, тем в меньшем угловом интервале сосредоточено рассеянное излучение (номинальное разрешение d , отвечающее переносу момента s , определяется соотношением $d = 2\pi/s$). Следовательно, рассеяние на малые углы (меньше нескольких градусов) позволяет получить структурную информацию о «крупномасштабных» (по отношению к длине волны излучения λ) рассеивающих объектах с разрешением до (1–2) нм [170]. Применение методов позволяет определять такие параметры исследуемых пористых веществ и материалов, как средний размер частиц, их массу, анизометрию, распределение по размерам, удельную поверхность [170–172].

Малоугловое рассеяние активно используется при изучении структуры разнообразных слабоупорядоченных наноструктурных объектов: полимеры, сплавы, пористые и композитные материалы, природные объекты, наночастицы, растворы коллоидных частиц и биологических макромолекул [173–179]. Данный метод наиболее эффективен в сочетании с другими методами исследования структуры, например, ЯМР, электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия [170].

МРР и МРН являются экспрессными методами измерений. К преимуществам метода МРР можно также отнести большой верхний предел применимости по сравнению с адсорбционно-структурными методами и расширенная нижняя граница применимости по сравнению с микроскопическими методами. Кроме того, следует подчеркнуть применимость метода МРР для анализа закрытой пористости, которая является недоступной для молекул адсорбтива и пикнометрических веществ. Данный метод является одинаково чувствительным как к проводникам, так и к изоляционным материалам, не нарушает структуру образцов. Он позволяет получать информацию о структуре пористых веществ и материалов в условиях действия больших температур и давлений, оценивать не только размеры, но и форму частиц. Метод МРН является чувствительным к плотности атомных ядер. Его преимуществом является возможность определения размеров малых частиц (пор) без проведения процедур дегазации или обезвоживания образца. Он является особенно эффективным при анализе пор в интервале от 2 до 100 нм [1].

Недостатками методов МРР и МРН являются высокая стоимость оборудования, вредные условия работы обслуживающего персонала, а также необходимость одновременного использования нескольких методов построения модели. Погрешность измерений сорбционных свойств методом МРН составляет (10-20) %.

1.1.12 Пикнометрические методы

Данную группу методов исследования пористой структуры твердых веществ и материалов, основанную на измерении плотности анализируемых образцов, в зависимости от вида используемых пикнометрических веществ разделяют на жидкостную и газовую пикнометрию. Помимо определения плотности, методы пикнометрии позволяют рассчитать другие параметры пористой структуры, такие как общая, эффективная и недоступная пористость, удельный суммарный объем пор, удельный эффективный объем пор, удельный объем недоступных пор [1]. Кроме того, путем использования набора пикнометрических веществ, отличающихся размером молекул (метод молекулярных зондов), можно из общего набора пор выделить его составляющие, получив распределение микропор по размерам [180–182] или оценку формы входов в поры [183]. Для горных пород, пористость - свойство горных пород, определяемое наличием в ней пустот - пор, трещин и каверн, определяет способность породы вмещать флюиды (нефть, газ, воду). Значение коэффициента пористости зависит от размера и формы минеральных зёрен горной породы, степени их отсортированности и уплотнения, а также от минерального состава цемента и типа цементации.

При использовании жидкостной пикнометрии проводят объемное или весовое определение количества жидкости, которая заполняет поры твердого тела или вытесняется им при погружении в жидкость. Методы жидкостной пикнометрии характеризуются простотой инструментального оформления, высокой точностью и воспроизводимостью результатов, возможностью работать с веществами разной летучести, малым расходом пикнометрической жидкости от 0,5 до 100 см³ [184, 185].

Метод газовой пикнометрии основан на определении объема твердого тела по объему газа, вытесняемому исследуемым образцом из предварительно градуированной измерительной камеры. В качестве пикнометрического вещества чаще всего используют гелий, максимально приближенный по свойствам к идеальному газу и имеющий пренебрежимо малую адсорбируемость [186, 187]. Кроме того, в газовой пикнометрии применяют водород, кислород, азот, оксид и диоксид углерода, гексафторид серы, непредельные углеводороды [1]. При проведении измерений выполняют следующие операции: вакуумирование измерительной установки и образца, термостатирование бюретки и образца, подача газа в бюретку, измерение давления газа в бюретке, подача части газа в камеру с образцом, измерение давления газа в объеме с образцом [188]. Достоинствами метода является простота, высокая точность и возможность проведения параллельных измерений одной и той же пробы.

Методы пикнометрии широко используют для анализа различных веществ и материалов: огнеупоры [189], металлические порошки [190], уголь [191, 192], древесина [193] и т.д.

1.1.13 Эталонная порометрия

Метод основан на установлении зависимости равновесного объемного насыщения испытуемого образца измерительной жидкостью от ее объемного содержания в эталонном образце, который находится с исследуемым образцом в одной замкнутой системе [194]. По известной для эталона функции распределения объема измерительной жидкости по потенциалу массообмена находят аналогичную функцию или ее производные (изотерма сорбции и кривая распределения объема пор по эквивалентному радиусу) для анализируемого образца. При проведении измерений испытуемый образец приводят в непосредственный контакт с эталоном или размещают раздельно от него в замкнутом герметичном объеме. Для изменения количества жидкости используют испарение, пропитку, переконденсацию или капиллярный отсос.

Метод имеет широкий диапазон применимости по радиусу пор от 2 до 10^6 нм. Преимуществом эталонной порометрии являются также возможность проведения повторных анализов одного и того же образца. Данный метод по сравнению с ртутной порометрией более пригоден для измерений характеристик пористости малопрочных, легкодеформируемых, тканевых, волокнистых материалов, структур с амальгамируемой поверхностью [195–198]. К недостаткам метода эталонной порометрии относятся его низкая оперативность, связанная с многократными операциями разборки и сборки комплектов, взвешивания образцов. Помимо этого, требуется проведение градуировки эталона независимыми методами (ртутно-порометрические или адсорбционно-структурные методы), что ведет к увеличению неопределенности получаемых результатов.

1.2 Метрологическое обеспечение измерений характеристик пористости

1.2.1 Анализ парка отечественных средств измерений характеристик пористости

В Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений Российской Федерации с 1974 были внесены 41 тип средств измерений характеристик пористости и проницаемости твердых веществ и материалов. Из них 10 типов являются приборами отечественного производства, остальные 31 – выпускаются иностранными фирмами.

Большинство внесенных средств измерений являются универсальными и подходят для анализа различных дисперсных и пористых веществ и материалов (23 типа). Особую группу представляют анализаторы, используемые для определения пористости и газопроницаемости горных пород (14 типов). В реестр внесены также средства измерений, используемые для определения характеристик пористости формовочных смесей (2 типа), плоских мембран (1 тип), порошкообразных материалов (1 тип). На рисунке 1.2 представлено распределение утвержденных типов средств измерений характеристик пористости в зависимости от используемого метода измерений.

В таблице 1.1 приведены характеристики точности утвержденных типов средств измерений. Точность средств измерений находится на уровне от 2,5 до 40 % отн.

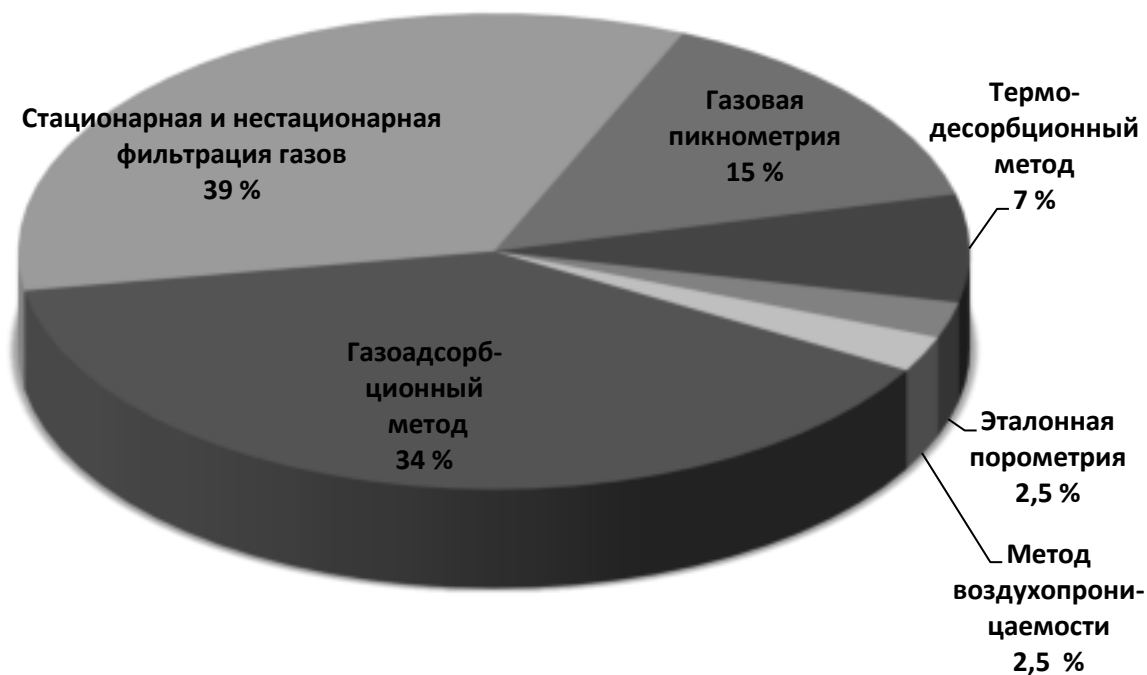


Рисунок 1.2 – Распределение утвержденных типов средств измерений характеристик пористости в зависимости от метода измерений

Таблица 1.1 – Характеристики точности утвержденных типов средств измерений

Характеристика	Диапазон измерений	Относительная погрешность, $\pm\delta$, %
Удельная поверхность	$(0,001 - 4000,0) \text{ м}^2/\text{г}$	2,5 – 40
Диаметр пор	$(0,35 - 100) \text{ нм}$	5 – 20
Удельный объем пор	$(2 \cdot 10^{-4} - 3) \text{ см}^3/\text{г}$	5 – 20
Открытая пористость	$(0 - 60) \%$	5 – 6
Коэффициент газопроницаемости	$(0,05 - 5000) \cdot 10^{-3} \text{ мкм}^2$ (мДарси)	5 – 30

По ориентировочным оценкам парк средств измерений характеристик пористости в России составляет (300-500) шт. [199]. В связи с этим возникает необходимость централизованного метрологического обеспечения данных средств измерений, включающего создание государственного первичного эталона единиц характеристик пористости, внедрение государственной поверочной схемы, а также разработку высокоточных стандартных образцов.

1.2.2 Анализ номенклатуры отечественных стандартных образцов характеристик пористости

Номенклатура отечественных стандартных образцов (далее – СО) сорбционных свойств является очень ограниченной. Она представлена СО, предназначенными для применения в нефтехимической промышленности, геологии (ГСО 8784-2006, ГСО 8956-2008, ГСО 10913-2017/ГСО 10915-2017), металлургии и производстве строительных материалов (ГСО 7754-2000, ГСО 7755-2000, ГСО 9943-2011), химической промышленности (ГСО 7912-2001). Отечественный опыт разработки СО сорбционных свойств описан в работах [200–204].

Среди выпускаемых СО можно выделить СО, материалом которых являются дисперсные вещества: оксид алюминия Al_2O_3 (ГСО 7912-2001), порошок иридия (ГСО 9943-2011), обогащенные железистые кварциты (ГСО 7754-2000, ГСО 7755-2000), аттестованные по площади удельной поверхности. Недостатками данных СО является

низкая точность установления аттестованного значения, неоднородность и гигроскопичность. Ко второй группе относятся СО-имитаторы, в которых характеристики открытой пористости или газопроницаемости имитируются благодаря особой конструкции СО. К недостаткам СО-имитаторов можно отнести сложную, в ряде случаев, дорогостоящую технологию изготовления, а к преимуществам – высокую временную стабильность и удобство в эксплуатации. Метрологические характеристики СО утвержденных типов представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Номенклатура утвержденных типов стандартных образцов с аттестованными значениями характеристик пористости

№ п/п	Наименование	Аттестуемая характеристика	Интервал аттестованных значений	Границы погрешности аттестованных значений СО
1.	ГСО 7754-2000 внешней удельной поверхности частиц железистых кварцитов (СОУП-1)	Внешняя удельная поверхность	(170-210) м ² /кг	± 4 м ² /кг
2.	ГСО 7755-2000 внешней удельной поверхности частиц железистых кварцитов (СОУП-2)	Внешняя удельная поверхность	(220-270) м ² /кг	± 5 м ² /кг
3.	ГСО 7912-2001 удельной поверхности дисперсного пористого материала	Удельная поверхность	(1-200) м ² /г	±2 % отн.
4.	ГСО 8784-2006 пористости и плотности песчаных и кальцитовых горных пород, пересеченных скважиной (комплект № 1 ГУП ЦМИ «Урал-Гео»)	Коэффициент пористости	(0,8 – 35,2) %	± (0,03 – 0,1) % абс.
5.	ГСО 8956-2008 открытой пористости и газопроницаемости горных пород	Коэффициент открытой пористости	(0,05 – 40) %	± 2 % отн.
		Коэффициент абсолютной газопроницаемости	(0,1 – 5000)×10 ⁻³ мкм ² (мД)	± 2 % отн.
6.	ГСО 9943-2011 удельной поверхности наноструктурированного порошка иридия (Ir СО УНИИМ)	Удельная площадь поверхности	(2,5 – 4,0) м ² /г	± 0,25 м ² /г
7.	ГСО 10913-2017/ГСО 10915-2017 открытой пористости и газопроницаемости горных пород (набор ОПГП СО ГЕОЛОГИКА)	Коэффициент газопроницаемости	(37,4 – 75,4) ·10 ⁻³ мкм ² (мД)	± 3 % отн.
			(174 – 187) ·10 ⁻³ мкм ² (мД)	
			(1705 – 1942) ·10 ⁻³ мкм ² (мД)	

№ п/п	Наименование	Аттестуемая характеристика	Интервал аттестованных значений	Границы погрешности аттестованных значений СО
		Коэффициент открытой пористости	(20,2-20,9) %	± 1 % отн.
			(19,5-19,9) %	± 2 % отн.
			(22,8-23,4) %	± 1 % отн.

Имеющиеся типы СО не позволяют полностью решить задачу метрологического обеспечения средств и методик измерений характеристик пористости. В частности, они не охватывают весь перечень характеристик пористости, например, удельный объем и размер пор; возможные матрицы, например, катализаторы, сорбенты, фильтрующие материалы, лекарственные средства. Область их применения ограничена метрологическим обеспечением средств измерений, реализующих методы фильтрации, ядерные методы исследования, газовую пикнометрию. Один комплект ГСО 8956-2008, имеющий аттестованные значения открытой пористости (0,05-40) % и коэффициента газопроницаемости $(0,1-5000) \cdot 10^{-3}$ мкм², производства зарубежной фирмы Coretest System Inc, метрологические характеристики которых определены методом межлабораторного эксперимента, что в итоге привело к тому, что на практике создался «замкнутый круг»: сначала поверяются средства измерений с помощью данных СО, а затем эти же приборы участвуют в продлении сроков годности тех же СО и так далее. Для широкого круга сорбционных характеристик в 2010 г. использовались дорогостоящие стандартные образцы зарубежного производства: NIST (США), BAM (Германия), охарактеризованные также путем межлабораторного эксперимента. В системе метрологического обеспечения СИ пористости и проницаемости на 2010 г. отсутствовала достаточная номенклатура стабильных и прослеживаемых опорных значений, что приводило к неконтролируемому смещению аттестованных значений СО, и, соответственно, к невыполнению основного свойства – прослеживаемости результатов измерений до единиц системы SI.

1.2.3 Анализ номенклатуры зарубежных стандартных образцов характеристик пористости

В силу ограниченного перечня отечественных СО, рассмотренного в предыдущем разделе, метрологическое обеспечение современных средств измерений характеристик пористости в России базируется, главным образом, на широкой номенклатуре дорогостоящих зарубежных СО. Основными производителями СО являются Федеральный институт исследований и испытаний материалов Германии (BAM – Federal Institute for Materials Research and Testing), Национальный институт стандартов и технологий США (NIST – The National Institute of Standards and Technology). СО характеристик пористости выпускают также национальные метрологические институтами Китая (NIM – National Institute of Metrology) и Японии (NMIJ – National Metrology Institute of Japan) [41].

В таблице 1.3 представлена краткая характеристика зарубежных СО характеристик пористости. Большинство СО представляют собой порошкообразные инертные материалы, такие как оксиды алюминия, титана, кремния, углерод и т.д. Установление аттестованных значений СО проведено на основе межлабораторного эксперимента. Измерения выполнены либо газоадсорбционным методом с использованием азота или аргона с обработкой данных по теории БЭТ [5, 205], либо методом ртутной порометрии [206]. Аттестованные значения удельной площади поверхности в СО находятся в диапазоне от 0,104 до 1396 м²/г, удельного объема пор – от 0,09952 до 0,9244 см³/г, диаметра пор – от 4,38 до 27600 нм. Относительная расширенная неопределенность аттестованных значений характеристик пористости в СО составляет от 0,4 до 22 %.

Таблица 1.3 – Краткая характеристика зарубежных стандартных образцов характеристик пористости

№	Номер СО	Производитель	Материал СО	Метод измерений	Метрологические характеристики
1.	SRM 114q	NIST (США)	Цемент-портланд	Метод по проницаемости	Удельная поверхность (0,2183 ± 0,0160) м ² /г
				Вакуумный турбидиметр	Удельная поверхность (0,3818 ± 0,0078) м ² /г
2.	SRM 1898	NIST (США)	Наноструктурированный диоксид титана	Газоадсорбционный (N ₂)	Удельная поверхность (55,55 ± 0,70) м ² /г (многоточечный анализ) (53,85 ± 0,78) м ² /г (одноточечный анализ)
3.	SRM 1900	NIST (США)	Нитрид кремния (порошок)	Газоадсорбционный (N ₂)	Удельная поверхность (2,85 ± 0,09) м ² /г (многоточечный анализ) (2,79 ± 0,07) м ² /г (одноточечный анализ)
4.	SRM 1917/ CRM BAM- P127	NIST (США), BAM (Германия)	Оксид алюминия	Ртутная порометрия	Удельная поверхность (69,4 ± 1,5) м ² /г Удельный объем пор при 100 МПа (0,6254 ± 0,0025) см ³ /г Удельный объем пор при 195 МПа (0,6371 ± 0,0026) см ³ /г Удельный объем пор при 395 МПа (0,6386 ± 0,0039) см ³ /г Средний диаметр пор (24,2 ± 0,2) нм Наиболее часто встречающийся диаметр пор (23,9 ± 0,5) нм
5.	SRM 2206	NIST (США)	Пористое стекло (диаметр пор 300 нм)	Газоадсорбционный (N ₂)	Удельная поверхность (10,99 ± 0,68) м ² /г (многоточечный анализ) (10,73 ± 0,68) м ² /г (одноточечный анализ)
6.	SRM 2207	NIST (США)	Пористое стекло (диаметр пор 18 нм)	Газоадсорбционный (N ₂)	Удельная поверхность (177,8 ± 1,3) м ² /г (многоточечный анализ) (174,2 ± 1,3) м ² /г (одноточечный анализ)
7.	BCR-169	IRMM (Бельгия)	α-оксид алюминия	Газоадсорбционный (N ₂)	Удельная поверхность (0,104 ± 0,012) м ² /г

№	Номер СО	Производитель	Материал СО	Метод измерений	Метрологические характеристики
8.	BCR-170	IRMM (Бельгия)	α -оксид алюминия	Газоадсорбционный (N ₂)	Удельная поверхность (1,05 ± 0,05) м ² /г
9.	BCR-171	IRMM (Бельгия)	оксид алюминия	Газоадсорбционный (N ₂)	Удельная поверхность (2,95 ± 0,13) м ² /г
10.	BCR-172	IRMM (Бельгия)	Кварц (порошок)	Газоадсорбционный (N ₂)	Удельная поверхность (2,56 ± 0,10) м ² /г
11.	BCR-173	IRMM (Бельгия)	Диоксид титана	Газоадсорбционный (N ₂)	Удельная поверхность (8,23 ± 0,21) м ² /г
12.	BCR-175	IRMM (Бельгия)	Вольфрам	Газоадсорбционный (N ₂)	Удельная поверхность (0,18 ± 0,04) м ² /г
13.	BCR-704	IRMM (Бельгия)	Цеолит (фюзит)	Газоадсорбционный (Ar)	Удельный объем пор (0,205 ± 0,006) см ³ /г Средняя ширина микропор (0,668 ± 0,019) нм
14.	BCR-705	IRMM (Бельгия)	Цеолит А	Газоадсорбционный (Ar)	Удельный объем пор (0,181 ± 0,006) см ³ /г Средняя ширина микропор (0,592 ± 0,020) нм
15.	ВАМ-PM-101	ВАМ (Германия)	Оксид кремния	Газоадсорбционный (Kr)	Удельная поверхность (0,177 ± 0,004) м ² /г
16.	ВАМ-PM-102	ВАМ (Германия)	Оксид алюминия	Газоадсорбционный (N ₂)	Удельная поверхность (5,41 ± 0,04) м ² /г
17.	ВАМ-P105	ВАМ (Германия)	Нанопористое стекло	Газоадсорбционный (N ₂)	Удельная поверхность (197,0 ± 4,0) м ² /г Удельный объем пор (0,2327 ± 0,0025) см ³ /г Гидравлический диаметр пор (4,73 ± 0,10) нм Наиболее часто встречающийся диаметр пор (4,38 ± 0,14) нм (ветвь десорбции)

№	Номер СО	Производитель	Материал СО	Метод измерений	Метрологические характеристики
					(5,80 ± 0,27) нм (ветвь адсорбции)
18.	ВАМ-Р106	ВАМ (Германия)	Наноструктурированный диоксид титана	Газоадсорбционный (N ₂)	Удельная поверхность (96,6 ± 1,7) м ² /г Удельный объем пор (0,2341 ± 0,0024) см ³ /г Гидравлический диаметр пор (9,69 ± 0,16) нм Наиболее часто встречающийся диаметр пор (8,2 ± 1,0) нм (ветвь десорбции) (11,5 ± 0,9) нм (ветвь адсорбции)
19.	ERM-FD 107	ВАМ (Германия)	Цеолит (фюзит)	Газоадсорбционный (N ₂)	Удельная поверхность по Ленгмюру (610,6 ± 13,8) м ² /г Объем микропор (0,217 ± 0,002) см ³ /г Медиана ширины микропор (0,86 ± 0,02) нм
20.	ВАМ-Р108	ВАМ (Германия)	Нанопористый углерод	Газоадсорбционный (N ₂)	Удельная поверхность (550 ± 5) м ² /г
21.	ВАМ-Р109	ВАМ (Германия)	Нанопористый углерод	Газоадсорбционный (N ₂)	Удельная поверхность (1396 ± 24) м ² /г
22.	ВАМ-Р110	ВАМ (Германия)	Диоксид титана	Газоадсорбционный (N ₂)	Удельная поверхность (107,8 ± 1,6) м ² /г
23.	ERM-FD120	ВАМ (Германия)	α-оксид алюминия	Ртутная порометрия	Объем пор при 100 МПа (545,0 ± 12,2) мм ³ /г Объем пор при 195 МПа (546,7 ± 12,7) мм ³ /г Объем пор при 200 МПа (546,8 ± 12,7) мм ³ /г Объем пор при 395 МПа (548,1 ± 13,1) мм ³ /г Средняя ширина пор (228,0 ± 5,9) нм Наиболее часто встречающаяся ширина пор

№	Номер СО	Производитель	Материал СО	Метод измерений	Метрологические характеристики
					(232,2 ± 8,8) нм
24.	ERM-FD121	ВАМ (Германия)	Пористое стекло	Ртутная порометрия	Объем пор при 100 МПа (425 ± 47,1) мм ³ /г Объем пор при 195 МПа (621,9 ± 12,9) мм ³ /г Объем пор при 200 МПа (621,9 ± 12,9) мм ³ /г Объем пор при 395 МПа (624,6 ± 13,4) мм ³ /г Средняя ширина пор (15,1 ± 0,2) нм Наиболее часто встречающаяся ширина пор (15,3 ± 0,2) нм
25.	ERM-FD122	ВАМ (Германия)	Пористое стекло	Ртутная порометрия	Объем пор при 100 МПа (919,7 ± 16,8) мм ³ /г Объем пор при 195 МПа (922,5 ± 17,5) мм ³ /г Объем пор при 200 МПа (922,6 ± 17,5) мм ³ /г Объем пор при 395 МПа (924,4 ± 17,2) мм ³ /г Средняя ширина пор (139,0 ± 3,7) нм Наиболее часто встречающаяся ширина пор (140,2 ± 3,9) нм
26.	ERM-FD123	ВАМ (Германия)	Керамические трубки из α-оксида алюминия	Ртутная порометрия	Удельный объем пор (99,52 ± 3,44) мм ³ /г Диаметр пор (3,0520 ± 0,1533) мкм
27.	ВАМ-P124	ВАМ (Германия)	Плоские мембраны из α-оксида алюминия	Ртутная порометрия	Удельный объем пор (158,1 ± 0,6) мм ³ /г Диаметр пор (3,074 ± 0,15) мкм

№	Номер СО	Производитель	Материал СО	Метод измерений	Метрологические характеристики
28.	ВАМ-Р125	ВАМ (Германия)	Плоские мембраны из α -оксида алюминия	Ртутная порометрия	Удельный объем пор $(207,9 \pm 10,1)$ мм ³ /г Диаметр пор $(5,797 \pm 0,215)$ мкм
29.	ВАМ-Р126	ВАМ (Германия)	Плоские мембраны из α -оксида алюминия	Ртутная порометрия	Удельный объем пор $(110,9 \pm 8,5)$ мм ³ /г Диаметр пор $(1,746 \pm 0,085)$ мкм
30.	ВАМ-Р128	ВАМ (Германия)	Оксид алюминия	Ртутная порометрия	Удельный объем пор (220 ± 6) мм ³ /г Средний диаметр пор $(27,6 \pm 1,0)$ мкм
31.	GBW13903	NIM (Китай)	Углерод	Газоадсорб-ционный (N ₂)	Удельная поверхность $(104,6 \pm 2,2)$ м ² /г
32.	GBW13904	NIM (Китай)	Углерод	Газоадсорб-ционный (N ₂)	Удельная поверхность $(29,9 \pm 0,7)$ м ² /г
33.	GBW13905	NIM (Китай)	Углерод	Газоадсорб-ционный (N ₂)	Удельная поверхность $(8,96 \pm 0,30)$ м ² /г
34.	GBW13909	NIM (Китай)	Оксид углерода	Газоадсорб-ционный (N ₂)	Удельная поверхность (511 ± 15) м ² /г Удельный объем пор $(0,806 \pm 0,021)$ см ³ /г Средний диаметр пор $(6,31 \pm 0,10)$ нм Средний диаметр пор $(5,37 \pm 0,08)$ нм
35.	GBW13910	NIM (Китай)	Оксид углерода	Газоадсорб-ционный (N ₂)	Удельная поверхность $(237,2 \pm 5,1)$ м ² /г Удельный объем пор $(0,842 \pm 0,017)$ см ³ /г Средний диаметр пор $(14,21 \pm 0,09)$ нм Средний диаметр пор $(9,43 \pm 0,11)$ нм
36.	GBW13911	NIM (Китай)	Оксид алюминия	Газоадсорб-ционный (N ₂)	Удельная поверхность $(59,3 \pm 2,3)$ м ² /г Удельный объем пор

№	Номер СО	Производитель	Материал СО	Метод измерений	Метрологические характеристики
					(0,279 ± 0,009) см ³ /г Средний диаметр пор (18,84 ± 0,64) нм
37.	GBW13912	NIM (Китай)	Оксид алюминия	Газоадсорб-ционный (N ₂)	Удельная поверхность (144,8 ± 4,9) м ² /г Удельный объем пор (0,260 ± 0,012) см ³ /г Средний диаметр пор (7,19 ± 0,21) нм Средний диаметр пор (4,38 ± 0,07) нм
38.	GBW13913	NIM (Китай)	Оксид алюминия	Газоадсорб-ционный (N ₂)	Удельная поверхность (5,47 ± 0,22) м ² /г
39.	GBW(E)13036 5	NIM (Китай)		Газоадсорб-ционный (Kr)	Удельная поверхность (0,221 ± 0,013) м ² /г
40.	GBW(E)13036 6	NIM (Китай)		Газоадсорб-ционный (Ar)	Объем микропор (0,242 ± 0,008) см ³ /г Средняя ширина пор (0,668 ± 0,019) нм
41.	GBW13914	NIM (Китай)	Оксид алюминия	Ртутная порометрия	Удельный объем пор (0,413 ± 0,026) см ³ /г Средний диаметр пор (14,8 ± 1,2) нм
42.	NMIJ RM 5711-a	NMIJ (Япония)	Оксид титана	Газоадсорб-ционный (N ₂)	Удельная поверхность (10,5 ± 0,7) м ² /г
43.	NMIJ RM 5712-a	NMIJ (Япония)	Оксид титана	Газоадсорб-ционный (N ₂)	Удельная поверхность (56,6 ± 1,4) м ² /г
44.	NMIJ RM 5712-a	NMIJ (Япония)	Оксид титана	Газоадсорб-ционный (N ₂)	Удельная поверхность (75,8 ± 2,3) м ² /г

1.2.4 Анализ эталонных установок для измерений характеристик пористости твердых веществ и материалов, находящихся в зарубежных национальных метрологических институтах

Ведущим институтом по изучению характеристик пористости твердых веществ и материалов является NIST (США). Институт имеет оборудование для реализации газоадсорбционного анализа [207], а также метод ртутной порометрии [208]. Однако в последнее время акцент смещается на применение альтернативных методов измерений пористости. На базе института проводятся исследования с использованием измерительных установок, реализующих такие методы, как рентгеновская компьютерная томография [209], лазерная дифракция, рентгеновская седиментация, динамический анализ изображений [210], рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние [211, 212], сканирующая электронная микроскопия [213].

Большое внимание вопросам метрологического обеспечения измерений сорбционных свойств твердых веществ и материалов уделяется в ВАМ (Германия). Специалистами ВАМ опубликованы результаты исследований, полученные с использованием адсорбционных анализаторов [214, 215], ртутной порометрии и гелиевой пикнометрии [215]. Институт также имеет измерительные установки для реализации метода рентгеновского рассеяния [216], двумерной и трехмерной рентгеновской рефракционной топографии [217, 218]. Для повышения надежности получаемых результатов измерения характеристик пористости твердых тел выполняют с привлечением нескольких методов, например, ртутной порометрии и рентгеновского рассеяния [219].

Газоадсорбционные установки для измерений характеристик пористости твердых веществ и материалов имеются также в следующих национальных метрологических институтах (НМИ): INMETRO (Бразилия), NIM (Китай), NMIJ (Япония), NMI (Австралия). Характеристики установок представлены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Характеристики газоадсорбционных установок зарубежных национальных метрологических институтов (НМИ)

НМИ	Измерительная установка (производитель)	Характеристики установки
ВАМ, Германия	ASAP 2020 (Micromeritics, США)	Диапазоны измерений удельной поверхности от 0,001 до 4000 м ² /г; диаметра пор от 2 до 100 нм; удельного объема пор от 2·10 ⁻⁴ до 2 см ³ /г
INMETRO, Бразилия	Autosorb-1 (Quantachrome Instruments, США)	Диапазоны измерений удельной поверхности от 0,01 м ² /г (N ₂), от 0,0005 м ² /г (Kr); диаметра пор (N ₂) от 0,35 до 400 нм; минимальный определяемый удельный объем пор 0,0001 см ³ /г
NIM, Китай	Autosorb-1-MP (Quantachrome Instruments, США)	Диапазоны измерений удельной поверхности от 0,01 м ² /г (N ₂), от 0,0005 м ² /г (Kr); диаметра пор (N ₂) от 0,35 до 400 нм; минимальный определяемый удельный объем пор 0,0001 см ³ /г
NMIJ, Япония	BELSORP-mini II (Microtrac Inc., США)	Диапазоны измерений удельной поверхности от 0,01 м ² /г (N ₂); диаметра пор от 0,35 до 200 нм
NMI, Австралия	Autosorb iQ 2 (Quantachrome Instruments, США)	Диапазоны измерений удельной поверхности от 0,01 до 2000 м ² /г (N ₂), от 0,0005 до 10 м ² /г (Kr); диаметра пор от 0,35 до 400 нм; удельного объема пор от 5·10 ⁻⁸ до 10 см ³ /г

1.3 Оценивание неопределенности измерений характеристик пористости твердых веществ и материалов

1.3.1 Оценивание неопределенности измерений характеристик пористости методом ртутной порометрии

Неопределенность измерений характеристик пористости методом ртутной порометрии связана с неопределенностью установления поверхностного натяжения ртути. В зависимости от химической чистоты ртути значение поверхностного натяжения может варьироваться в диапазоне от 466 до 485 мН/м [220]. Величина поверхностного натяжения ртути также варьируется в зависимости от природы исследуемого твердого тела [221]. Если считать, что истинное значение равно 485 мН/м, относительная ошибка определения диаметра пор по уравнению (1), связанная с неточным знанием γ , может достигать 4 % [25].

Другим источником, вносящим вклад в неопределенность результатов измерений характеристик пористости методом ртутной порометрии, является неопределенность установления значения краевого угла смачивания. Так как данный параметр зависит как от природы поверхности пористого тела, так и от того, вдавливаются ртуть в поры или освобождается их [17]. На практике при отсутствии дополнительной информации рекомендуется использовать значение краевого угла, равное 130° . Однако, как показывают результаты, приведенные в работах [34, 35, 222–224], в зависимости от исследуемых материалов величина краевого угла находится в интервале от 130° до 150° . При этом, исходя из анализа уравнения (1), ошибка в определении угла $\Delta\phi = \pm 10^\circ$ в окрестности $\phi = 130^\circ$ дает погрешность в измерении диаметра пор 20 %.

При измерениях методом ртутной порометрии проводят построение зависимости объема ртути, внедряемого в поровое пространство, от приложенного давления. Следовательно, неопределенность измерений характеристик пористости определяется также неопределенностями измерений вышеуказанных параметров. Для измерения давления ртутные порометры оснащают несколькими высокоточными датчиками давления с разными перекрывающимися диапазонами измерения и неопределенностями измерений. В связи с этим неопределенность измерения давления скачкообразно изменяется при переносе образца из камеры низкого давления в камеру высокого давления.

Величина объема определяется по высоте столба ртути в капилляре пенетрометра, которая, в свою очередь, рассчитывается на основе измерений емкостного электрического сопротивления капилляра пенетрометра. С ростом объема ртути неопределенность его измерения монотонно убывает. Объем внедряемой в образец ртути экспериментатор не может контролировать, однако неопределенность от измерения объема может быть снижена за счет помещения в ампулу пенетрометра некоторого буферного материала с характерными размерами и объемами поровых каналов, большими, чем в изучаемом образце. Наименьшая неопределенность измерения объема наблюдается в случае, когда ртуть занимает от 25 % до 90 % от максимального объема измерительного капилляра.

Правильность установления характеристик пористости методом ртутной порометрии в значительной степени зависит от целесообразности применяемой для расчета модели пористого тела. Первые предложенные для расчета модели разбивали пустотное пространство на поры и горла, действуя в рамках концепции «полых частиц». В этом случае задача измерения размеров пор сводилась к измерению размеров частиц, разделенных в пространстве горлами [225]. Однако, в работе [25] на примере результатов рентгеновской микротомографии образцов пород коллекторов показано, что пустотное пространство даже крупнозернистых песчаников представляет собой достаточно сложный трехмерный объект, мало напоминающий простые одномерные и двумерные модели.

На неопределенность результата измерений влияет также неоднозначность интерпретации гистерезиса, заключающегося в несовпадении кривых вдавливания-освобождения ртути, так как он зависит не только от пористости, но и от величины приложенного давления, степени шероховатости поверхности [226–228]. Кроме того, в большинстве твердых тел поры связаны друг с другом, в связи с этим трактовка данных

ртутной порометрии усложняется из-за явления блокирования пор, тем самым повышая неопределенность результатов измерений.

Неопределенность результатов измерений пористости методом ртутной порометрии зависит также от методик пробоподготовки исследуемых образцов [25], их размеров [229] и формы [230]. Например, использование неверных параметров сушки образцов глин перед измерениями может привести к их дегидратации в составе минерального скелета и возникновению некой новой части пустотного пространства, которая отобразится на результатах измерений характеристик пористости [25].

Для повышения точности измерений следует вводить поправки на аппаратную часть и свойства образца. В частности, при достижении некоторого высокого давления процесс внедрения ртути в образец начинает сопровождаться различными побочными явлениями, такими как сжимаемость минерального скелета образца, сжимаемость материала, из которого изготовлен пенетрометр, а также сжимаемость масла, окружающего пенетрометр. Последнее явление вызывает нагревание ртути, за которым следует нагревание ртути в пенетрометре, ее тепловое расширение и увеличение ее давления. Резкое снижение давления приводит к обратному эффекту. Данный эффект теплового расширения при обработке экспериментальных данных может быть учтен за счет использования справочных формул, содержащих осредненные результаты холостых экспериментов на большом количестве пустых пенетрометров в широком диапазоне скоростей повышения и снижения давления. К другим способам получения поправки на аппаратную часть является проведение либо холостых экспериментов с пустым пенетрометром, либо экспериментов с пенетрометром, в который помещен сплошной (непористый) тестовый образец той же самой массы и из того же самого материала, что и изучаемый образец [231–233].

1.3.2 Оценивание неопределенности измерений характеристик пористости газоадсорбционным методом

Количество публикаций, посвященных описанию и расчету неопределенности результатов измерений сорбционных свойств твердых веществ и материалов газоадсорбционным методом, достаточно ограничено. В работе [234] на основании анализа результатов измерений, полученных 30 различными лабораториями, были выявлены следующие источники неопределенности при определении удельной поверхности газоадсорбционным методом:

- несовершенство контроля условий дегазации образцов (длительности, температуры, конечного давления);
- колебания температуры образца в процессе измерения адсорбции;
- недостаточная стабильность величины давления насыщенных паров адсорбата;
- наличие примесей в азоте;
- наличие течи в аппаратуре;
- вариации при обработке измерительной информации (различные способы проведения прямой через экспериментальные точки).

В более поздних работах [235–242], опубликованных А. Бадаляном и Ф. Пендлтоном, представлен более подробный анализ различных факторов, влияющих на точность результатов измерений газоадсорбционным методом. В [235, 236] показано, что наибольшее влияние на результат измерений удельной поверхности методом БЭТ оказывает стабильность поддержания постоянного уровня жидкого азота. Так, колебания уровня жидкого азота в пределах ± 1 мм приводило к изменению равновесного давления от $-0,42$ % до $+0,52$ % и, соответственно, объема адсорбированного газообразного азота от $-8,53$ % до $+5,94$ % по сравнению с результатами, полученными при точном поддержании заданного уровня (в пределах $\pm 0,2$ мм). Другими управляемыми факторами, оказывающими значительное влияние на точность, являются соблюдение условий подготовки образца и неопределенность определения его массы.

Влияние градиента температуры держателя образца на неопределенность измерения величины удельной площади поверхности методом БЭТ было рассмотрено в [237] на

примере держателя из нержавеющей стали. Для учета данного влияния было предложено использовать при расчетах одномерную модель теплового потока.

В работе [239] было проведено сравнение результатов измерений объема пор и их неопределенностей для двух образцов активированного угля, полученных с использованием теории объемного заполнения микропор [46, 64] и α_s -метода [66, 67]. Для первого образца активированного угля (FM1-250), имеющего изотерму адсорбции азота I типа, результаты измерений объема микропор, полученные разными методами, сходились между собой с учетом оцененной относительной расширенной неопределенностью, равной 2,5 %. Для второго образца активированного угля (Picazine), имеющего изотерму адсорбции азота IV типа, было обнаружено статистически значимое различие между результатами измерений объема микропор, рассчитанными с использованием теории объемного заполнения микропор [46, 64] и α_s -метода [66, 67]. Последнее было связано с тем, что α_s -метод является менее чувствительным к присутствию мезопор и, следовательно, более надежным для определения объема микропор.

Детальный анализ неопределенностей в определении количеств адсорбированного азота на исследуемом образце и образце сравнения, требуемых для расчета объема микропор с использованием α_s -метода, был выполнен в работе [240]. Показано, что оценка неопределенности адсорбированных объемов в сочетании с нахождением средневзвешенного значения методом наименьших квадратов с дополнительным критерием линейности обеспечивает надежную и воспроизводимую стратегию для определения линейных диапазонов в α_s -плоскости, используемых для расчета объема пор и их неопределенности.

В работе [243] для исследований источников неопределенности результатов измерений, получаемых газоадсорбционным методом, были выбраны пять различных материалов: пористые координационные полимеры MIL-101(Cr) [244] и UiO-66 [245], микропористый цеолит Sigma-1 [246], α -оксид алюминия (СК-300), активированный уголь (Norit RB 2). В первую очередь была проведена оценка точности и воспроизводимости измеренных изотерм адсорбции на перечисленных выше материалах, являющихся основой для расчета характеристик пористости твердых веществ и материалов. Для оценки стандартной неопределенности адсорбированного количества азота в i -точке изотермы (моль·г⁻¹) учитывали неопределенности измерения начального и конечного давлений в ячейке, давления в системе подачи, объемов теплой и холодной частей установки, температуры в системе подачи, температуры жидкого азота, объема дозирования, массы образца. При этом при расчете стандартной неопределенности адсорбированного количества азота в каждой i -точке изотермы суммировали неопределенности измерений количества азота в газовой фазе, неопределенности измерений дозированного количества азота, а также неопределенность измерений адсорбированного количества азота, полученную для предыдущей ($i-1$) точки изотермы. Подробный анализ различных вкладов в стандартную неопределенность адсорбированного количества азота в каждой i -точке изотермы показал, что увеличение точности измерений адсорбированного количества газа может быть реализовано путем повышения точности используемого датчика давления, более точной калибровки объема коллектора, оптимизации соотношения объема коллектора и объема образца. Рассчитанные границы относительной погрешности определения удельной площади поверхности методом БЭТ и объема микропор при доверительной вероятности 95 % составили от 3,1 % до 20 % и от 1,1 % до 10 %, соответственно, в зависимости от исследуемого образца.

1.3.3 Оценивание неопределенности измерений характеристик пористости с использованием фильтрационной установки

В соответствии с [1] относительная расширенная неопределенность результатов измерений проницаемости пористых материалов с использованием фильтрационных установок для вязкого потока не превышает 10 %. На неопределенность результатов измерений характеристик пористости методами стационарной и нестационарной фильтрации

существенное влияние оказывают размеры и однородность исследуемых образцов. Согласно [247] отношение локальных скоростей к средней скорости фильтрации может меняться от 0,75 до 1,5. К другим влияющим факторам относят условия пробоподготовки (высушивание или предварительное заполнение пор для удаления жидкости) [248], перепад давления, определяющий число транспортирующих капилляров; температура опыта, влияющая на вязкость потока и характер режима течения [249]; стационарность режима потока. Большое воздействие на получаемый результат оказывает характер взаимодействия материала и жидкости (газа). В случае хорошей смачиваемости стенок капилляра (лиофильное взаимодействие) из-за образования на их поверхности малоподвижного пограничного слоя жидкости коэффициент проницаемости может уменьшаться в диапазоне от 5 % (при диаметре капилляра 5 мкм) до 400 % (при 0,1 мкм) [250]. Соответственно, гидравлический радиус канала, определяемый экспериментально, оказывается меньше геометрического на 20 нм. При исследовании лиофобных материалов, для которых характерно слабое взаимодействие на границе «твердое тело – жидкость», в значительной степени проявляется эффект скольжения, который приводит к выравниванию профиля скорости жидкости по сечению и эффективному увеличению радиуса капилляров также приблизительно на 20 нм.

Авторы статьи [251] разделяют возможные источники неопределенности результатов измерений проницаемости пористых материалов на четыре класса: 1) инструментальные (метрологические характеристики вискозиметра, манометра, мерного устройства и т.д.); 2) связанные с характеристиками исследуемого образца и особенностями его взаимодействия с потоком (краевые эффекты, захват воздуха, деформация образца, неоднородность); 3) обусловленные изменением внешних условий (температура, влажность); 4) человеческий фактор. Было установлено, что среди инструментальных источников наибольший вклад вносит неопределенность измерения давления. В [252] путем исследования влияния инструментальных факторов и условий окружающей среды с использованием закона распространения неопределенности и метода Монте-Карло было установлено, что наибольший вклад в суммарную неопределенность вносят неопределенность измерения давления и вязкости флюида. В работе [253] перечислены следующие факторы, влияющие на неопределенность результатов измерений проницаемости волокнистых композитных материалов: входные эффекты, скорость потока, уравнение скорости потока, градиент давления, вязкость жидкости, размер волокна.

Большой вклад в неопределенность измерений проницаемости методами фильтрации вносят также процедуры калибровки средств измерений. В работах [254–258] рассмотрены различные способы проведения калибровки с использованием эталонных пористых сред. Так, в [254] предложен метод калибровки одномерных экспериментальных установок потока с использованием эталонной среды из алюминия с двадцатью пятью небольшими выровненными отверстиями известных размеров. В [255] для калибровки установок радиального потока была создана эталонная среда в виде двух концентрических кольцевых щелей. Статья [258] посвящена сравнению результатов калибровки одномерной системы измерения проницаемости потока с использованием трех различных эталонных сред: алюминиевого блока с просверленными параллельными отверстиями, решетки трехмерных элементарных ячеек, созданных с использованием быстрого прототипирования, и углеродной ткани. Проведенный аналитический обзор показал, какие методы являются наиболее высокоточными и достоверными, которые могут быть положены в основу разработки государственного первичного эталона, а также показал, что в России практически отсутствует метрологическое обеспечение в области пористости и проницаемости твердых веществ, и основано в основном на зарубежных стандартных образцах, аттестованных методом межлабораторного эксперимента. Имеющаяся проблема в 2010 г. в области метрологического обеспечения единиц величин, характеризующих пористость и проницаемость твердых веществ, привела к необходимости проведения актуального исследования по ее совершенствованию.

1.4 Постановка задачи исследования

Проведенный анализ показал, что

- характеристики пористости и проницаемости пористых и дисперсных веществ и материалов, такие как удельная поверхность, удельный объем пор, размер пор, открытая пористость и коэффициент газопроницаемости, является востребованными измеряемыми величинами, поскольку определяют сорбционные свойства современных инновационных материалов (поглотительную способность адсорбентов, эффективность твердых катализаторов, характеристики фильтрующих материалов, удельную поверхность активных углей и т.д.);

- наиболее высокоточными методам измерений пористости и проницаемости являются газоадсорбционный метод, ртутная порометрия, метод гидростатического взвешивания, пикнометрический метод, а также метод стационарной фильтрации. Однако ни один из методов не может обеспечить высокоточных измерений всех характеристик - удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости для твердых веществ в широком диапазоне размеров пор, включающем все типы согласно классификации ИЮПАК (непористые, микропористые, мезопористые и макропористые), поэтому целесообразно комплексное применение методов;

- по состоянию на 2010 г. метрологическое обеспечение имеющегося парка средств измерений характеристик открытой пористости и проницаемости твердых веществ с относительной погрешностью (5-30) % основывалось, главным образом, на использовании ограниченной по матрицам номенклатуры зарубежных СО, которые были аттестованы методом межлабораторного эксперимента и не обладали свойством метрологической прослеживаемости. Другими словами, в 2010 г. в России централизованная, прослеживаемая к единицам SI система метрологического обеспечения измерений пористости и проницаемости твердых веществ отсутствовала.

Выявленные проблемы позволили сформулировать требования к системе метрологического обеспечения измерений пористости и проницаемости твердых веществ и материалов:

- система МО должна включать в себя государственный первичный эталон, позволяющий воспроизводить единицы всех характеристик пористости и проницаемости, а именно: удельную поверхность, удельный объем пор, размер пор, открытую пористость и коэффициент газопроницаемости - на основе уравнений измерений, опирающихся на строгие физические принципы и имеющих изученные и контролируемые влияющие факторы, что позволит выявить и реализовать пути повышения точности воспроизведения единиц величин, а затем оценить их неопределенность и сопоставить метрологические характеристики ГПЭ с лучшими зарубежными аналогами;

- система МО должна включать в себя средства передачи единиц величин, воспроизводимых ГПЭ, транспортабельные, обладающие стабильными характеристиками и обеспечивающими не менее, чем двукратный запас по точности перед средствами измерений (погрешность ГПЭ $\pm (0,5-3) \%$, рабочих эталонов 1-го разряда $\pm (1-6) \%$, рабочих эталонов 2 разряда $\pm (4-15) \%$), а также строго регламентированную систему передачи единиц величин, графически представленную в виде государственной поверочной схемы.

Были поставлены 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 (выполнено в главе 1).

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 средствами 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 (ГПЭ) участием в международных ключевых и пилотных сличениях и внести в международную базу данных МБМВ новые измерительные и калибровочные возможности.

Глава 2 Исследование метрологических характеристик Государственного первичного эталона единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ и материалов (ГЭТ 210)¹

2.1 Аппаратура ГЭТ 210

Первичный эталон разработан и исследован в период с 2012 г. по 2014 г. и включал одну эталонную установку на основе газоадсорбционного метода [271]. В течение 2015-2016 гг. проводилась разработка стандартных образцов утвержденных типов для реализации передачи единиц величин в соответствии с разработанной государственной поверочной схемой [272]. Совершенствование ГЭТ 210 проведено в период с 2017 г. по 2019 г. путем включения в состав дополнительно 4 эталонных установок, реализующих методы ртутной порометрии, гидростатического взвешивания, стационарной фильтрации и гелиевой пикнометрии. Выбор методов был выполнен на основе обзора литературы с целью обеспечения наивысшей точности измерений, аппаратура выбиралась наилучшая на основе рассмотрения технических и метрологических характеристик средств измерений, заявленных изготовителями и приведенных в федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений.

Первичный эталон состоит из комплекса эталонных установок (далее - ЭУ), эталонов сравнения, а также блоков измерения массы пробы, подготовки образцов, контроля условий окружающей среды и обработки измерительной информации, представленных в таблице 2.1.

Таблица 2.1 - Оборудование, входящее в состав ГЭТ 210

№	Наименование блоков, средств измерений, испытательного и вспомогательного оборудования
1	Эталонная установка, реализующая газоадсорбционный (объемный) метод для воспроизведения удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и размера пор твердых веществ и материалов
1.1	Анализатор газоадсорбционный ASAP 2020 MP со встроенной системой дегазации образцов (диапазон измерений давления от 0 до 126700 Па (от 0 до 950 мм рт. ст.), относительная погрешность измерений давления $\pm 0,1$ %; диапазон измерений температуры от 10 до 80 °С, абсолютная погрешность измерений температуры $\pm 0,02$ °С).
1.2	Термометр сопротивления платиновый вибропрочный эталонный ПТСВ-2К-1 (диапазон измерений от минус 10 до плюс 60 °С, абсолютная погрешность $\pm(0,002 - 0,003)$ °С) с двухканальным прецизионным измерителем температуры МИТ 2.05
1.3	Датчик давления мембранно-емкостной Баратрон 690A13TRA с блоком питания и индикации 670В (диапазон измерений от 100 до 133000 Па, относительная расширенная неопределенность при $k=2$ от 0,005 % до 0,07 %).
1.4	- Сосуд Дьюара, вместимостью не менее 25 дм ³ (для хранения жидкого азота) – 1 шт.; - крышка сосуда Дьюара – 1 шт.; - пробирки для анализа образцов – не менее 10 шт.; - баллон с азотом газообразным, чистота не менее 99,999 % – 1 шт.; - баллон с гелием газообразным, чистота не менее 99,99 % – 1 шт.; - баллон с криптоном газообразным, чистота не менее 99,99 % – 1 шт.; - приставка для адсорбции паров воды – 1 шт.
2	Эталонная установка, реализующая метод ртутной порометрии для воспроизведения удельного объема и размера пор

¹ Основное содержание главы изложено в работах [291, 292, 298, 299, 302, 303, 305, 307-309, 315-321, 325, 331, 336, 337, 339, 340]

№	Наименование блоков, средств измерений, испытательного и вспомогательного оборудования
2.1	Ртутный порозиметр Pascal 140/440 EVO, обеспечивающий: - диапазон измерений абсолютного давления от 0 до 400 кПа и от 0,1 до 400 МПа, пределы допускаемой приведенной погрешности измерений давления не более $\pm 0,15\%$ и $\pm 0,1\%$ соответственно; - диапазон измерений объема ртути от 0 до 500 мм ³ и от 0 до 2000 мм ³ , пределы допускаемой приведенной погрешности измерений давления не более $\pm 0,2\%$ (блок Pascal 140) и $\pm 0,5\%$ (блок Pascal 440), соответственно
2.2	Калибратор давления электронный LR-Cal LPC 200 в комплекте с датчиком абсолютного давления LPC-2-6 (диапазон от 0 до 400 кПа, пределы допускаемой приведенной погрешности измерений давления $\pm 0,025\%$) и датчиком абсолютного давления LPC-2-4000 (диапазон от 0 до 400 МПа, пределы допускаемой приведенной погрешности измерений давления $\pm 0,05\%$)
2.3	Комплекс универсальный ртутеметрический УКР-1МЦ, диапазон измерений от 0,00001 до 0,05 мг/м ³ , пределы допускаемой относительной погрешности измерений $\pm 20\%$
2.4	Вспомогательное оборудование, материалы: - комплект для очистки ртути; - комплект для калибровки объема ртути; - комплект дилатометров для возможности измерений компактных и сыпучих материалов; - ртуть марки P0 по ГОСТ 4568, чистота не менее 99,9997 %
3	Эталонная установка, реализующая метод стационарной фильтрации для воспроизведения коэффициента газопроницаемости и гелиевой пикнометрии для воспроизведения открытой пористости в пластовых условиях при давлении (2-3) МПа
3.1	Анализатор пористости и газопроницаемости MG2P500, обеспечивающий: - диапазон измерений абсолютного давления от 0 до 1000 кПа, пределы допускаемой приведенной погрешности 0,01 %; - диапазон измерений температуры от 15 до 25 °С, пределы допускаемой абсолютной погрешности $\pm 0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$; - диапазон измерений расхода от 0 до 40 см ³ /мин, пределы допускаемой абсолютной погрешности $\pm (0,001 \cdot V_{\text{max}} + 0,005 \cdot V)$ см ³ /мин; - диапазон измерений расхода от 0 до 1 дм ³ /мин, пределы допускаемой абсолютной погрешности $\pm (0,001 \cdot V_{\text{max}} + 0,005 \cdot V)$ дм ³ /мин; - диапазон измерений расхода от 0 до 50 дм ³ /мин, пределы допускаемой абсолютной погрешности $\pm (0,001 \cdot V_{\text{max}} + 0,005 \cdot V)$ дм ³ /мин.
3.2	Микрометр цифровой 293-241-30, диапазон измерений от 25 до 50 мм, пределы допускаемой абсолютной погрешности $\pm 2\text{ мкм}$
4	Эталонная установка, реализующая метод гелиевой пикнометрии для воспроизведения открытой пористости при атмосферном давлении
4.1	Пикнометр газовый Руспотатик АТС, диапазон измерений от 2 до 23 г/см ³ , пределы допускаемой относительной погрешности $\pm 0,6\%$, диапазон измерений от 3 до 100 см ³ , пределы допускаемой относительной погрешности $\pm 0,5\%$, диапазон задания температуры от 15 до 30 °С
4.2	Микрометр цифровой 293-241-30, зав. № 63271313, диапазон измерений от 25 до 50 мм, пределы допускаемой абсолютной погрешности $\pm 2\text{ мкм}$
4.3	Вспомогательное оборудование и материалы: - калибровочный набор (сферы из нержавеющей стали); - баллон с гелием газообразным, чистота не менее 99,99 % – 1 шт.

№	Наименование блоков, средств измерений, испытательного и вспомогательного оборудования
5	Эталонная установка, реализующая метод гидростатического взвешивания для воспроизведения открытой пористости
5.1	Весы лабораторные электронные СРА225D, класс точности I (специальный), наибольший предел взвешивания не менее 220 г, пределы допускаемой абсолютной погрешности $\pm(0,0005 - 0,0015)$ г
5.2	Измеритель плотности жидкостей вибрационный ВИП-2МР, диапазон измерений от 0,65 до 2,00 г/см ³ ; пределы допускаемой погрешности $\pm 0,0001$ г/см ³
5.3	Термостат жидкостный низкотемпературный КРИО-ВТ-08, диапазон воспроизведения температур от 5 до 90 °С; отклонение от заданной температуры 0,02 °С
5.4	Средства контроля окружающей среды по пп. 1.3 и 9.1.
6	Эталоны сравнения
6.1	<p>Эталоны сравнения сорбционных свойств для газоадсорбционного метода</p> <p>Пористые и непористые вещества (цеолит, нанопористый оксид алюминия, алюминиевая пленка, порошок медный):</p> <ul style="list-style-type: none"> - значения удельной адсорбции газов в диапазоне удельной адсорбции газов от 0,001 до 250 моль/кг и доверительные границы относительной погрешности $\pm(0,4-2,0)$ % при доверительной вероятности $P=0,95$, - значения удельной поверхности в диапазоне от 0,1 до 2500 м²/г и доверительные границы относительной погрешности $\pm(0,4-2,0)$ % при доверительной вероятности $P=0,95$, - значения удельного объема пор в диапазоне от 0,05 до 2,0 см³/г и доверительные границы относительной погрешности $\pm(0,5-2,0)$ % при доверительной вероятности $P=0,95$, - значения размера пор в диапазоне от 0,7 до 100 нм и доверительные границы относительной погрешности $\pm(0,6-2,2)$ % при доверительной вероятности $P=0,95$.
6.2	<p>Эталоны сравнения характеристик пористости для метода ртутной порометрии</p> <p>Пористые вещества (нанопористый оксид алюминия, макропористые мембраны на основе оксида алюминия):</p> <ul style="list-style-type: none"> - значения удельного объема пор в диапазоне от 0,05 до 2,0 см³/г и доверительные границы относительной погрешности $\pm(2,0-3,0)$ % при доверительной вероятности $P=0,95$, - значения размера пор в диапазоне от 10 до 70000 нм и доверительные границы относительной погрешности $\pm(1,5-5,0)$ % при доверительной вероятности $P=0,95$
6.3	<p>Эталоны сравнения характеристик открытой пористости и коэффициента газопроницаемости</p> <p>Пористые цилиндры на основе оксида алюминия и нержавеющей стали, диаметром 30 мм, длиной 30 мм:</p> <ul style="list-style-type: none"> - значения открытой пористости в диапазоне от 3 до 50 % и доверительные границы относительной погрешности $\pm(0,4-2,0)$ % при доверительной вероятности $P=0,95$; - значения коэффициента газопроницаемости в диапазоне от $1 \cdot 10^{-3}$ до 5 мкм² и доверительные границы относительной погрешности $\pm(1,4-3,0)$ % при доверительной вероятности $P=0,95$

№	Наименование блоков, средств измерений, испытательного и вспомогательного оборудования
7	Блок измерения массы пробы
7.1	Весы лабораторные электронные XR 205, класс точности I (специальный), наибольший предел взвешивания не менее 200 г, пределы допускаемой абсолютной погрешности $\pm(0,00015 - 0,00025)$ г
7.2	Весы лабораторные электронные CPA225D, класс точности I (специальный), наибольший предел взвешивания не менее 220 г, пределы допускаемой абсолютной погрешности $\pm(0,0005 - 0,0015)$ г ²
7.3	Весы лабораторные II (высокого) класса точности ЕК-610i (НПВ = 600 г, d=0,001 г, пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений массы $\pm 0,05$ г, ФИФ № 25313-06)
8	Блок подготовки образцов
8.1	Печь муфельная Nabertherm L9/11, № 1107042
8.2	Шкаф сушильный Thermocenter TC40, № 314.562/06
8.3	Вспомогательные емкости, кабели, разъемы, соединительные трубки, лабораторная посуда и химические реактивы, чистые газы
8.4	Установка для производства деионизированной воды ДВС-М/1 Н-2, № МФ0101408НМФ2120
9	Блок контроля условий окружающей среды
9.1	Термогигрометр электронный «CENTER» 313 (диапазон измерений температуры от минус 20 °С до 60 °С, пределы допускаемой основной абсолютной погрешности $\pm 0,7$ °С; диапазон измерений относительной влажности воздуха от 10 % до 100 %, пределы допускаемой основной абсолютной погрешности 2,5 %).
10	Блок обработки измерительной информации
10.1	Персональные компьютеры – 3 шт., работающие непосредственно с эталонными установками по пп. 1, 2, 3, 4.
10.2	Специализированное программное обеспечение для регистрации измерительной информации, ее обработки, формирования отчетов и хранения на жестких дисках используемых персональных компьютеров: - Solid Evo – SOLver of Instruction Data версия 1.4.0-16/11/2018; - Русномatic, версия 2.00; - Газопроницаемость Экогеоспром, версия 1.00; - Поромер Экогеоспром, версия 1.00; - ASAP 2020 версия 4.01

2.2 Исследование метрологических характеристик эталонной установки, реализующей газоадсорбционный метод анализа

Внешний вид эталонной установки (ЭУ), реализующей газоадсорбционный метод, используемой для воспроизведения единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и размера пор твердых веществ представлен на рис.2.1. Блок-схема работы приведена на рис.2.2.

² Также используются для реализации метода гидростатического взвешивания

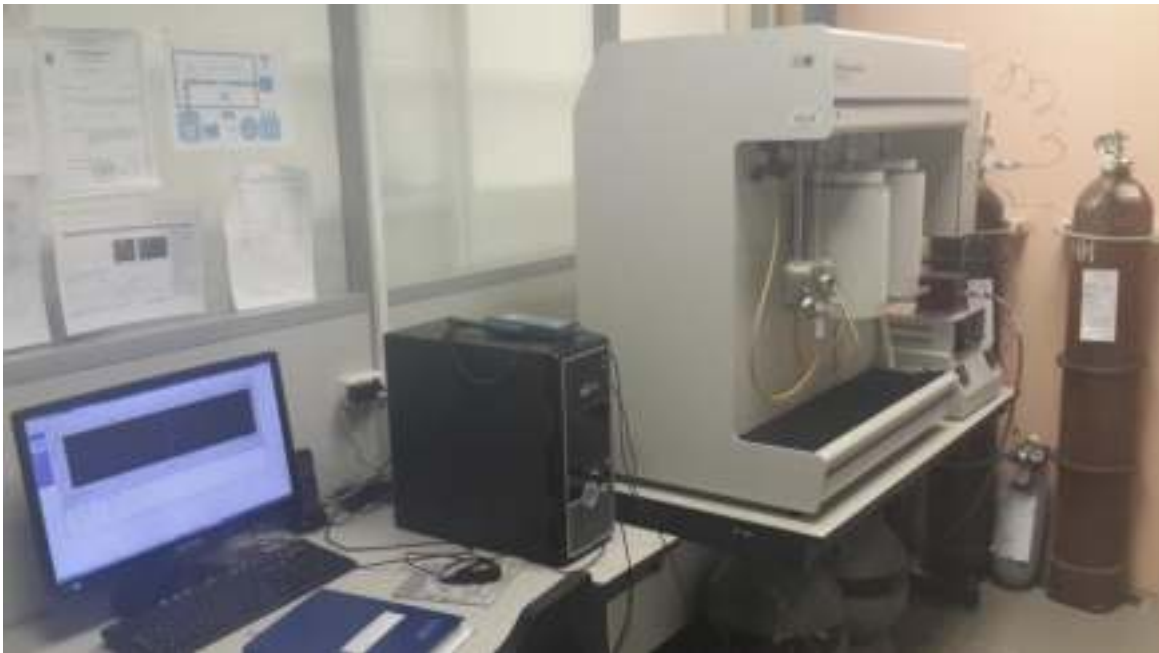


Рисунок 2.1 - Внешний вид ЭУ, реализующего газодсорбционный метод

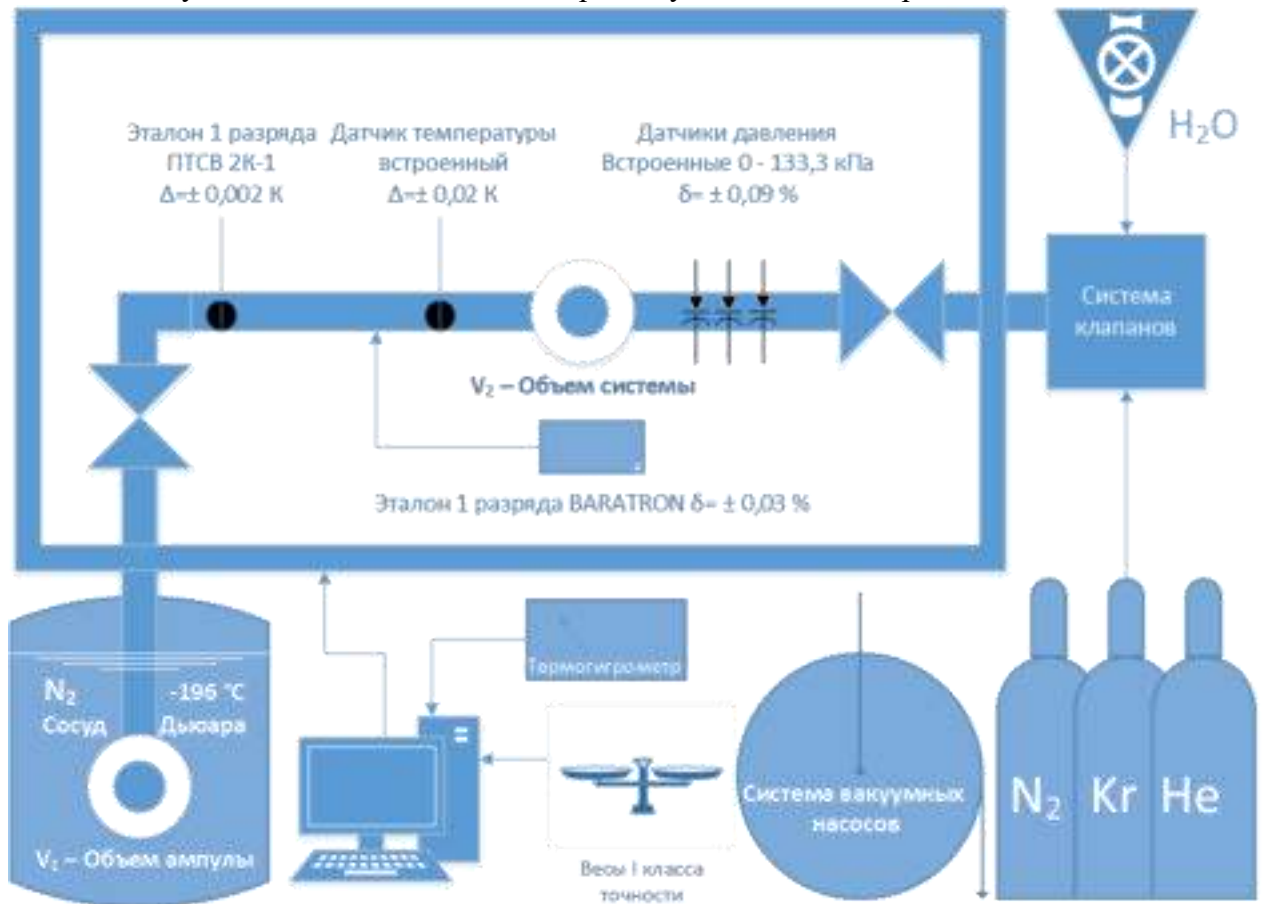


Рисунок 2.2 - Блок – схема ЭУ, реализующей газодсорбционный метод

Как видно из рис.2.2, основными датчиками являются только датчики для измерений температуры и давления, в связи с этим на первом этапе проведены исследования метрологических характеристик встроенных датчиков, чтобы на втором этапе уже проводить оценивание неопределенности удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и размера пор твердых веществ, которые рассчитываются на основе показаний встроенных датчиков температуры и давления.

2.2.1 Исследование метрологических характеристик встроенного датчика температуры

Термопреобразователь сопротивления типа ПТСВ-2К-1 закрепляли в массивной плите анализатора ASAP 2020 MP, в которую вмонтирован встроенный датчик температуры. Проводили измерения температуры в диапазонах температур (20-30) °С, (30-40) °С, (50-60) °С. Дожидались успокоения показаний встроенного в анализатор датчика температуры и показаний МИТ 2.05, подсоединенного к термометру ПТСВ-2К-1. Измерения проводили не менее десяти раз в каждой точке, фиксируя показания встроенного и эталонного термометров (в течение 10 минут).

Модель калибровки для оценки неопределенности измерений температуры имеет вид

$$\Delta_T = T - T_o + \delta T_o + \delta T_r + \delta T_d, \quad (2.1)$$

где Δ_T - отклонение результата измерений температуры встроенного датчика температуры в анализатор ASAP 2020 MP от действительного значения температуры, °С;

T - результат измерений температуры, °С;

T_o - действительное значение температуры, измеренное с помощью государственного рабочего эталона 1-го разряда (термопреобразователя сопротивления типа ПТСВ-2К-1 в диапазоне от 10 до 60 °С в комплекте с двухканальным прецизионным измерителем температуры МИТ 2.05), °С;

δT_{o1} - ошибка, обусловленная неопределенностью применяемого термопреобразователя сопротивления типа ПТСВ-2К-1, входящего в состав рабочего эталона 1-го разряда единицы температуры (в расчетах математическое ожидание принимается равным нулю, а в общий бюджет неопределенности добавляется соответствующая стандартная неопределенность);

δT_{o2} - ошибка, обусловленная неопределенностью применяемого двухканального прецизионного измерителя температуры МИТ 2.05, входящего в состав рабочего эталона 1-го разряда единицы температуры (в расчетах математическое ожидание принимается равным нулю, а в общий бюджет неопределенности добавляется соответствующая стандартная неопределенность);

δT_r - ошибка измерений, обусловленная повторяемостью измерений встроенного датчика (в расчетах математическое ожидание принимали равным нулю, а в общий бюджет неопределенности добавляли соответствующую стандартную неопределенность типа А результатов измерений температуры анализатором);

δT_d - ошибка измерений, обусловленная дискретностью показаний встроенного датчика (в расчетах математическое ожидание принимали равным нулю, а в общий бюджет неопределенности добавляли соответствующую стандартную неопределенность $u(\delta T_d) = \frac{d}{\sqrt{12}}$,

d - дискретность измерений).

Рассчитывали суммарную стандартную неопределенность измерений температуры по формуле (т.к. поправку в результаты измерений температуры встроенного датчика температуры не вводили, то стандартная неопределенность смещения была включена в расчет стандартной неопределенности):

$$u(T) = \sqrt{u_A^2(T) + \frac{(\bar{T} - \bar{T}_o)^2}{3} + u^2(T_{o1}) + u^2(T_{o2}) + \frac{d^2}{12}}, \quad (2.2)$$

где $u(T_{o1})$ - стандартная неопределенность измерений температуры с помощью эталонного термометра ПТСВ-2К-1, °С, равная 0,0005 °С;

$u(T_{o2})$ - стандартная неопределенность измерений температуры с помощью измерителя температуры МИТ 2.05, °С, которую вычисляли по уравнению:

$$u(T_{o2}) = \frac{u(R)}{0,004 \cdot R_o} = \frac{0,0010}{0,004 \cdot 100} = 0,0025 \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (2.3)$$

$u(R)$ - стандартная неопределенность измерений сопротивления в соответствии с сертификатом калибровки, Ом, равная 0,0010 Ом;

R_o - номинальное сопротивление термометра ПТСВ-2К-1, равное 100 Ом;

$$\bar{T} = \frac{\sum_{i=1}^n T_i}{n} - \text{среднеарифметическое результатов измерений температуры встроенного датчика температуры, } ^\circ\text{C};$$

$$\bar{T}_o = \frac{\sum_{i=1}^n T_{oi}}{n} - \text{среднеарифметическое результатов измерений температуры эталонного термометра сопротивления, зарегистрированная с помощью МИТ 2.05, } ^\circ\text{C};$$

$$u_A(T) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n ((T_i - T_{oi}) - (\bar{T} - \bar{T}_o))^2}{n-1}} - \text{стандартная неопределенность типа А, связанная}$$

с расхождениями единичных результатов измерений температуры встроенного и эталонного термометров.

Результаты калибровки и бюджет неопределенности измерений температуры встроенным в анализатор датчика температуры приведены в таблице 2.2. Сводные данные при других значениях температуры приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.2 – Результаты калибровки датчика температуры, встроенного в анализатор ASAP 2020 MP

№	Результат измерений встроенного датчика температуры в эталонную установку, °С	Результат измерений эталонного термометра сопротивления ПТСВ-2К-1, °С	Разность результатов измерений, °С
1	25,63	25,628	-0,002
2	25,63	25,628	-0,002
3	25,63	25,625	-0,005
4	25,62	25,618	-0,002
5	25,61	25,611	0,001
6	25,61	25,604	-0,006
7	25,60	25,598	-0,002
8	25,59	25,583	-0,007
9	25,59	25,581	-0,009
10	25,58	25,572	-0,008

№	Результат измерений встроенного датчика температуры в эталонную установку, °С	Результат измерений эталонного термометра сопротивления ПТСВ-2К-1, °С	Разность результатов измерений, °С
Результат калибровки (смещение результатов измерений встроенного датчика температуры от эталона), °С			0,0042
Стандартная неопределенность типа А, °С			0,0033
Стандартная неопределенность смещения измерений, °С			0,0024
Стандартная неопределенность эталонного термометра сопротивления ПТСВ-2К-1, °С			0,0005
Стандартная неопределенность вторичного преобразователя использовали измеритель температуры МИТ 2.05, °С			0,0025
Стандартная неопределенность, обусловленная дискретностью показаний встроенного в анализатор датчика температуры, °С			0,0029
Стандартная неопределенность встроенного в анализатор термометра сопротивления, °С			0,0046
Расширенная неопределенность встроенного в анализатор термометра сопротивления (k=2 и P=0,95), °С			0,0091

Таблица 2.3 – Сводные результаты калибровки датчика температуры, встроенного в анализатор ASAP 2020 MP

Значение температуры, в которой проведена калибровка, °С	Результат калибровки (смещение результатов измерений встроенного датчика температуры от эталона), °С	Расширенная неопределенность измерений температуры (k=2 и P=0,95), °С
25,60	0,004	0,009
39,63	-0,001	0,008
51,07	0,004	0,009

Видно, что смещение результатов измерений встроенного датчика температуры от эталона как минимум в два раза меньше расширенной неопределенности измерений температуры, и соответственно, внесение поправок в показания встроенного датчика температуры не требуется. В дальнейших вычислениях расширенной неопределенности измерений сорбционных свойств с учетом возможного дрейфа показаний встроенного датчика использовали расширенную неопределенность измерений температуры при k=2 и P=0,95, равную 0,02 °С.

2.2.2 Исследования метрологических характеристик встроенных датчиков давления

Модель калибровки для оценки неопределенности измерений давления имеет вид

$$\Delta_p = P - P_o + \delta P_o + \delta P_r + \delta P_d + \delta P_{do}, \quad (2.4)$$

где Δ_p - отклонение результата измерений давления анализатором от действительного значения давления, Па;

P - результат измерения давления, Па;

P_o - действительное значение давления с помощью эталона (высокоточного Баратрона 690A13TRA в комплекте с блоком питания и индикации производства фирмы «MKS Instrumentnts», Германия), Па.

δP_o - поправка к показаниям эталона (высокоточного Баратрона 690A13TRA в комплекте с блоком питания и индикации производства фирмы «MKS Instrumentnts», Германия), Па (в расчетах использовали поправки, которые установлены по результатам калибровки эталона, а в общий бюджет неопределенности добавляли соответствующую стандартную неопределенность поправки);

δP_r - ошибка измерений, обусловленная повторяемостью измерений встроенного датчика давления (в расчетах математическое ожидание принимали равным нулю, а в общий бюджет неопределенности добавляли соответствующую стандартную неопределенность типа А результатов измерений давления анализатором);

δP_d - ошибка измерений, обусловленная дискретностью показаний встроенного датчика давления (в расчетах математическое ожидание принимали равным нулю, а в общий бюджет неопределенности добавляли соответствующую стандартную неопределенность

$$u(\delta P_d) = \frac{d}{\sqrt{12}}, \quad d - \text{дискретность измерений встроенного датчика давления);}$$

δP_{do} - ошибка измерений, обусловленная дискретностью показаний эталонного датчика давления (в расчетах математическое ожидание принимали равным нулю, а в общий бюджет неопределенности добавляли соответствующую стандартную неопределенность

$$u(\delta P_{do}) = \frac{d_o}{\sqrt{12}}, \quad d_o - \text{дискретность измерений эталонного датчика давления);}$$

Высокоточный датчик Баратрона 690A13TRA в комплекте с блоком питания и индикации производства фирмы “MKS Instrumentnts” подключали на измерительный порт анализатора. Давление задавали в ручном режиме при помощи программного обеспечения анализатора. Калибровку проводили в 12 точках по диапазону измерений давления. Измерения давления проводили в соответствии с эксплуатационной документацией на эталон и встроенный датчик давления. В каждой точке было выполнено одновременно 5 измерений эталонного и встроенного датчиков давления ($i=1 \dots 5$). Между двумя последовательными точками время было одинаковым, не менее 30 с. Результаты измерений в каждой точке фиксировали не ранее чем через 30 с после стабилизации показаний. Результат измерения давления в верхней точке диапазона фиксировали для возрастающей нагрузки не ранее чем через 30 с после стабилизации показаний. Измерения давления в точках и расчет метрологических характеристик представлен в таблице 2.4.

Рассчитывали суммарную стандартную неопределенность измерений давления по формуле

$$u(P) = \sqrt{u_r^2(P) + \frac{(\bar{P} - \bar{P}_o)^2}{3} + u^2(P_o) + \frac{d^2}{12} + \frac{d_o^2}{12}}, \quad (2.5)$$

где $u(P_o)$ - стандартная неопределенность измерений высокоточного датчика давления Баратроном 690А (рабочим эталоном единицы давления 1-го разряда), Па;

$$\bar{P} = \frac{\sum_{i=1}^n P_i}{n} - \text{среднеарифметическое результатов измерений давления встроенным}$$

датчиком давления, Па;

$$\bar{P}_o = \frac{\sum_{i=1}^n P_{oi}}{n} - \text{среднеарифметическое результатов измерений рабочим эталоном единицы давления 1-го разряда, Па;}$$

единицы давления 1-го разряда, Па;

$$u_r(P) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n ((P_i - P_{oi}) - (\bar{P} - \bar{P}_o))^2}{n-1}} - \text{стандартная неопределенность, связанная с рас-}$$

хождениями единичных результатов измерений давления встроенного и эталонного датчиков, Па.

По характерным результатам калибровки встроенных датчиков давления установлены следующие характеристики неопределенности:

$$u(P) = \left. \begin{array}{l} 0 \leq P \leq 100 \text{ Pa, } u = 0,5 \text{ Pa} \\ 100 < P \leq 1000 \text{ Pa, } u_o = 0,1 \text{ \%} \\ 1000 < P \leq 113300 \text{ Pa, } u_o = 0,05 \text{ \%} \end{array} \right\}. \quad (2.6)$$

Полученные значения стандартной неопределенности были использованы для расчета стандартной неопределенности удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и размера пор твердых веществ и материалов.

Таблица 2.4 - Значения давления, в которых проводили калибровку датчиков давления

№	Значение давления, Па	Результат измерений встроенных датчиков давления, Па					Результат измерений высокоточного Баратрона 690A13TRA (эталона), Па					Поправка к показаниям эталона, Па	u _A , Па	u _B , Па	u _c , Па	U _o , %
		113 848	113 848	113 848	113 847	113 848	114 043	114 043	114 043	114 043	114 043					
1	113300	113 848	113 848	113 848	113 847	113 848	114 043	114 043	114 043	114 043	114 043	-156,6	0,20	5,00	22,86	0,04
2	101300	101 474	101 475	101 475	101 474	101 474	101 614	101 615	101 615	101 615	101 615	-142,0	0,24	4,50	4,61	0,01
3	86600	86 718	86 718	86 718	86 719	86 719	86 813	86 813	86 813	86 813	86 813	-123,9	0,24	4,10	17,43	0,04
4	73300	73 364	73 366	73 366	73 364	73 364	73 430	73 430	73 430	73 430	73 430	-106,8	0,49	3,00	24,22	0,07
5	60000	59 966	59 966	59 968	59 964	59 967	60 013	60 013	60 013	60 013	60 013	-88,9	0,66	6,00	25,06	0,08
6	46600	46 716	46 716	46 713	46 717	46 715	46 750	46 749	46 750	46 750	46 750	-70,5	0,75	3,50	21,17	0,09
7	33300	33 520	33 520	33 519	33 519	33 522	33 546	33 546	33 546	33 546	33 547	-51,5	0,37	4,80	15,40	0,09
8	20000	20 094	20 095	20 094	20 093	20 095	20 114	20 115	20 115	20 114	20 114	-31,5	0,37	6,20	9,00	0,09
9	1067	1 047,32	1 047,28	1 047,24	1 047,20	1 047,16	1 048,41	1 048,34	1 048,31	1 048,30	1 048,32	-1,8	0,02	0,71	0,82	0,16
10	666	664,05	663,97	663,96	663,92	663,89	664,39	664,38	664,39	664,31	664,28	-0,8	0,01	0,44	0,50	0,15
11	400	401,66	401,61	401,59	401,57	401,51	401,49	401,54	401,43	401,45	401,44	0,3	0,02	0,27	0,29	0,14
12	100	102,11	102,08	102,05	102,04	102,01	101,53	101,53	101,56	101,48	101,45	0,5	0,02	0,46	0,46	0,90

Сокращения в таблице:

u_A – стандартная неопределённость типа А, Па;u_B – стандартная неопределённость типа В, Па;u_c – суммарная стандартная неопределённость, Па;U_o – относительная расширенная неопределённость при k=2 и P=0,95, %

2.2.3 Исследование метрологических характеристик внутреннего объема системы

Модель калибровки для оценки неопределенности измерений внутреннего объема системы имеет вид

$$V_{sys} = \frac{\left(\frac{P_2}{T_{ok2}} - \frac{P_o}{T_{ok1}}\right) V_{ref}}{\left(\frac{P_1}{T_{sys1}} - \frac{P_2}{T_{sys2}}\right) - \left(\frac{P_5}{T_{sys4}} - \frac{P_4}{T_{sys3}}\right) \left(\frac{P_2}{T_{ok2}} - \frac{P_o}{T_{ok1}}\right) - \left(\frac{P_3}{T_{ok3}} - \frac{P_5}{T_{ok4}}\right) \left(\frac{P_2}{T_{ok2}} - \frac{P_o}{T_{ok1}}\right)}, \quad (2.7)$$

где величины, которые входят в уравнение, расшифрованы ниже по мере вывода соответствующей формулы.

Оценивание неопределенности измерений внутреннего объема анализатора, реализующей газоадсорбционный метод, проводили с использованием меры объема специальной, объем которой установлен весовым методом. Схема подключения емкости к анализатору представлена на рисунке 2.3.

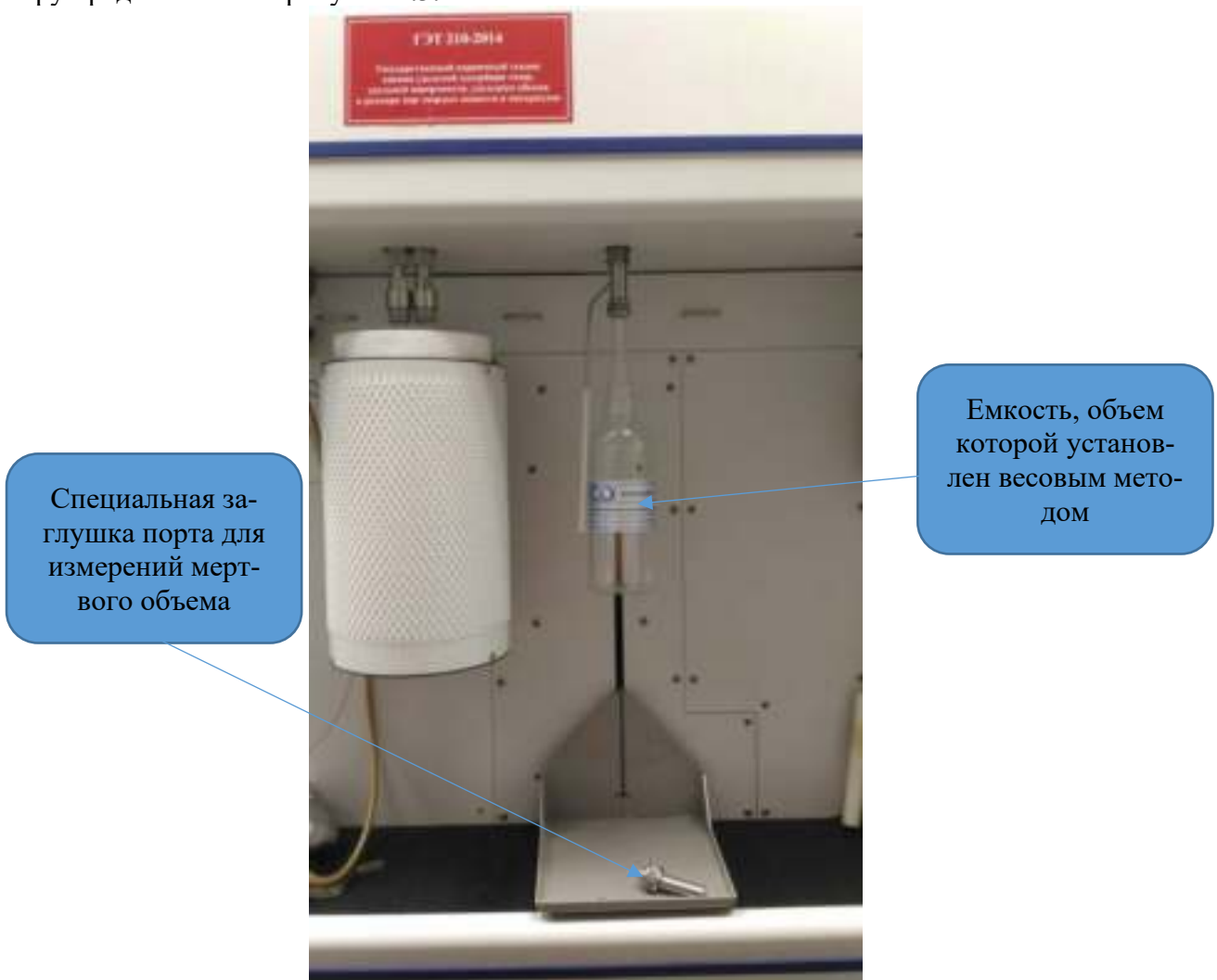


Рисунок 2.3 – Схема подключения специальной емкости для калибровки внутреннего объема системы анализатора

Для описания разработанной процедуры калибровки рассмотрим схему и применяемые обозначения при работе (рис. 2.4). При управлении в ручном режиме символы клапанов на схеме изменяют цвет в зависимости от их состояния. Открыт = зеленый. Закрыт = желтый. Основные пояснения обозначений на схеме приведены в таблице 2.5.

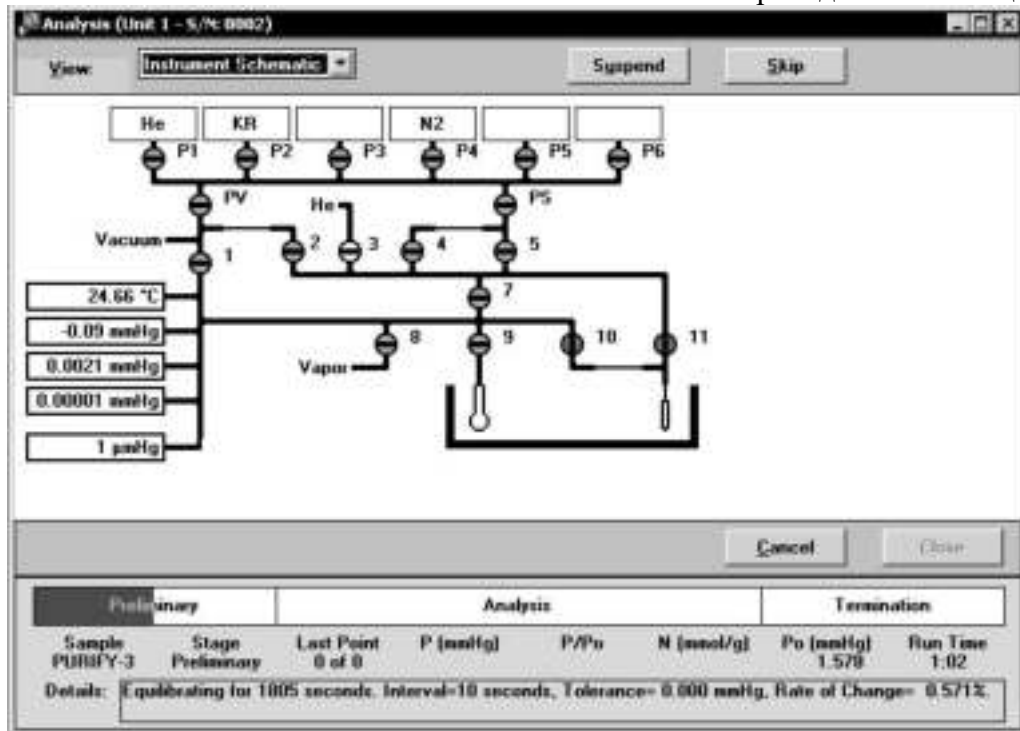


Рисунок 2.4 – Схема работы анализатора при управлении в ручном режиме

Таблица 2.5 - Расшифровка обозначений на схеме рис.2.4.

Клапан	Описание
1	Быстрый вакуум
2	Медленный вакуум
3	Напуск газа (гелия)
4	Медленный напуск газа (азота)
5	Быстрый напуск газа (азота)
7	Перекрывающий клапан
8	Клапан, открывающий выход паров воды
9	Клапан, открывающий вход для образца
10	Клапан для измерения Psat
11	Клапан для измерения Psat
P1-P6	Клапаны для входа газов
PS	Общий клапан для подачи газов
PV	Клапан для откачки газов из линии

Шаги проведения калибровки внутреннего объема системы:

1. Первоначально подключали к анализатору стеклянную емкость, объем которой был установлен весовым методом, и вакуумировали всю систему. Открывали краны: 1, 2, 7, 9, 4, 5, PV, PS. Ожидали не менее 20 минут, при этом давление должно было быть менее 0,0001 Па. Схематично состояние системы представлено на рис.2.5.

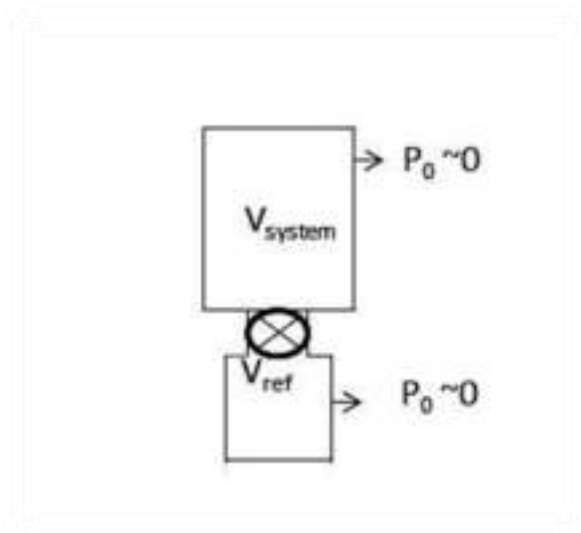


Рисунок 2.5 - Состояние, когда система анализатора вакуумирована

2. Затем все краны закрывали. Данные P , T_{sys} , $T_{\text{ок.ср}}$ записывали при закрытых кранах. При этом количество остаточного газа в системе вычисляли по уравнению:

$$n_o = \frac{V_{\text{sys}} P_o}{RT_{\text{sys}0}} + \frac{(V_{\text{ref}} + V_M) P_o}{RT_{\text{ок}0}}, \quad (2.8)$$

где V_{sys} – объем системы, см^3 ;

P_o - величина остаточного давления в системе после создания глубокого вакуума, Па;

R - универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · К);

$T_{\text{sys}0}$ – температура системы на шаге 1, К;

$T_{\text{ок}0}$ – температура окружающего воздуха, измеренная с помощью Государственного эталона единицы температуры 3-го разряда, К;

V_{ref} – объем стеклянной емкости, в соответствии с описанием процедуры калибровки, представленной ниже, см^3 ;

V_M – объем мертвый, см^3 .

3. Для запуска в систему азота открывали краны PS, 5, 7, P_1 . Ожидали момента, когда давление возрастало до $P \sim 101,1$ кПа. Закрывали все краны, кроме 7, выжидали успокоения системы (1-2) мин. Записывали данные P , T_{sys} , $T_{\text{ок}}$. Схематично состояние системы представлено на рис.2.6. При этом общее число молей азота в системе вычисляли по уравнению:

$$n_1 = \frac{V_{\text{sys}} P_1}{RT_{\text{sys}1}} + \frac{(V_{\text{ref}} + V_M) P_o}{RT_{\text{ок}1}}, \quad (2.9)$$

где P , T_{sys} , $T_{\text{ок}}$ с соответствующими индексами соответствуют шагу проведения измерений.

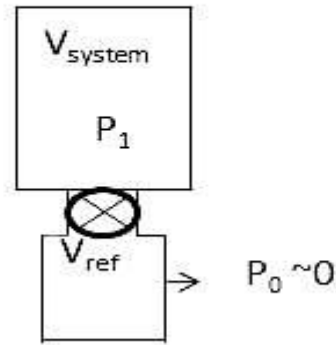


Рисунок 2.6 - Состояние, когда система анализатора внутри заполнена азотом

4. Затем открывали кран 9, ждали успокоения системы (1-2) мин. Записывали данные P , T_{sys} , $T_{\text{ок.ср}}$. Схематично состояние системы представлено на рис.2.7. Количество молей азота в системе вычисляли по уравнению:

$$n_2 = \frac{V_{\text{sys}} P_2}{RT_{\text{sys}2}} + \frac{(V_{\text{ref}} + V_M) P_2}{RT_{\text{ок}2}}, \quad (2.10)$$

Согласно закону сохранения массы, справедливо следующее уравнение:

$$n_1 = n_2, \quad (2.11)$$

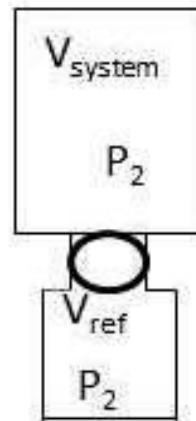


Рисунок 2.7 - Состояние, когда азот распределен между внутренней системой и стеклянной емкостью, объем которой установлен весовым методом

5. Для измерения мертвого объема порядок проведения измерений и расчетов аналогичен и проводился по 1 – 3, только вместо емкости устанавливали металлическую заглушку из комплекта эталонной установки. На основе проведенных измерений мертвого объема V_M записали следующие уравнения:

$$n_3 = \frac{V_{\text{sys}} P_3}{RT_{\text{sys}3}} + \frac{V_M P_2}{RT_{\text{ок}3}}, \quad (2.12)$$

$$n_4 = \frac{V_{\text{sys}} P_4}{RT_{\text{sys}4}} + \frac{V_M P_4}{RT_{\text{ок}4}}, \quad (2.13)$$

$$n_5 = \frac{V_{sys} P_5}{RT_{sys5}} + \frac{V_M P_5}{RT_{ok5}}, \quad (2.14)$$

$$n_4 = n_5, \quad (2.15)$$

6. Таким образом, мы получили восемь уравнений (2.8) – (2.15) и восемь неизвестных, которые легко решаются путем выражения одних переменных через другие. Исходя из предложенных формул, можно вывести формулу для расчета объема системы (2.7) .

7. В случае измерения нижнего объема порядок проведения измерений и расчетов аналогичен и проводился по шагам 1 – 4, только кран 7 в пункте 3 должен был быть закрыт.

8 Формула для вычисления нижней части системного объема V_{lower} совпадает с формулой (2.7) , только подставляли соответствующие значения давлений и температуры, которые фиксировали в шаге 7.

Стандартную неопределенность типа А результата измерения объема анализатора, u_A , оценивали по формуле

$$u_A = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (V_i - \bar{V})^2}{n(n-1)}}, \quad (2.16)$$

где V_i – i -ый результат единичного измерения объема, см³;

$$\bar{V} = \frac{\sum_{i=1}^n V_i}{n}$$

– среднеарифметическое значение результатов измерений объема анализатора, см³;

n – число измерений.

Стандартную неопределенность типа В результата измерения объема анализатора находили по формуле

$$u_B = \sqrt{\sum_{k=1}^K c_k^2 u_k^2}, \quad (2.17)$$

где u_k – стандартная неопределенность измерений k входной величины;

$$c_{Vref} = \frac{\partial V_{sys}}{\partial V_{ref}} = \frac{\left(\frac{P_2}{T_{ok2}} - \frac{P_o}{T_{ok1}} \right)}{\left(\frac{P_1}{T_{sys1}} - \frac{P_2}{T_{sys2}} \right) - \left(\frac{P_5}{T_{sys4}} - \frac{P_4}{T_{sys3}} \right) - \left(\frac{P_3}{T_{ok3}} - \frac{P_5}{T_{ok4}} \right) \left(\frac{P_2}{T_{ok2}} - \frac{P_o}{T_{ok1}} \right)}, \quad (2.18)$$

$$c_{P_o} = \frac{\partial V_{\text{sys}}}{\partial P_o} = \frac{\left(\frac{P_4}{T_{\text{sys}3}} - \frac{P_5}{T_{\text{sys}4}} \right) \left(\frac{P_2}{T_{\text{ok}2}} - \frac{P_o}{T_{\text{ok}1}} \right) V_{\text{ref}}}{T_{\text{ok}1} \cdot \left(\frac{P_3}{T_{\text{ok}3}} - \frac{P_5}{T_{\text{ok}4}} \right) \left[\left(\frac{P_1}{T_{\text{sys}1}} - \frac{P_2}{T_{\text{sys}2}} \right) - \left(\frac{P_4}{T_{\text{sys}3}} - \frac{P_5}{T_{\text{sys}4}} \right) \left(\frac{P_2}{T_{\text{ok}2}} - \frac{P_o}{T_{\text{ok}1}} \right) \right]^2} - \frac{V_{\text{ref}}}{V_{\text{ref}}}, \quad (2.19)$$

$$T_{\text{ok}1} \cdot \left(\frac{P_1}{T_{\text{sys}1}} - \frac{P_2}{T_{\text{sys}2}} \right) \left[\left(\frac{P_1}{T_{\text{sys}1}} - \frac{P_2}{T_{\text{sys}2}} \right) - \left(\frac{P_4}{T_{\text{sys}3}} - \frac{P_5}{T_{\text{sys}4}} \right) \left(\frac{P_2}{T_{\text{ok}2}} - \frac{P_o}{T_{\text{ok}1}} \right) \right]^2$$

$$c_{P_1} = \frac{\partial V_{\text{sys}}}{\partial P_1} = - \frac{\left(\frac{P_2}{T_{\text{ok}2}} - \frac{P_o}{T_{\text{ok}1}} \right) V_{\text{ref}}}{T_{\text{sys}1} \cdot \left[\left(\frac{P_1}{T_{\text{sys}1}} - \frac{P_2}{T_{\text{sys}2}} \right) - \left(\frac{P_4}{T_{\text{sys}3}} - \frac{P_5}{T_{\text{sys}4}} \right) \left(\frac{P_2}{T_{\text{ok}2}} - \frac{P_o}{T_{\text{ok}1}} \right) \right]^2}, \quad (2.20)$$

$$c_{P_2} = \frac{\partial V_{\text{sys}}}{\partial P_2} = \frac{V_{\text{ref}}}{T_{\text{ok}2} \cdot \left[\left(\frac{P_1}{T_{\text{sys}1}} - \frac{P_2}{T_{\text{sys}2}} \right) - \left(\frac{P_4}{T_{\text{sys}3}} - \frac{P_5}{T_{\text{sys}4}} \right) \left(\frac{P_2}{T_{\text{ok}2}} - \frac{P_o}{T_{\text{ok}1}} \right) \right]^2} +$$

$$\left(\frac{P_2}{T_{\text{ok}2}} - \frac{P_o}{T_{\text{ok}1}} \right) \left(\frac{1}{T_{\text{sys}2}} - \frac{\frac{P_4}{T_{\text{sys}3}} - \frac{P_5}{T_{\text{sys}4}}}{T_{\text{ok}2} \left(\frac{P_3}{T_{\text{ok}3}} - \frac{P_5}{T_{\text{ok}4}} \right)} \right) V_{\text{ref}},$$

$$\left[\left(\frac{P_1}{T_{\text{sys}1}} - \frac{P_2}{T_{\text{sys}2}} \right) - \left(\frac{P_4}{T_{\text{sys}3}} - \frac{P_5}{T_{\text{sys}4}} \right) \left(\frac{P_2}{T_{\text{ok}2}} - \frac{P_o}{T_{\text{ok}1}} \right) \right]^2$$

$$c_{P_3} = \frac{\partial V_{\text{sys}}}{\partial P_3} = \frac{V_{\text{ref}} \left(\frac{P_4}{T_{\text{sys}3}} - \frac{P_5}{T_{\text{sys}4}} \right) \left(\frac{P_2}{T_{\text{ok}2}} - \frac{P_o}{T_{\text{ok}1}} \right)^2}{T_{\text{ok}3} \cdot \left(\frac{P_3}{T_{\text{ok}3}} - \frac{P_5}{T_{\text{ok}4}} \right)^2 \left[\left(\frac{P_1}{T_{\text{sys}1}} - \frac{P_2}{T_{\text{sys}2}} \right) - \left(\frac{P_4}{T_{\text{sys}3}} - \frac{P_5}{T_{\text{sys}4}} \right) \left(\frac{P_2}{T_{\text{ok}2}} - \frac{P_o}{T_{\text{ok}1}} \right) \right]^2}, \quad (2.22)$$

(2.23)

$$c_{P_4} = \frac{\partial V_{\text{sys}}}{\partial P_4} = \frac{V_{\text{ref}} \left(\frac{P_2}{T_{ok2}} - \frac{P_o}{T_{ok1}} \right)^2}{T_{\text{sys}3} \cdot \left(\frac{P_3}{T_{ok3}} - \frac{P_5}{T_{ok4}} \right) \left[\left(\frac{P_1}{T_{\text{sys}1}} - \frac{P_2}{T_{\text{sys}2}} \right) - \frac{\left(\frac{P_4}{T_{\text{sys}3}} - \frac{P_5}{T_{\text{sys}4}} \right) \left(\frac{P_2}{T_{ok2}} - \frac{P_o}{T_{ok1}} \right)}{\left(\frac{P_3}{T_{ok3}} - \frac{P_5}{T_{ok4}} \right)} \right]^2},$$

(2.24)

$$c_{P_5} = \frac{\partial V_{\text{sys}}}{\partial P_5} = \frac{V_{\text{ref}} \left(\frac{P_2}{T_{ok2}} - \frac{P_o}{T_{ok1}} \right) \frac{\left(\frac{P_4}{T_{\text{sys}3}} - \frac{P_5}{T_{\text{sys}4}} \right) \left(\frac{P_2}{T_{ok2}} - \frac{P_o}{T_{ok1}} \right)}{T_{\text{sys}4} \left(\frac{P_3}{T_{ok3}} - \frac{P_5}{T_{ok4}} \right) - T_{ok4} \left(\frac{P_3}{T_{ok3}} - \frac{P_5}{T_{ok4}} \right)^2}}{\left[\left(\frac{P_1}{T_{\text{sys}1}} - \frac{P_2}{T_{\text{sys}2}} \right) - \frac{\left(\frac{P_4}{T_{\text{sys}3}} - \frac{P_5}{T_{\text{sys}4}} \right) \left(\frac{P_2}{T_{ok2}} - \frac{P_o}{T_{ok1}} \right)}{\left(\frac{P_3}{T_{ok3}} - \frac{P_5}{T_{ok4}} \right)} \right]^2},$$

(2.25)

$$c_{T_{ok1}} = \frac{\partial V_{\text{sys}}}{\partial T_{ok1}} = \frac{V_{\text{ref}} P_o}{T_{ok1}^2 \left[\left(\frac{P_1}{T_{\text{sys}1}} - \frac{P_2}{T_{\text{sys}2}} \right) - \frac{\left(\frac{P_4}{T_{\text{sys}3}} - \frac{P_5}{T_{\text{sys}4}} \right) \left(\frac{P_2}{T_{ok2}} - \frac{P_o}{T_{ok1}} \right)}{\left(\frac{P_3}{T_{ok3}} - \frac{P_5}{T_{ok4}} \right)} \right]},$$

(2.26)

$$c_{T_{ok2}} = \frac{\partial V_{\text{sys}}}{\partial T_{ok2}} = \frac{V_{\text{ref}} P_2 \left(\frac{P_4}{T_{\text{sys}3}} - \frac{P_5}{T_{\text{sys}4}} \right) \left(\frac{P_2}{T_{ok2}} - \frac{P_o}{T_{ok1}} \right)}{T_{ok2}^2 \left(\frac{P_3}{T_{ok3}} - \frac{P_5}{T_{ok4}} \right) \left[\left(\frac{P_1}{T_{\text{sys}1}} - \frac{P_2}{T_{\text{sys}2}} \right) + \frac{\left(\frac{P_4}{T_{\text{sys}3}} - \frac{P_5}{T_{\text{sys}4}} \right) \left(\frac{P_2}{T_{ok2}} - \frac{P_o}{T_{ok1}} \right)}{\left(\frac{P_3}{T_{ok3}} - \frac{P_5}{T_{ok4}} \right)} \right]^2},$$

$$\frac{V_{\text{ref}} P_2}{T_{ok2}^2 \left[\left(\frac{P_1}{T_{\text{sys}1}} - \frac{P_2}{T_{\text{sys}2}} \right) + \frac{\left(\frac{P_4}{T_{\text{sys}3}} - \frac{P_5}{T_{\text{sys}4}} \right) \left(\frac{P_2}{T_{ok2}} - \frac{P_o}{T_{ok1}} \right)}{\left(\frac{P_3}{T_{ok3}} - \frac{P_5}{T_{ok4}} \right)} \right]^2}$$

(2.27)

$$c_{T_{ok3}} = \frac{\partial V_{\text{sys}}}{\partial T_{ok3}} = \frac{V_{\text{ref}} P_3 \left(\frac{P_4}{T_{\text{sys}3}} - \frac{P_5}{T_{\text{sys}4}} \right) \left(\frac{P_2}{T_{ok2}} - \frac{P_o}{T_{ok1}} \right)^2}{T_{ok3}^2 \left(\frac{P_3}{T_{ok3}} - \frac{P_5}{T_{ok4}} \right)^2 \left[\left(\frac{P_1}{T_{\text{sys}1}} - \frac{P_2}{T_{\text{sys}2}} \right) + \frac{\left(\frac{P_4}{T_{\text{sys}3}} - \frac{P_5}{T_{\text{sys}4}} \right) \left(\frac{P_2}{T_{ok2}} - \frac{P_o}{T_{ok1}} \right)}{\left(\frac{P_3}{T_{ok3}} - \frac{P_5}{T_{ok4}} \right)} \right]^2},$$

$$c_{T_{ok4}} = \frac{\partial V_{sys}}{\partial T_{ok4}} = \frac{V_{ref} P_3 \left(\frac{P_4}{T_{sys3}} - \frac{P_5}{T_{sys4}} \right) \left(\frac{P_2}{T_{ok2}} - \frac{P_o}{T_{ok1}} \right)^2}{T_{ok4}^2 \left(\frac{P_3}{T_{ok3}} - \frac{P_5}{T_{ok4}} \right)^2 \left[\left(\frac{P_1}{T_{sys1}} - \frac{P_2}{T_{sys2}} \right) + \frac{\left(\frac{P_4}{T_{sys3}} - \frac{P_5}{T_{sys4}} \right)}{\left(\frac{P_3}{T_{ok3}} - \frac{P_5}{T_{ok4}} \right)} \left(\frac{P_2}{T_{ok2}} - \frac{P_o}{T_{ok1}} \right) \right]^2}, \quad (2.28)$$

$$c_{T_{sys1}} = \frac{\partial V_{sys}}{\partial T_{sys1}} = \frac{V_{ref} P_1 \left(\frac{P_2}{T_{ok2}} - \frac{P_o}{T_{ok1}} \right)}{T_{sys1}^2 \left[\left(\frac{P_1}{T_{sys1}} - \frac{P_2}{T_{sys2}} \right) + \frac{\left(\frac{P_4}{T_{sys3}} - \frac{P_5}{T_{sys4}} \right)}{\left(\frac{P_3}{T_{ok3}} - \frac{P_5}{T_{ok4}} \right)} \left(\frac{P_2}{T_{ok2}} - \frac{P_o}{T_{ok1}} \right) \right]^2}, \quad (2.29)$$

$$c_{T_{sys2}} = \frac{\partial V_{sys}}{\partial T_{sys2}} = \frac{V_{ref} P_2 \left(\frac{P_2}{T_{ok2}} - \frac{P_o}{T_{ok1}} \right)}{T_{sys2}^2 \left[\left(\frac{P_1}{T_{sys1}} - \frac{P_2}{T_{sys2}} \right) + \frac{\left(\frac{P_4}{T_{sys3}} - \frac{P_5}{T_{sys4}} \right)}{\left(\frac{P_3}{T_{ok3}} - \frac{P_5}{T_{ok4}} \right)} \left(\frac{P_2}{T_{ok2}} - \frac{P_o}{T_{ok1}} \right) \right]^2}, \quad (2.30)$$

$$c_{T_{sys3}} = \frac{\partial V_{sys}}{\partial T_{sys3}} = \frac{V_{ref} P_4 \left(\frac{P_2}{T_{ok2}} - \frac{P_o}{T_{ok1}} \right)^2}{T_{sys3}^2 \left(\frac{P_3}{T_{ok3}} - \frac{P_5}{T_{ok4}} \right) \left[\left(\frac{P_1}{T_{sys1}} - \frac{P_2}{T_{sys2}} \right) + \frac{\left(\frac{P_4}{T_{sys3}} - \frac{P_5}{T_{sys4}} \right)}{\left(\frac{P_3}{T_{ok3}} - \frac{P_5}{T_{ok4}} \right)} \left(\frac{P_2}{T_{ok2}} - \frac{P_o}{T_{ok1}} \right) \right]^2}, \quad (2.31)$$

$$c_{T_{sys4}} = \frac{\partial V_{sys}}{\partial T_{sys4}} = \frac{V_{ref} P_5 \left(\frac{P_2}{T_{ok2}} - \frac{P_o}{T_{ok1}} \right)^2}{T_{sys4}^2 \left(\frac{P_3}{T_{ok3}} - \frac{P_5}{T_{ok4}} \right) \left[\left(\frac{P_1}{T_{sys1}} - \frac{P_2}{T_{sys2}} \right) + \frac{\left(\frac{P_4}{T_{sys3}} - \frac{P_5}{T_{sys4}} \right)}{\left(\frac{P_3}{T_{ok3}} - \frac{P_5}{T_{ok4}} \right)} \left(\frac{P_2}{T_{ok2}} - \frac{P_o}{T_{ok1}} \right) \right]^2}. \quad (2.32)$$

Установление действительного значения объема стеклянной емкости

Перед установлением действительного значения объема стеклянной емкости выдерживали все оборудование и воду деионизованную в течение суток при 22 °С, т.к. именно при этой температуре происходят измерения удельной адсорбции газов.

Результат определения действительного объема при температуре 22 °С представляет собой среднее значение 3-х измерений, полученных в условиях повторяемости (в один день, через короткий промежуток времени).

Перед измерением действительного объема записывали начальные значения внешних условий (температура воздуха, атмосферное давление, относительная влажность окружающего воздуха, температура деионизованной воды), время начала измерений.

Устанавливали гирию массой 2 кг класса точности Е1 и обнуляли показания компаратора ССЕ 2004. Снимали с компаратора гирию и устанавливали пустую стеклянную емкость и записывали массу A_I . Повторяли вышеизложенные операции для получения трех измерений, т.е. $\{A_1, \dots, A_n\}$. Вычисляли массу пустой бутылки, m^{blank} и связанную с ней суммарную стандартную неопределенность, $u(m^{blank})$ по формулам:

$$m^{blank} = m_o + \bar{A}, \quad (2.33)$$

$$u(m^{blank}) = \sqrt{u^2(m_o) + u_A^2(A)}, \quad (2.34)$$

где m^{blank} - масса пустой емкости, г;

$u(m^{blank})$ - суммарная стандартная неопределенность, г;

m_o , $u(m_o)$ - действительное значение массы гири и связанная с ней стандартная неопределенность в соответствии с сертификатом калибровки;

$$\bar{A} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^n A_i, \quad (2.35)$$

$$u_A(A) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A})^2}{n \cdot (n-1)}}, \quad (2.36)$$

Далее емкость осторожно полностью заполняли деионизованной водой, следя за тем, чтобы не было пузырьков воздуха. Устанавливали гирию массой 2 кг класса точности Е1 и обнуляли показания компаратора ССЕ 2004. Снимали с компаратора гирию и устанавливали заполненную стеклянную емкость и записывали массу B_I . Повторяли вышеизложенные операции для получения трех измерений, т.е. $\{B_1, \dots, B_n\}$. Вычисляли массу заполненной емкости, m^{ful} , и связанную с ней суммарную стандартную неопределенность, $u(m^{ful})$, по формулам:

$$m^{ful} = m_o + \bar{B}, \quad (2.37)$$

$$u(m^{ful}) = \sqrt{u^2(m_o) + u_A^2(B)}, \quad (2.38)$$

где m^{ful} - масса заполненной емкости деионизованной водой, г;

$u(m^{ful})$ - суммарная стандартная неопределенность, г;

$$\bar{B} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^n B_i, \quad (2.39)$$

$$u_A(B) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (B_i - \bar{B})^2}{n \cdot (n-1)}}, \quad (2.40)$$

Массу деионизованной воды, которая полностью заполняет объем емкости, и связанную с ней неопределенность вычисляли по формулам:

$$m = m^{ful} - m_o^{blank}, \quad (2.41)$$

$$u_m = \sqrt{u^2(m^{blank}) + u^2(m^{ful})}, \quad (2.42)$$

В конце измерений записывали конечные значения внешних условий. Рассчитывали действительный объем емкости (V_0 , см³) согласно формуле

$$V_{ref} = m \cdot \left(\frac{1}{\bar{\rho}_{\text{воды}} - \bar{\rho}_{\text{возд}}} \right) \cdot \left(1 - \frac{\bar{\rho}_{\text{возд}}}{\rho_{\text{гирь}}} \right) \cdot [1 - \gamma(t - t_0)], \quad (2.43)$$

где m – масса деионизованной воды, г;

$\rho_{\text{ср(воды)}}$ – среднее значение плотности воды, полученное по (2.45), г/см³;

$\rho_{\text{ср(возд)}}$ – среднее значение плотности воздуха, полученное по (2.46), г/см³;

$\rho_{\text{гирь}}$ – плотность гирь, используемых при калибровке весов, предполагается равной 8 г/см³;

γ – коэффициент объемного теплового расширения материала емкости, для стекла равный $1 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$;

t – температура деионизованной воды, используемой при калибровке $^\circ\text{C}$;

t_0 – температура при нормальных условиях, равная 22 $^\circ\text{C}$.

$$\bar{\rho} = \frac{\rho_n + \rho_k}{2}, \quad (2.44)$$

где ρ_n – плотность (воды или воздуха) в начале измерений;

ρ_k – плотность (воды или воздуха) в конце измерений.

Действительное значение плотности деионизованной воды рассчитывали согласно формуле [284]

$$\rho_{\text{воды}} = \rho_{20} \left[1 - \frac{(t + a_1)^2 (t + a_2)}{a_3 (t + a_4)} \right], \quad (2.45)$$

где t – температура воды, $^\circ\text{C}$;

$a_1 = -3,983035 \text{ } ^\circ\text{C}$;

$a_2 = 301,797 \text{ } ^\circ\text{C}$;

$a_3 = 522528,9 \text{ } (^\circ\text{C})^2$;

$a_4 = 69,34881 \text{ } ^\circ\text{C}$;

$\rho_{20} = 0,999974950 \text{ г/см}^3$.

Действительное значение плотности воздуха рассчитывали согласно формуле

$$\rho_{\text{возд}} = \frac{PM_a}{z \cdot R \cdot T} \left(1 - x_v \cdot \left(1 - \frac{M_v}{M_a} \right) \right), \quad (2.46)$$

где $T = t_V + 273,15$ – температура окружающего воздуха, К;

P – давление воздуха атмосферное давление, Па;

R – универсальная газовая постоянная, Дж·моль⁻¹·К⁻¹;

x_v – мольная доля паров воды;

M_a – молярная масса сухого воздуха, равная $28,96546 \cdot 10^{-3}$ кг/моль;

M_v – молярная масса воды, $18,01528 \cdot 10^{-3}$ кг/моль;

z – коэффициент сжимаемости воздуха, $R/(\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1})$;

$$x_v = \varphi \cdot f \cdot \frac{P_{sv}}{P}, \quad (2.47)$$

$$\rho_{sv} = \exp(AT^2 + BT + C + D/T), \quad (2.48)$$

$$f = \alpha + \beta \cdot P + \gamma \cdot t_V^2, \quad (2.49)$$

$$z = 1 - \frac{P}{T} \cdot \left(\alpha_o + \alpha_1 \cdot t + \alpha_2 \cdot t^2 + (b_o + b_1 \cdot t) \cdot x_v + \right. \\ \left. (c_o + c_1 \cdot t) \cdot x_v^2 + \frac{P^2}{T^2} \cdot (d + e \cdot x_v^2) \right), \quad (2.50)$$

$$A = 1,2378847 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-2}, \quad B = -1,9121316 \cdot 10^{-2} \text{ К}^{-1}, \quad C = 33,93711047, \quad (2.51) \\ D = -6,3431645 \cdot 10^3 \text{ К}, \quad \alpha = 1,00062, \quad \beta = 3,14 \cdot 10^{-8} \text{ Па}^{-1}, \quad \gamma = 5,6 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-2}, \\ \alpha_o = 1,58123 \cdot 10^{-6} \text{ К} \cdot \text{Па}^{-1}, \quad \alpha_1 = -2,9331 \cdot 10^{-8} \text{ Па}^{-1}, \quad \alpha_2 = 1,1043 \cdot 10^{-10} \text{ К}^{-1} \cdot \text{Па}^{-1}, \\ b_o = 5,707 \cdot 10^{-6} \text{ К} \cdot \text{Па}^{-1}, \quad b_1 = -2,051 \cdot 10^{-8} \text{ Па}^{-1}, \quad c_o = 1,9898 \cdot 10^{-4} \text{ К} \cdot \text{Па}^{-1}, \\ c_1 = -2,376 \cdot 10^{-6} \text{ Па}^{-1}, \quad d = 1,83 \cdot 10^{-11} \text{ К}^2 \cdot \text{Па}^{-2}, \quad e = -0,765 \cdot 10^{-8} \text{ К}^2 \cdot \text{Па}^{-2}.$$

Суммарную стандартную неопределенность объема емкости рассчитывали по формуле

$$u_c(V) = \sqrt{(c_m u_m)^2 + (c_t u_t)^2 + (c_{\rho_{\text{воды}}} u_{\rho_{\text{воды}}})^2 + (c_{\rho_{\text{возд}}} u_{\rho_{\text{возд}}})^2 + \\ (c_{\rho_{\text{цир}}} u_{\rho_{\text{цир}}})^2 + (c_\gamma u_\gamma)^2}, \quad (2.52)$$

где c – коэффициенты чувствительности входных величин, которые рассчитывали по формулам (2.53) - (2.59);

u – стандартные неопределенности входных величин, которые рассчитывали по формулам (2.60) - (2.64)

$$c_m = \frac{\partial V_{\text{ref}}}{\partial m} = \left(\frac{1}{\bar{\rho}_{\text{воды}} - \bar{\rho}_{\text{возд}}} \right) \cdot \left(1 - \frac{\bar{\rho}_{\text{возд}}}{\rho_{\text{цир}}} \right) \cdot [1 - \gamma(t - t_o)], \quad (2.53)$$

$$c_t = \frac{\partial V_{\text{ref}}}{\partial t} = m \left(\frac{1}{\bar{\rho}_{\text{воды}} - \bar{\rho}_{\text{возд}}} \right) \cdot \left(1 - \frac{\bar{\rho}_{\text{возд}}}{\rho_{\text{цир}}} \right) \cdot [-\gamma], \quad (2.54)$$

$$c_{\bar{\rho}_{\text{воды}}} = \frac{\partial V_{\text{ref}}}{\partial \bar{\rho}_{\text{воды}}} = -m \cdot \left(1 - \frac{\bar{\rho}_{\text{возд}}}{\rho_{\text{цир}}} \right) \cdot \left(\frac{1}{(\bar{\rho}_{\text{воды}} - \bar{\rho}_{\text{возд}})^2} \right) \cdot [1 - \gamma(t - t_o)], \quad (2.55)$$

$$c_{\bar{\rho}_{\text{возд}}} = \frac{\partial V_{\text{ref}}}{\partial \bar{\rho}_{\text{возд}}} = m \cdot \left(\frac{1}{(\bar{\rho}_{\text{воды}} - \bar{\rho}_{\text{возд}})} \right) \cdot [1 - \gamma(t - t_o)]. \quad (2.56)$$

$$\cdot \left[\left(1 - \frac{\bar{\rho}_{\text{возд}}}{\rho_{\text{цир}}} \right) \cdot \left(\frac{1}{(\bar{\rho}_{\text{воды}} - \bar{\rho}_{\text{возд}})} \right) - \frac{1}{\rho_{\text{цир}}} \right],$$

$$c_{\rho_{\text{цир}}} = \frac{\partial V_{\text{ref}}}{\partial \rho_{\text{цир}}} = m \cdot \left(\frac{1}{\bar{\rho}_{\text{воды}} - \bar{\rho}_{\text{возд}}} \right) \cdot [1 - \gamma(t - t_o)] \cdot \frac{\bar{\rho}_{\text{возд}}}{\rho_{\text{цир}}^2}, \quad (2.57)$$

$$c_{\rho_{\text{цир}}} = \frac{\partial V_{\text{ref}}}{\partial \rho_{\text{цир}}} = m \cdot \left(\frac{1}{\bar{\rho}_{\text{воды}} - \bar{\rho}_{\text{возд}}} \right) \cdot [1 - \gamma(t - t_o)] \cdot \frac{\bar{\rho}_{\text{возд}}}{\rho_{\text{цир}}^2}, \quad (2.58)$$

$$c_\gamma = \frac{\partial V_{\text{ref}}}{\partial \gamma} = m \cdot \left(\frac{1}{\bar{\rho}_{\text{воды}} - \bar{\rho}_{\text{возд}}} \right) \cdot \left(1 - \frac{\bar{\rho}_{\text{возд}}}{\rho_{\text{цир}}} \right) \cdot [-(t - t_o)], \quad (2.59)$$

Стандартную неопределенность, связанную с определением температуры воды, рассчитывали по формуле

$$u_t = \sqrt{\frac{(\Delta t)^2}{12} + u^2(T_{o1}) + u^2(T_{o2})}, \quad (2.60)$$

где Δt – разность температур в начале и в момент завершения калибровки, °С;

$u(T_{01})$ - стандартная неопределенность измерений температуры с помощью эталонного термометра ПТСВ-2К-1, °С, равная 0,0005 °С;

$u(T_{02})$ - стандартная неопределенность измерений температуры с помощью измерителя температуры МИТ 2.05, °С, равная 0,0025 °С.

Стандартную неопределенность, связанную с определением плотности воды, рассчитывали по формуле

$$u_{\rho_{\text{воды}}} = \sqrt{\frac{(\Delta\rho_{\text{воды}})^2}{12} + 2\left(\frac{9 \cdot 10^{-7}}{2}\right)^2}, \quad (2.61)$$

где $\Delta\rho_{\text{воды}}$ – разность плотности воды в начале и в момент завершения калибровки, которую рассчитывали согласно формуле (2.45), г/см³.

Стандартную неопределенность, связанную с определением плотности воздуха, рассчитывали по формуле

$$u_{\rho_{\text{возд}}} = \rho_{\text{возд}} \sqrt{\frac{(\Delta\rho_{\text{возд}})^2}{12} + 2\left[\begin{aligned} & \left((22 \cdot 10^{-6})^2 + (1 \cdot 10^{-5} \cdot u(P))^2 + \right. \\ & \left. + (4 \cdot 10^{-3} \cdot u(t_V))^2 + (9 \cdot 10^{-3} \cdot u(\varphi))^2 + (0,4 \cdot u(\text{CO}_2))^2 \right)^2 \end{aligned} \right]} = \\ = \rho_{\text{возд}} \sqrt{\frac{(\Delta\rho_{\text{возд}})^2}{12} + 2\left[\begin{aligned} & \left((22 \cdot 10^{-6})^2 + (1 \cdot 10^{-5} \cdot 76)^2 + \right. \\ & \left. + (4 \cdot 10^{-3} \cdot 0,055)^2 + (9 \cdot 10^{-3} \cdot 0,6)^2 + (0,4 \cdot 500 \cdot 10^{-6})^2 \right)^2 \end{aligned} \right]}}, \quad (2.62)$$

где $\Delta\rho_{\text{возд}}$ - разность плотности воздуха в начале и в момент завершения калибровки, которую рассчитывали при соответствующих условиях (Т, φ, Р) согласно формуле (2.46) (2.47).

Стандартную неопределенность, связанную с определением плотности гири, г, рассчитывали по формуле (предполагая нормальное распределение)

$$u_{\rho_{\text{гирь}}} = \frac{0,06}{2}, \quad (2.63)$$

Стандартную неопределенность, связанную с определением коэффициента объемного теплового расширения материала емкости, рассчитывали по формуле (предполагая равномерное распределение)

$$u_{\gamma} = \frac{5 \cdot 10^{-7}}{\sqrt{3}}. \quad (2.64)$$

По представленным уравнениям (2.7) - (2.64) была проведена калибровка внутреннего объема. На каждом шаге проводилось фиксирование параметров, которые представлены в шагах 7-8. Результаты измерений представлены в таблицах 2.6-2.9.

Таблица 2.6 - Результаты измерений давления и температуры, полученные в соответствии с шагами, изложенными в пунктах 1-8 (подключена стеклянная емкость вместимостью $(580,6321 \pm 0,0005) \text{ см}^3$)

№	P_0 , кПа	$T_{\text{sys}0}$, К	$T_{\text{ок}0}$, К	P_1 , кПа	$T_{\text{sys}1}$, К	$T_{\text{ок}1}$, К	P_2 , кПа	$T_{\text{sys}2}$, К	$T_{\text{ок}2}$, К
1	0,00004	298,21	293,25	111,01	298,22	293,75	11,840	298,22	293,35
2	0,00002	298,22	295,05	110,076	298,22	294,95	11,735	298,22	294,15
3	0,00003	296,87	291,45	111,101	296,83	292,95	11,814	296,82	292,15
4	0,00002	296,67	291,15	113,202	296,64	290,95	12,037	296,62	292,45
5	0,00002	296,50	291,75	111,145	296,47	291,0	11,821	296,46	290,75
6	0,00001	296,34	292,85	109,953	296,32	291,8	11,71	296,32	291,25
7	0,00002	296,23	291,05	111,564	296,21	291,6	11,878	296,2	292,75
8	0,00001	296,12	291,35	112,681	296,10	290,9	11,998	296,09	290,75
9	0,00001	296,00	290,95	114,497	295,98	292,9	12,209	295,98	292,55
10	0,00001	295,92	291,45	112,975	295,91	290,9	12,033	295,94	291,85

Таблица 2.7 - Результаты измерений давления и температуры, полученные в соответствии с шагами, изложенными в пунктах 1-8 (подключена металлическая заглушка)

№	P_3 , кПа	$T_{\text{sys}3}$, К	$T_{\text{ок}3}$, К	P_4 , кПа	$T_{\text{sys}4}$, К	$T_{\text{ок}4}$, К	P_5 , кПа	$T_{\text{sys}5}$, К	$T_{\text{ок}5}$, К
1	0,00003	298,16	293,65	104,518	298,16	293,65	99,944	298,16	293,65
2	0,00003	298,16	293,65	104,518	298,16	293,65	99,944	298,16	293,65
3	0,00004	299,95	293,05	110,386	299,9	293,15	10,561	298,88	293,05
4	0,00005	299,82	292,85	111,864	299,75	292,95	106,97	299,68	292,85
5	0,00003	299,58	292,55	112,481	299,47	292,45	107,56	299,43	292,35
6	0,00002	297,83	292,25	109,918	297,78	291,15	105,108	297,76	290,95
7	0,00002	297,55	292,95	109,852	297,5	291,15	105,05	297,48	291,05
8	0,00002	295,89	291,05	102,69	295,87	290,85	98,209	295,88	291,45
9	0,00001	295,86	292,55	111,407	295,86	291,35	106,548	295,85	290,95
10	0,00001	295,84	291,45	109,466	295,83	292,85	104,69	295,82	291,95

Таблица 2.8 - Результаты расчетов внутреннего объема системы, вычисленные на основе уравнения (2.7) и данных, представленных в таблицах 2.6-2.7

№	Внутренний объем системы V_{sys} , см^3
1	70,8605
2	70,6303
3	70,5751
4	70,4543
5	70,8442
6	70,7954
7	70,3807
8	70,8501
9	70,4985
10	70,5623

Таблица 2.9 - Характеристики неопределенности внутреннего объема системы анализатора

Наименование характеристик	Значение характеристик	Единица величины
Среднее значение результатов измерений внутреннего объема системы эталона	70,6451	см ³
Стандартная неопределенность типа А результата измерения внутреннего объема системы	0,06	см ³
Стандартная неопределенность типа В результата измерения внутреннего объема системы	0,08	см ³
Суммарная стандартную неопределенность (u_c) результата измерения внутреннего объема системы	0,06	см ³
Коэффициент охвата	2,0	
Расширенная неопределенность результата измерения внутреннего объема системы	0,11	см ³
Расширенная неопределенность в относительной форме результата измерения внутреннего объема системы	0,16	%

Многочисленные исследования метрологических характеристик встроенного объема системы в течение 5 лет показали высокую стабильность внутреннего объема. Заданное значение в установке составляет 70,6313 см³. Среднеарифметическое значение результатов измерений составляет 70,6451 см³. Среднее расхождение между заданным значением и измеренным составляет 0,01 см³.

Стандартная неопределенность измерений встроенного объема системы составляет 0,06 см³. Полученные данные подтверждают высокую стабильность внутреннего объема системы ЭУ, а для расчета неопределенности удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и размера пор твердых веществ и материалов использовано значение относительной стандартной неопределенности 0,08 %.

2.2.4 Теоретический анализ источников неопределенности и алгоритм оценки неопределенности измерений удельной адсорбции газов

Измерения удельной адсорбции газов выполняются на эталонной установке, реализующей объемный (газоадсорбционный) метод измерений. Суть метода заключается в следующем: если твердое порошкообразное или пористое вещество поместить в замкнутое пространство, заполненное газом или паром при определенном давлении, твердое вещество начинает адсорбировать газ и его масса возрастает, а давление газа уменьшается. Спустя некоторое время давление становится постоянным масса вещества перестает увеличиваться. Если известны объемы сосуда (системы) и твердого порошкообразного или пористого вещества, то основываясь на законах идеальных газов, по понижению давления в замкнутом объеме сосуда можно рассчитать количество адсорбированного газа.

При реализации низкотемпературной адсорбции азота ампулу с образцом размещали в сосуде Дьюара с жидким азотом с температурой $T_{adc} = 77$ К (-196 °С), а остальную измерительную часть установки - при другой температуре T_2 , например, при 293К. В этом случае при расчете числа молей адсорбтива использовали приведение к нормальным условиям по уравнению Ван-дер-Ваальса с введением поправок на неидеальность газа. Далее в дозировщик вводили адсорбтив при другом давлении P_2 , которое больше P_1 при измерении адсорбционной ветви изотермы или меньше P_1 при измерении десорбционной ветви изотермы. Расчет величин адсорбции во всех случаях проводили путем вычислений числа молей адсорбтива в газовой фазе до и после открытия крана. Последовательное увеличение давления адсорбтива в дозировщике или его снижение позволяют измерять адсорбционную и десорбционную ветви изотермы, число необходимых шагов или точек измерения задается пользователем при измерениях в программном обеспечении анализатора.

Для проведения высокоточных измерений с учетом неидеальности газа уравнение измерений для удельной адсорбции имеет вид [17, 76, 78]:

$$A_i = A_{i-1} + \frac{1}{mV_m} \left[\left[\frac{P_i \cdot V_{sys}}{T_i} - \frac{P'_i \cdot V_{sys}}{T'_i} \right] \cdot \frac{T_{STD}}{P_{STD}} + \frac{V_{fc} (P'_{i-1} - P'_i)}{P_{STD}} + \frac{\alpha V_{Lc} (P'^2_{i-1} - P'^2_i)}{P_{STD}} \right], \quad (2.65)$$

$$A_0 = 0, P'_0 = 0, \quad (2.66)$$

где $i = 1, 2, \dots, N$, N - количество точек относительных давлений, которые задаются для получения изотермы, в зависимости от анализируемого вещества от 50 до 300;

m - масса навески анализируемого вещества, кг;

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 для учета неидеальности газа в сосуд Дьюара (в случае азота около 77 К), 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 ± 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.

Для определения адсорбционной и десорбционной ветвей проводили измерения удельной адсорбции газов от 50 до 300 значений равновесных давлений, как правило, равномерно расположенных в измеряемом диапазоне давлений для адсорбционной и десорбционной ветвей изотермы. Модель измерений (2.66) была получена из анализа научно-технической литературы [17], а также получена из уравнений, приведенных в международных стандартах [76], [78], и в связи с этим считается обоснованной и международно признанной. Аналогичное утверждение справедливо для других производных величин, вычисляемых газoadсорбционным методом из значений удельной адсорбции газов: удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, для которых также в зависимости от размеров пор в работе выбраны международно признанные модели и теории для их определения [76-78].

Для оценивания неопределенности измерений запишем полное уравнение измерений с учетом всех влияющих факторов:

$$A_i = A_{i-1} + \frac{1}{mV_m} \left[\left[\frac{P_i \cdot V_{sys}}{T_i} - \frac{P'_i \cdot V_{sys}}{T'_i} \right] \cdot \frac{T_{STD}}{P_{STD}} + \frac{V_{fc} (P'_{i-1} - P'_i)}{P_{STD}} + \frac{\alpha V_{Lc} (P'^2_{i-1} - P'^2_i)}{P_{STD}} \right] + \Delta_{ri}^A + \Delta_{mi}^A + \Delta_{Ti}^{A1} + \Delta_{Pi}^A + \Delta_{ii}^A + \Delta_{Ti}^{A2} \quad (2.67)$$

где Δ_{ri}^A - повторяемость измерений в i -й точке, моль/кг;

Δ_{mi}^A - смещение, связанное с отклонением массы навески анализируемого вещества от оптимальной в i -й точке, моль/кг;

Δ_{Ti}^{A1} - смещение, связанное с отклонением температуры дегазации от оптимальной в i -й точке, моль/кг (первый порядок малости);

Δ_{Pi}^A - смещение, связанное с отклонением давления дегазации от оптимального в i -й точке, моль/кг;

Δ_{ii}^A - смещение, связанное с отклонением времени дегазации анализируемого вещества от оптимального в i -й точке, моль/кг;

Δ_{Ti}^{A2} - смещение, связанное с отклонением температуры дегазации от оптимальной в i -й точке, моль/кг (второй порядок малости), моль/кг.

Источники неопределенности измерения удельной адсорбции газов

Точность измерения удельной адсорбции зависит от множества факторов, диаграмма «причина-следствие» приведена на рис.2.8. Таким образом, точность измерений удельной адсорбции зависит от точности измерений величин, входящих в уравнение измерений: массы адсорбента, давлений, температуры и объемов. Также следует отметить, что неопределенность увеличивается от точки к точке, т.к. каждая последующая точка вычисляется на основе предыдущей. Другими важными источниками неопределенности измерений, не входящими непосредственно в уравнение измерений, являются [17, 57]:

- постоянство поддержания температуры (термостатирование, которое реализовано посредством термостатирования помещения с помощью кондиционера при температуре 22 °С);

- время контакта образца с атмосферой после термотренировки (полностью исключено путем использования специальных клапанов на измерительных пробирках);

- постоянство поддержания уровня жидкого азота в сосуде Дьюара (данное влияние сведено к минимуму путем использования пористой фритты, которая обеспечивает постоянное охлаждение пробирки с образцом вне зависимости от уровня жидкого азота в сосуде Дьюара в процессе проведения измерения. Также при каждом измерении применялся стеклянный стержень, который позволяет свести к минимуму свободный объем);

- точность измерения свободного объема ампулы V_1 , часть которого занята образцом. Если объем V_1 точно соответствует свободному объему, который занимает газ в условиях эксперимента, то рассчитываемые по уравнению (2.65) величины действительно соответствуют избыточной адсорбции по Гиббсу (величина n_0 равна полному содержанию компонента в системе, а (n_1+n_2) - его содержанию в модельной системе сравнения при отсутствии адсорбции). Более строгий анализ [68] показывает, что величина свободного объема, измеренная в условиях калибровки гелием при 298 К, может несколько отличаться от свободного объема в условиях адсорбции азота при 77 К из-за эффектов термического расширения материала ампулы и образца. Данная неопределенность должна оцениваться для каждого материала индивидуально;

- недоступный объем образца, который может также зависеть от температуры и деформаций при адсорбции, что также вносит вклад в неопределенность измерений, который индивидуален и должен оцениваться для каждого вещества;

- методические источники неопределенности: температура, давление и время дегазации. Данные параметры формально не входят в уравнения измерений и выбираются оптимальным образом в процессе разработки методик воспроизведения единиц величин на ГЭТ 210. Документируются оптимальные параметры для каждого вещества в соответствующей методике воспроизведения. Допустимые отклонения от оптимальных параметров на ГЭТ 210 оценены в процессе разработки методик воспроизведения. Влияние данных факторов оценивается для каждого вещества индивидуально методом полнофакторного эксперимента в процессе разработки методики воспроизведения, а в дальнейшем приписывается последующим измерениям на ГЭТ 210 как априорная информация.

Перед проведением измерения каждого образца запускали измерение «свободного объема», т.е. объема пробирки с помещенным в нее образцом. Рассчитывали «теплый объем», V_f , пространства при стандартной температуре:

$$\frac{P_1 V_{sys}}{T_1} = P_2 \left(\frac{V_{sys}}{T_1} + \frac{V_f}{T_{STD}} \right) \quad \text{или} \quad V_f = \frac{P_1 T_{STD} V_{sys} - P_2 T_{STD} V_{sys}}{P_2 T_1}, \quad (2.68)$$

где P_1 - давление гелия в системном объеме, Па;

P_2 - давление гелия в системе после открытия крана на образец, Па;

V_{sys} - объем системы, м³;

T_{STD} - температура при нормальных условиях (н.у.), 273,15 К;

T - температура системы, К.

Рассчитывали кажущийся объем свободного пространства - «холодный объем», когда пробирка погружена в жидкий азот, V_{fc} , как:

$$\frac{P_1 V_{sys}}{T_1} = P_3 \left(\frac{V_{sys}}{T_1} + \frac{V_{fc}}{T_{STD}} \right) \quad \text{или} \quad V_{fc} = \frac{P_1 T_{STD} V_{sys} - P_3 T_{STD} V_{sys}}{P_3 T_1}, \quad (2.69)$$

где P_3 - давление гелия в системе после погружения пробирки для образца в сосуд Дьюара, наполненный жидким азотом.

Рассчитывали объем пространства пробирки при температуре жидкого азота для учета неидеальности азота, используя уравнение:

$$V_{Lc} = \frac{V_{fc} - V_f}{1 - \frac{T_c}{T_{amb}}}, \quad (2.70)$$

где V_{fc} - «холодный объем» - свободный объем пространства, определенный при погружении пробирки для образца в сосуд Дьюара с жидким азотом;

V_f - «теплый объем» - свободный объем пространства, определенный при помощи пробирки для образца при температуре окружающей среды;

T_c - температура в сосуде Дьюара;

T_{amb} - температура окружающей среды.

Таблица 2.10 - Инструментальные источники неопределенности воспроизведения удельной адсорбции газов

Наименование величины	Вид распределения, задаваемый при оценивании характеристик неопределенности методом Монте-Карло	Задаваемые параметры	Сведения о неопределенности входных величин
m - масса навески, г	Равномерное $\bar{X} \pm U$	$U = 0,00016$ г $U = 0,11$ °С $U = 1,2$ % $U = 152$ Па $U = 0,00022$ г (учитывая, что для определения массы навески проводится два взвешивания, а также с учетом неопределенности измерений параметров окружающей среды)	Сертификат калибровки на весы ХР 205; Сертификат калибровки термогигрометра электронного CENTER 313; Сертификат калибровки датчика давления мембранно-емкостного Баратрон 690A13TRA
V_m - молярный объем идеального газа при нормальных условиях, м ³ /моль	Нормальное \bar{X} ; СКО	$\bar{X} = 0,022413968$ м ³ /моль $u = 0,00000004$ м ³ /моль	Справочные данные CODATA [280]
P_i - начальное давление в известном системном объеме в 1-й точке изотермы сорбции, Па	Равномерное $\bar{X} \pm U$	$U=1,0$ Па при $P \leq 100$ Па $U=0,2$ % при $100 < P \leq 1000$ Па, $U=0,1$ % при $1000 < P \leq 1,133 \cdot 10^5$ Па	Калибровка встроенных датчиков 1 раз в год
P'_i - давление после открытия клапана, соединяющего известным объемом с пробиркой и образцом, и установления равновесия в системе в 1-й точке изотермы сорбции, Па	Равномерное $\bar{X} \pm U$	$U=1,0$ Па при $P \leq 100$ Па $U=0,2$ % при $100 < P \leq 1000$ Па, $U=0,1$ % при $1000 < P \leq 1,133 \cdot 10^5$ Па	Калибровка встроенных датчиков 1 раз в год
Внутренний объем системы, см ³	Нормальное \bar{X} ; СКО	$\bar{X} = 70,6313 \cdot 10^{-6}$ м ³ $u = 0,16 \cdot 10^{-6}$ м ³	Калибровка встроенных датчиков 1 раз в год
Температура газа, К	Равномерное $\bar{X} \pm U$	$\bar{X} = 295,15$ К; $U = 0,02$ К	Калибровка встроенных датчиков 1 раз в год
Давление после установления равновесия с образцом, Па	Равномерное $\bar{X} \pm U$	$U=1,0$ Па при $P \leq 100$ Па $U=0,2$ % при $100 < P \leq 1000$ Па, $U=0,1$ % при $1000 < P \leq 1,133 \cdot 10^5$ Па	Калибровка встроенных датчиков 1 раз в год
α - коэффициент неидеальности газа	Нормальное \bar{X} ; СКО	$\bar{X} = 0,464 \cdot 10^{-6}$ Па ⁻¹ $u = 2,32 \cdot 10^{-8}$ Па ⁻¹	ISO 15901-2:2006(E) Journal of colloid and interface science 183, 291-294 (1994). Article No 0547
V_{fc} - «холодный» объем, м ³	Смешанное, полученное методом Монте-Карло	В соответствии с уравнением (2.69) или методом Монте-Карло	Оценивание при каждом измерении
V_{Lc} - объем для учета неидеальности азота, м ³	Смешанное, полученное методом Монте-Карло	В соответствии с уравнением (2.70) или методом Монте-Карло	Оценивание при каждом измерении
Повторяемость измерений	Нормальное $\Delta_{ri}^A=0$, СКО= u_A	u_A – стандартная неопределенность типа А	Оценивание по результатам многократных измерений

Наименование величины	Вид распределения, задаваемый при оценивании характеристик неопределенности методом Монте-Карло	Задаваемые параметры	Сведения о неопределенности входных величин
Масса навески, г	Равномерное $\Delta_{mi}^A \pm U_{mi1}^A(X_1)$, $\Delta_{mi}^A = 0$	$U_{mi1}(X_1) = b_{m1}^A \theta_m(X_1)$, $\theta_m(X_1) = 0,1 \text{ г}$	Оценивание при разработке методик воспроизведения
Максимальная температура дегазации, К (первый порядок)	Равномерное $\Delta_{Ti}^{A1} \pm U_{mi2}^{A1}(X_2)$, $\Delta_{Ti}^{A1} = 0$	$U_{mi2}^A(X_2) = b_{m2}^A \theta_m(X_2)$, $\theta_m(X_2) = 2 \text{ К}$	Оценивание при разработке методик воспроизведения
Давление дегазации, Па	Равномерное $\Delta_{Pi}^A \pm U_{mi3}^A(X_3)$, $\Delta_{Pi}^A = 0$	$U_{mi3}^A(X_3) = b_{m3}^A \theta_m(X_3)$, $\theta_m(X_3) = 0,03 \text{ Па}$	Оценивание при разработке методик воспроизведения
Время дегазации, мин	Равномерное $\Delta_{ti}^A \pm U_{mi4}^A(X_4)$, $\Delta_{ti}^A = 0$	$U_{mi4}^A(X_4) = b_{m4}^A \theta_m(X_4)$, $\theta_m(X_4) = 1 \text{ мин}$	Оценивание при разработке методик воспроизведения
Максимальная температура дегазации, К (второй порядок)	Равномерное $\Delta_{Ti}^{A2} \pm U_{mi5}^A(X_2)$, $\Delta_{Ti}^{A2} = 0$	$U_{mi5}^A(X_2) = b_{m5}^A \theta_m^2(X_2)$, $\theta_m(X_2) = 2 \text{ К}$	Оценивание при разработке методик воспроизведения

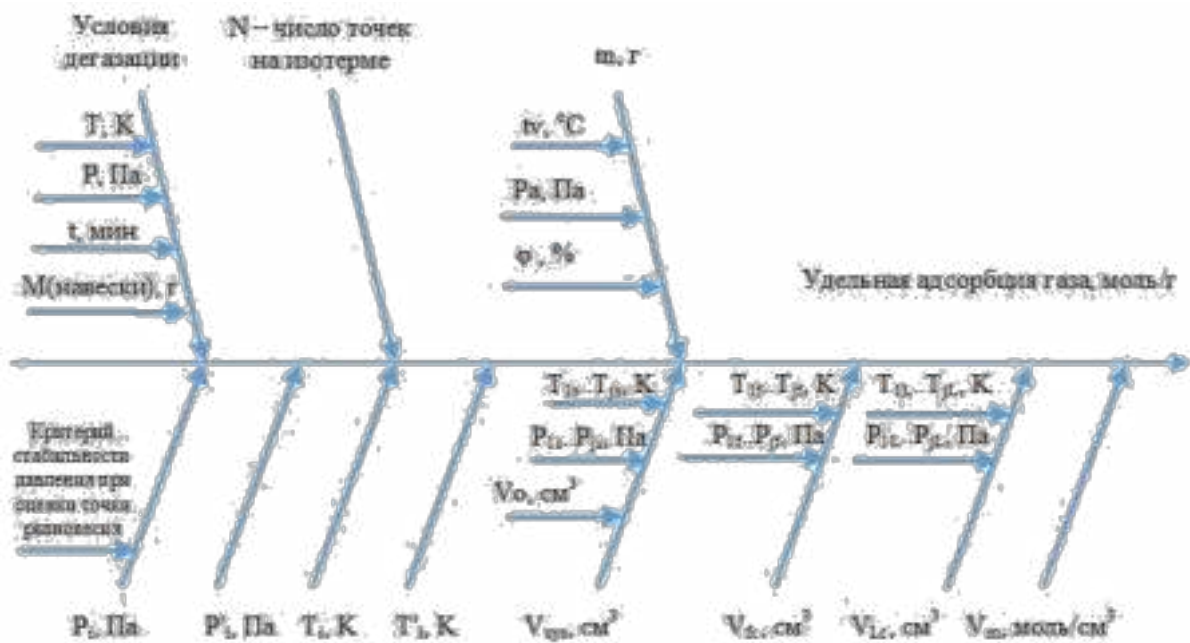


Рисунок 2.8 - Диаграмма «причина-следствие» при измерении удельной адсорбции газов

Стандартную неопределенность типа В для результата измерений объемов: «теплого», «холодного», «объема для учета неидеальности азота» оценивали по формуле:

$$u_v = \sqrt{\sum_{i=1} \left(\frac{\partial V}{\partial X_i} \right)^2} u^2(X_i), \quad (2.71)$$

где $u(X_i)$ - стандартные неопределенности величин, входящих в уравнения измерений, поочередно «теплый», «холодный», «объем для учета неидеальности азота»;

V - под V понимаются поочередно «теплый», «холодный», «объем для учета неидеальности азота».

Коэффициенты чувствительности для «теплого объема» (2.68) рассчитывали по уравнениям:

$$\frac{\partial V_f}{\partial P_1} = \frac{T_{STD} V_{sys}}{P_2 T_1}, \quad (2.72)$$

$$\frac{\partial V_f}{\partial P_2} = - \frac{P_1 T_{STD} V_{sys} - P_2 T_{STD} V_{sys}}{P_2^2 T_1} - \frac{T_{STD} V_{sys}}{P_2 T_1}, \quad (2.73)$$

$$\frac{\partial V_f}{\partial T_1} = - \frac{P_1 T_{STD} V_{sys} - P_2 T_{STD} V_{sys}}{P_2 T_1^2}, \quad (2.74)$$

$$\frac{\partial V_f}{\partial V_{sys}} = \frac{P_1 T_{STD} - P_2 T_{STD}}{P_2 T_1}, \quad (2.75)$$

Коэффициенты чувствительности для «холодного объема» (2.69) рассчитывали по уравнениям:

$$\frac{\partial V_{fc}}{\partial P_1} = \frac{T_{STD} V_{sys}}{P_3 T_1}, \quad (2.76)$$

$$\frac{\partial V_{fc}}{\partial P_3} = - \frac{P_1 T_{STD} V_{sys} - P_3 T_{STD} V_{sys}}{P_3^2 T_1} - \frac{T_{STD} V_{sys}}{P_3 T_1}, \quad (2.77)$$

$$\frac{\partial V_{fc}}{\partial T_1} = - \frac{P_1 T_{STD} V_{sys} - P_3 T_{STD} V_{sys}}{P_3 T_1^2}, \quad (2.78)$$

$$\frac{\partial V_{fc}}{\partial V_{sys}} = \frac{P_1 T_{STD} - P_3 T_{STD}}{P_3 T_1}, \quad (2.79)$$

Коэффициенты чувствительности для «объема, учитывающего неидеальность азота», (2.70) рассчитывали по уравнениям:

$$\frac{\partial V_{Lc}}{\partial V_{fc}} = - \frac{1}{\frac{T_c}{T_{amb}} - 1}, \quad (2.80)$$

$$\frac{\partial V_{Lc}}{\partial V_f} = \frac{1}{\frac{T_c}{T_{amb}} - 1}, \quad (2.81)$$

$$\frac{\partial V_{Lc}}{\partial T_c} = \frac{V_f - V_{fc}}{T_{amb} \left(\frac{T_c}{T_{amb}} - 1 \right)^2}, \quad (2.82)$$

$$\frac{\partial V_{Lc}}{\partial T_{amb}} = \frac{T_c(V_f - V_{fc})}{T_{amb}^2 \left(\frac{T_c}{T_{amb}} - 1 \right)^2}, \quad (2.83)$$

Также оценивали стандартные неопределенности объемов «теплого», «холодного», «объем для учета неидеальности азота» на эталонной установке методом трансформирования распределений, т.е. методом Монте-Карло, в специальном программном обеспечении MathCad в соответствии с ГОСТ 34100.3.1 [273]. При этом использовали параметры распределений для генерации случайных чисел, представленные в таблице 2.10. Количество случайных чисел задавали не менее 10^4 значений. В данном случае оценки, полученные для стандартной неопределенности «холодного» и «тёплого» объемов методами GUM и Монте-Карло, являются сопоставимыми, и ввиду этого более простой способ по GUM использовался в расчетах при дальнейших вычислениях.

Расчет неопределенности удельной адсорбции проводили методами CUM и Монте-Карло. Перед проведением расчета неопределенности проводили приведение удельной адсорбции газов к одним и тем же значениям давления методом линейной интерполяции, в качестве которых, как правило, служит столбец давлений, который был получен при первом измерении (т.к. от изотермы к изотерме значения относительных давления отличаются от заданных значений в пределах $\pm 5\%$). Формула приведения имеет вид:

$$A_{ci} = \left(\frac{A_{i+1} - A_i}{\left(\frac{P}{P_o} \right)_{i+1} - \left(\frac{P}{P_o} \right)_i} \right) \left(\left(\frac{P}{P_o} \right)_{ci} - \left(\frac{P}{P_o} \right)_i \right) + A_i, \quad (2.84)$$

где $\left(\frac{P}{P_o} \right)_{ci}$ - заданное относительное давление, к которому приводятся все изотермы для

дальнейшей обработки в i -й точке. Давление $\left(\frac{P}{P_o} \right)_{ci}$ находится в интервале

$$\left(\frac{P}{P_o} \right)_i < \left(\frac{P}{P_o} \right)_{ci} < \left(\frac{P}{P_o} \right)_{i+1};$$

A_{i+1} , A_i - значения удельной адсорбции, соответствующие i и $i+1$ точкам на изотерме сорбции, соответственно, моль/кг;

$\left(\frac{P}{P_o} \right)_{i+1}$, $\left(\frac{P}{P_o} \right)_i$ - относительные давления, соответствующие i и $i+1$ точкам на изотерме сорбции.

A_{ci} - интерполированное значение удельной адсорбции газов, полученное при анализе образца при соответствующем заданном относительном давлении $\left(\frac{P}{P_o} \right)_{ci}$, моль/кг.

Стандартную неопределенность типа A результата измерения удельной адсорбции на эталонной установке в i -й точке на изотерме, u_{Ai} , оценивали по формуле (при этом учитывали, чтобы величины удельной адсорбции были взяты при одних и тех же относительных давлениях, т.е. расчеты проводили после линейной интерполяции):

$$u_{A_i} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (A_{ij} - \bar{A}_i)^2}{n(n-1)}}, \quad (2.85)$$

где A_{ij} – j -ый результат единичного воспроизведения удельной адсорбции на ГЭТ 210 в i -й точке на изотерме, моль/кг;

$$\bar{A}_i = \frac{\sum_{j=1}^n A_{ij}}{n} - \text{результат воспроизведения удельной адсорбции на ГЭТ 210 в } i\text{-й точке}$$

на изотерме, моль/кг;

n – число единичных измерений.

Стандартную неопределенность типа В результата измерения удельной адсорбции в i -й точке на изотерме, находили по формуле:

$$u_{B_i} = \sqrt{\sum_{g=1}^l c_i^2 u_i^2(X_g) + \sum_{k=1}^W u_{mik}^2(X_k)}, \quad (2.86)$$

где $u_i(X_g)$ – стандартные неопределенности в i -й точке на изотерме величин X_g , входящих в уравнение измерений, констант в соответствии со справочными данными CODATA, а также величин, которые оцениваются при каждом проведении измерений («теплого» и «холодного» объемов),

коэффициенты чувствительности рассчитывали по уравнениям:

$$c(m)_i = \frac{\partial A_i}{\partial m} = -\frac{1}{V_m m^2} \left(\left(\frac{P_i V_{sys}}{T_i} - \frac{P'_i V_{sys}}{T'_i} \right) \frac{T_{STD}}{P_{STD}} - \frac{V_{fc} (P'_{i-1} - P'_i)}{P_{STD}} + \alpha V_{Lc} \frac{(P'_{i-1} - P'_i)^2}{P_{STD}} \right), \quad (2.87)$$

$$c(P_i)_i = \frac{\partial A_i}{\partial P_i} = \frac{1}{m V_m} \frac{T_{STD}}{P_{STD}} \frac{V_{sys}}{T_i}, \quad (2.88)$$

$$c(P'_i)_i = \frac{\partial A_i}{\partial P'_i} = -\frac{1}{m V_m} \left(\frac{V_{sys}}{T'_i} \frac{T_{STD}}{P_{STD}} + \frac{V_{fc}}{P_{STD}} + \frac{2\alpha V_{Lc} P'_i}{P_{STD}} \right), \quad (2.89)$$

$$c(T_i)_i = \frac{\partial A_i}{\partial T_i} = -\frac{1}{m V_m} \frac{P'_i V_{sys}}{T_i^2} \frac{T_{STD}}{P_{STD}}, \quad (2.90)$$

$$c(V_{sys})_i = \frac{\partial A_i}{\partial V_{sys}} = \frac{1}{m V_m} \frac{T_{STD}}{P_{STD}} \left(\frac{P_i}{T_i} - \frac{P'_i}{T'_i} \right), \quad (2.91)$$

$$C(P'_{i-1})_i = \frac{\partial A_i}{\partial P'_{i-1}} = \frac{1}{m V_m P_{STD}} (V_{fc} + 2\alpha V_{Lc} P'_{i-1}), \quad (2.92)$$

$$C(V_{fc})_i = \frac{\partial A_i}{\partial V_{fc}} = \frac{1}{m V_m} \frac{(P'_{i-1} - P'_i)}{P_{STD}}, \quad (2.93)$$

$$C(V_{Lc})_i = \frac{\partial A_i}{\partial V_{Lc}} = \frac{\alpha}{m V_m} \frac{(P'_{i-1} - P'_i)^2}{P_{STD}}, \quad (2.94)$$

$$C(\alpha)_i = \frac{\partial A_i}{\partial \alpha} = \frac{V_{Lc}}{m V_m} \frac{(P'_{i-1} - P'_i)^2}{P_{STD}}, \quad (2.95)$$

$$c(V_m)_i = \frac{\partial A_i}{\partial V_m} = -\frac{1}{m V_m^2} \left(\left(\frac{P_i V_{sys}}{T_i} - \frac{P'_i V_{sys}}{T'_i} \right) \frac{T_{STD}}{P_{STD}} + \frac{V_{fc} (P'_{i-1} - P'_i)}{P_{STD}} + \alpha V_{Lc} \frac{(P'_{i-1} - P'_i)^2}{P_{STD}} \right), \quad (2.96)$$

$$c(V_m)_i = \frac{\partial A_i}{\partial A_{i-1}} = 1, \quad (2.97)$$

$\sum_{k=1}^W u_{mik}^2 (X_k)$ - данные неопределенности связаны с методическими источниками k -го

фактора (масса навески, температура, время и давление дегазации) в i -й точке на изотерме.

Для оценивания методических величин проводили факторный эксперимент (таблица 2.11) и его обработку методом регрессионного анализа для оценивания коэффициентов регрессии по модели (взаимодействия между факторами не оценивали ввиду их отсутствия из физических соображений. Второй порядок учитывали только в случае, если по результатам предварительных экспериментов была обнаружена существенная нелинейность вблизи оптимальных параметров. По результатам большого числа экспериментов нелинейность наблюдали только в случае варьирования температуры дегазации. При этом, как в случае температуры ниже оптимальной результат измерения удельной поверхности является заниженным, т.к. не полностью очищена поверхность, так и в случае температуры выше оптимальной результат также являлся заниженным ввиду того, что происходит спекание материала) [17]:

$$\Delta A = A - A_o = b_{m1}(m - m_o) + b_{m2}(T - T_o) + b_{m3}(P - P_o) + b_{m4}(t - t_o) + b_{m5}(T - T_o)^2, \quad (2.98)$$

где $b_{m1}, b_{m2}, b_{m3}, b_{m4}, b_{m5}$ - неопределенные коэффициенты модели. Для оценки коэффициентов регрессии использовали РТС MathCad Prime 4.0 или «Пакет анализа» в Microsoft Excel; m, T, P, t - текущие значения методических факторов процедуры подготовки пробы (дегазации);

m_o, T_o, P_o, t_o - оптимальные значения методических факторов процедуры подготовки пробы (дегазации), которые устанавливаются при разработке методик воспроизведения единицы.

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^W u_{mik}^2 (X_k) = & b_{m1}^2 \left(\frac{\theta_m(X_1)}{\sqrt{3}} \right)^2 + b_{m2}^2 \left(\frac{\theta_m(X_2)}{\sqrt{3}} \right)^2 + \\ & + b_{m3}^2 \left(\frac{\theta_m(X_3)}{\sqrt{3}} \right)^2 + b_{m4}^2 \left(\frac{\theta_m(X_4)}{\sqrt{3}} \right)^2 + b_{m5}^2 \left(\frac{\theta_m(X_2)}{\sqrt{3}} \right)^4, \end{aligned} \quad (2.99)$$

где $\theta_m(X_1)$ - допускаемое отклонение от оптимальной массы при измерении;
 $\theta_m(X_2)$ - допускаемое отклонение от оптимальной температуры при измерении
 $\theta_m(X_3)$ - допускаемое отклонение от оптимального давления дегазации при измерении;
 $\theta_m(X_4)$ - допускаемое отклонение от оптимального времени дегазации при измерении.

Таблица 2.11 Основные методические источники неопределенности, объединенные в подгруппы, с указанием диапазона их варьирования

Группа влияющих факторов	Переменные	Диапазон варьирования
Анализируемое вещество (матрица)	Масса, г	0,01-50
Режим дегазации	температура дегазации, (Т, °С) давление дегазации (Р, Па) время дегазации (t, час)	40-350 0,1-50 0,1-248
Режим проведения измерений	Количество точек на изотерме (N, шт.) Использование различных газов	1-300 N ₂ , Kr, H ₂ O

Суммарную стандартную неопределенность результата измерения удельной адсорбции в i -й точке на изотерме вычисляли по формуле:

$$u_{ci} = \sqrt{u_{Ai}^2 + u_{Bi}^2}, \quad (2.100)$$

Расширенную неопределенность результата измерения удельной адсорбции в i -й точке на изотерме при $k=2$ и доверительной вероятности $P=0,95$ оценивали по формуле:

$$U_i = 2 \cdot u_{ci}, \quad (2.101)$$

Для сравнения оценок, полученных методом GUM, расширенную неопределенность результатов измерений оценивали методом Монте-Карло согласно ГОСТ 34100.3.1 [273] с помощью программного обеспечения РТС MathCad Prime 4.0. При этом использовали параметры распределений для генерации 10^4 случайных чисел, представленные в табл.2.10.

2.2.5 Теоретический анализ источников неопределенности и алгоритм оценки неопределенности измерений удельной поверхности методом БЭТ для мезопористых веществ и материалов

Удельную поверхность рассчитывали по уравнению БЭТ для мезопористых веществ и материалов (размер пор от 2 до 50 нм) на основании полученных значений сорбционной емкости при P/P_o в диапазоне от 0,05 до 0,30. Пусть $x = ((p/p_o)_1, (p/p_o)_2, (p/p_o)_3, \dots, (p/p_o)_n)$ — увеличивающаяся последовательность экспериментально полученных n значений относительных давлений и соответствующая им $A = (A_1, A_2, A_3, \dots, A_n)$ — возрастающая последовательность экспериментально полученных значений удельной адсорбции, моль/г.

Модель БЭТ задается следующим уравнением:

$$\frac{P/P_o}{A_s(1-P/P_o)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} (P/P_o), \quad (2.102)$$

где n_m - емкость монослоя;

C - константа БЭТ.

Рассчитывают ординату y и абсциссу x по формулам:

$$y = \frac{P/P_o}{A_s(1-P/P_o)}, \quad x = \frac{P}{P_o}. \quad (2.103)$$

Рассчитывают угол наклона $a = \frac{C-1}{n_m C}$ и отрезок, отсекаемый осью ординат $b = \frac{1}{n_m C}$

методом наименьших квадратов, а также соответствующие им стандартные неопределенности с использованием специализированного ПО ГЭТ 210, Microsoft Excel или РТС MathCad Prime 4.0 по уравнениям на основе (РМГ 115-2011):

$$a = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n y_j - b\bar{x}, \quad (2.104)$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n y_i (x_i - \bar{x})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}, \quad (2.105)$$

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad (2.106)$$

При расчете в программном обеспечении анализатора стандартную неопределенность типа В для удельной поверхности рассчитывали на основе оценки стандартной неопределенности коэффициентов линейной регрессии, без учета стандартной неопределенности входных величин по уравнениям:

$$u_a = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - a - bx_i)^2}{n-2}} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n x_j^2}{n \cdot \sum_{j=1}^n (x_j - \bar{x})^2}}, \quad (2.107)$$

$$u_b = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - a - bx_i)^2}{n-2}} \cdot \sqrt{\frac{1}{n \cdot \sum_{j=1}^n (x_j - \bar{x})^2}}. \quad (2.108)$$

Емкость монослоя и константу БЭТ рассчитывали по уравнениям:

$$n_m = \frac{1}{a+b}, \quad (2.109)$$

$$C = \frac{a}{b} + 1. \quad (2.110)$$

Удельную поверхность рассчитывали по уравнению:

$$S = n_m a_m N_a = \frac{a_m N_a}{(a+b)} + \Delta_{r_i}^S + \Delta_{m_i}^S + \Delta_{T_i}^{S1} + \Delta_{p_i}^S + \Delta_{t_i}^S + \Delta_{T_i}^{S2} = \quad (2.111)$$

$$= a_m N_a \left[\frac{\left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{(P/P_o)_i - \frac{\sum_{i=1}^n (P/P_o)_i}{n}}{n} \right) \cdot \frac{1}{A_i \left(\frac{1}{(P/P_o)_i} - 1 \right)} \right]}{\left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{(P/P_o)_i - \frac{\sum_{i=1}^n (P/P_o)_i}{n}}{n} \right)^2 \right]} \right] \left[1 - \frac{\sum_{i=1}^n (P/P_o)_i}{n} \right] + \sum_{i=1}^n \left[\frac{A_i \left(\frac{1}{(P/P_o)_i} - 1 \right)}{n} \right]^{-1} + \Delta_{r_i}^S + \Delta_{m_i}^S + \Delta_{T_i}^{S1} + \Delta_{p_i}^S + \Delta_{t_i}^S + \Delta_{T_i}^{S2}$$

где Δ_r^S - повторяемость измерений, м²/г;

Δ_m^S - смещение, связанное с отклонением массы навески анализируемого вещества от оптимальной, м²/г;

Δ_T^{S1} - смещение, связанное с отклонением температуры дегазации от оптимальной, м²/г (первый порядок малости);

Δ_p^S - смещение, связанное с отклонением давления дегазации от оптимального, м²/г;

Δ_t^S - смещение, связанное с отклонением времени дегазации анализируемого вещества от оптимального, м²/г;

Δ_T^{S2} - смещение, связанное с отклонением температуры дегазации от оптимальной, м²/г (второй порядок малости).

n_m - емкость монослоя, моль/г;

a_m - площадь, занимаемая одной молекулой газа (для азота равна $0,162 \cdot 10^{-18}$ м²; для криптона равна $0,210 \cdot 10^{-18}$ м²);

N_a - число Авогадро, моль⁻¹ ($N_a = 6,02214076 \cdot 10^{23}$) [286].

Источники неопределенности измерений удельной поверхности

Точность измерений удельной поверхности зависит от точности измерений удельной адсорбции, относительного давления, коэффициентов регрессии, количества точек, числа Авогадро, а также методических источников (табл.2.12, рис.2.9). В связи с этим для оценивания стандартной неопределенности измерений удельной поверхности с учетом неопределенности данных по осям в координатах БЭТ проводили вычисления стандартной неопределенности для коэффициентов регрессии по формулам, представленным ниже.

$$u_{Bi}(x) = \sqrt{\left(\frac{1}{P_o}\right)^2 u_i^2(P) + \left(\frac{P_i}{P_o^2}\right)^2 u^2(P_o)}, \quad (2.112)$$

$$u_{Bi}(y) = \sqrt{\left(\frac{x_i}{A_i^2(x_i-1)}\right)^2 u_i^2(A) + \left(\frac{x_i}{A_i(x_i-1)^2} - \frac{1}{A_i(x_i-1)}\right)^2 u_{Bi}^2(x)}, \quad (2.113)$$

$$u_B(y) = \max\{u_{Bi}(y)\}, \quad (2.114)$$

$$u_B(x) = \max\{u_{Bi}(x)\}, \quad (2.115)$$

$$u(a) = \sqrt{\frac{u_B^2(\bar{y}) + b^2 u_B^2(x)}{n} + \frac{\bar{x}^2 (u_B^2(\bar{y}) + b^2 u_B^2(x))}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} + b^2 u_B^2(x)}, \quad (2.116)$$

$$u(b) = \sqrt{\frac{u_B^2(\bar{y}) + b^2 u_B^2(x)}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}, \quad (2.117)$$

Таблица 2.12 - Источники неопределенности измерений удельной поверхности

Наименование величины	Вид распределения	Оценки величин и их неопределенности для составления бюджета неопределенности измерений	Сведения о неопределённости входных величин
a_m - площадь, занимаемая одной молекулой газа	-	$U = 0$	Принимается (для азота равна $0,162 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2$; для криптона равна $0,210 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2$) без учета неопределенности
a - коэффициент регрессии	Нормальное \bar{X} ; СКО	Стандартная неопределённость в соответствии с уравнением (2.116)	Оценивание при каждом измерении
b - коэффициент регрессии	Нормальное \bar{X} ; СКО	Стандартная неопределённость в соответствии с уравнением (2.117)	Оценивание при каждом измерении
x - относительное давление	Равномерное \bar{X} ; U	Стандартная неопределённость в соответствии с уравнением (2.116)	Оценивание при каждом измерении
A - значения удельной адсорбции	Трансформированное	Стандартная неопределенность, оцененная ММК в соответствии с разделом 2.2.4	Оценивание при каждом измерении
Повторяемость измерений	Нормальное $\Delta_{ri}^S = 0$, СКО = u_A	u_A - стандартная неопределенность типа А	Оценивание по результатам многократных измерений
Масса навески, г	Равномерное $\Delta_m^S \pm U_{m1}^S(X_1)$, $\Delta_{mi}^S = 0$	$U_{m1}^S(X_1) = b_{m1}^S \theta_m(X_1)$, $\theta_m(X_1) = 0,1 \text{ г}$	Оценивание при разработке методик воспроизведения
Максимальная температура дегазации, К (первый порядок)	Равномерное $\Delta_T^{S1} \pm U_{m2}^{S1}(X_2)$, $\Delta_T^{S1} = 0$	$U_{m2}^S(X_2) = b_{m2}^S \theta_m(X_2)$, $\theta_m(X_2) = 2 \text{ К}$	Оценивание при разработке методик воспроизведения
Давление дегазации, Па	Равномерное $\Delta_p^S \pm U_{m3}^S(X_3)$, $\Delta_p^S = 0$	$U_{m3}^S(X_3) = b_{m3}^S \theta_m(X_3)$, $\theta_m(X_3) = 0,03 \text{ Па}$	Оценивание при разработке методик воспроизведения
Время дегазации, мин	Равномерное $\Delta_t^S \pm U_{m4}^S(X_4)$, $\Delta_t^S = 0$	$U_{m4}^S(X_4) = b_{m4}^S \theta_m(X_4)$, $\theta_m(X_4) = 1 \text{ мин}$	Оценивание при разработке методик воспроизведения
Максимальная температура дегазации, К (второй порядок)	Равномерное $\Delta_T^{S2} \pm U_{m5}^S(X_2)$, $\Delta_T^{S2} = 0$	$U_{m5}^S(X_2) = b_{m5}^S \theta_m^2(X_2)$, $\theta_m(X_2) = 2 \text{ К}$	Оценивание при разработке методик воспроизведения

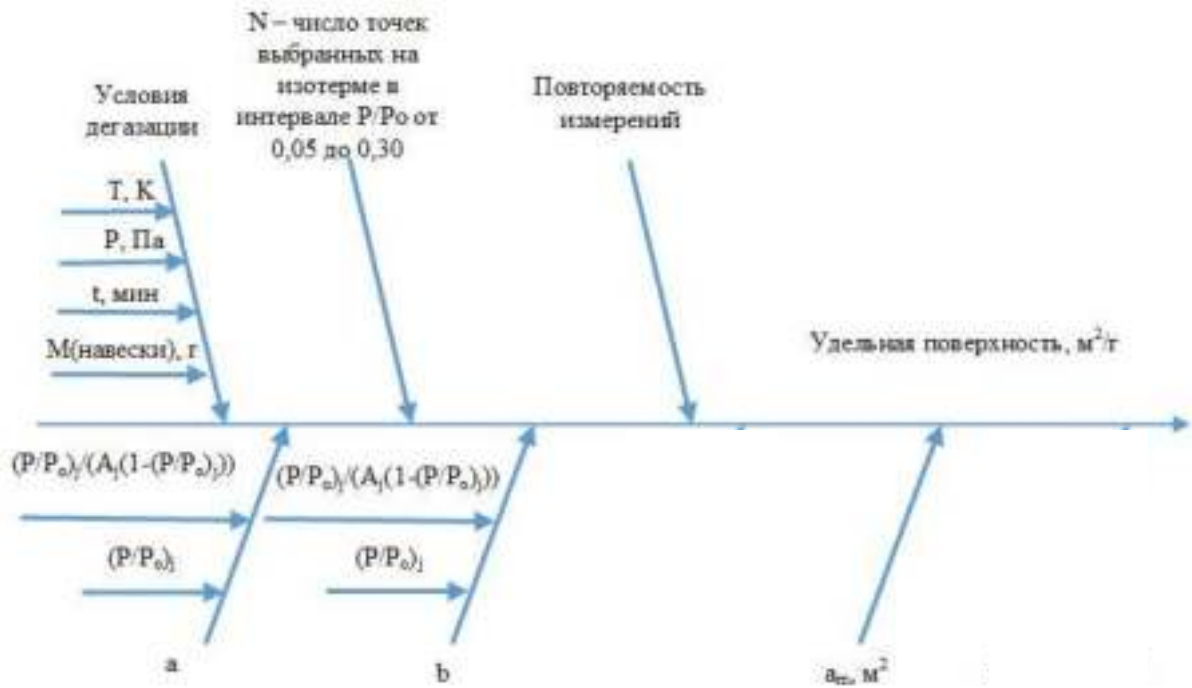


Рисунок 2.9 - Диаграмма «причина-следствие» при измерении удельной поверхности методом БЭТ

Стандартную неопределенность типа В результата измерения удельной поверхности находили по формуле

$$u_B = \sqrt{\sum_{j=1}^I \left(\frac{\partial S}{\partial x_j} \right)^2 u^2(x_j) + \sum_{k=1}^W u_{mk}^2(X_k)}, \quad (2.118)$$

где коэффициенты чувствительности вычисляли по уравнениям:

$$\frac{\partial S}{\partial a_m} = \frac{N_A}{(a+b)}, \quad (2.119)$$

$$\frac{\partial S}{\partial a} = -\frac{N_A a_m}{(a+b)^2}, \quad (2.120)$$

$$\frac{\partial S}{\partial b} = -\frac{N_A a_m}{(a+b)^2}, \quad (2.121)$$

где $u(X_j)$ - стандартные неопределенности входных величин X_j , входящих в уравнение измерений;

$\sum_{k=1}^W u_{mk}^2(X_k)$ - стандартная неопределенность смещения, связанного с методическими источниками (масса навески, температура, время и давление дегазации), оценивали аналогично, как это описано в предыдущем разделе для удельной адсорбции.

Вычисление стандартной неопределенности типа А, суммарной и расширенной неопределенности аналогично рассмотренному выше в разделе для вычислений удельной адсорбции газов.

2.2.6 Теоретический анализ источников неопределенности и алгоритм оценки неопределенности измерений удельной поверхности методом Лэнгмюра для микропористых веществ

Удельную поверхность рассчитывали по уравнению Лэнгмюра для микропористых веществ и материалов (размер пор менее 2 нм) на основании полученных значений сорбционной емкости при P/P_0 в диапазоне от 0,001 до 0,015. Пусть $x = ((p/p_0)_1, (p/p_0)_2, (p/p_0)_3, \dots, (p/p_0)_n)$ — увеличивающаяся последовательность экспериментально полученных n значений относительных давлений и соответствующая им $A = (A_1, A_2, A_3, \dots, A_n)$ — возрастающая последовательность экспериментально полученных значений удельной адсорбции, моль/г.

Модель Лэнгмюра задается следующим уравнением:

$$A = \frac{n_m CP}{1 + CP} \quad \text{или} \quad \frac{P}{A} = \frac{1}{Cn_m} + \frac{P}{n_m}, \quad (2.122)$$

где n_m - емкость монослоя;

C - адсорбционный коэффициент Лэнгмюра.

Рассчитывали ординату y и абсциссу x по формулам:

$$y = \frac{P}{A}, \quad x = P. \quad (2.123)$$

Рассчитывали угол наклона $a = \frac{1}{n_m}$ и отрезок, отсекаемый осью ординат $b = \frac{1}{Cn_m}$

методом наименьших квадратов с использованием специализированного ПО ГЭТ 210, Microsoft Excel или MathCad, по формулам

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}. \quad (2.124)$$

$$b = \bar{y} - a\bar{x}. \quad (2.125)$$

Емкость монослоя и константу БЭТ рассчитывали по уравнениям:

$$n_m = \frac{1}{a}, \quad (2.126)$$

$$C = \frac{a}{b}. \quad (2.127)$$

Удельную поверхность рассчитывали по уравнению:

$$S = n_m a_m N_a = \frac{a_m N_a}{a} + \Delta_{ri}^S + \Delta_{mi}^S + \Delta_{Ti}^{S1} + \Delta_{Pi}^S + \Delta_{ii}^S + \Delta_{Ti}^{S2}, \quad (2.128)$$

где Δ_r^S - повторяемость измерений, м²/г;

Δ_m^S - смещение, связанное с отклонением массы навески анализируемого вещества от оптимальной, м²/г;

Δ_T^{S1} - смещение, связанное с отклонением температуры дегазации от оптимальной, м²/г (первый порядок малости);

Δ_p^S - смещение, связанное с отклонением давления дегазации от оптимального, м²/г;

Δ_t^S - смещение, связанное с отклонением времени дегазации анализируемого вещества от оптимального, м²/г;

Δ_T^{S2} - смещение, связанное с отклонением температуры дегазации от оптимальной, м²/г (второй порядок малости).

n_m - емкость монослоя, моль/г;

a_m - площадь, занимаемая одной молекулой газа (для азота равна $0,162 \cdot 10^{-18}$ м²; для аргона равна $0,142 \cdot 10^{-18}$ м²);

N_a - число Авогадро, моль⁻¹.

Источники неопределенности измерений удельной поверхности

Точность измерений удельной поверхности зависит от точности измерений удельной адсорбции, относительного давления, коэффициентов регрессии, количества точек, числа Авогадро, а также методических источников (табл.2.13, рис.2.10). Аналогично, как и для удельной поверхности в предыдущем разделе, в данном случае для учета неопределенности входных величин оценивали стандартную неопределенность углового коэффициента с учетом стандартных неопределенностей входных данных по осям.

Таблица 2.13 - Источники неопределенности измерений удельной поверхности

Наименование величины	Вид распределения	Оценки величин и их неопределенности для составления бюджета неопределенности измерений	Сведения о неопределённости входных величин
a_m - площадь, занимаемая одной молекулой газа	-	$U = 0$	Принимается (для азота равна $0,162 \cdot 10^{-18}$ м ² ; для аргона равна $0,142 \cdot 10^{-18}$ м ²) без учета неопределенности
a - коэффициент регрессии	Нормальное \bar{X} ; СКО	$u_a = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (y_j - a - bx_j)^2}{n-2}} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n x_j^2}{n \cdot \sum_{j=1}^n (x_j - \bar{x})^2}}$	Оценивание при каждом измерении
Повторяемость измерений	Нормальное $\Delta_{ri}^S = 0$, СКО = u_A	u_A - стандартная неопределенность типа А	Оценивание при каждом измерении
Масса навески, г	Равномерное $\Delta_m^S \pm U_{m1}^S(X_1)$, $\Delta_{mi}^S = 0$	$U_{m1}^S(X_1) = b_{m1}^S \theta_m(X_1)$, $\theta_m(X_1) = 0,1$ г	Оценивание при разработке методик воспроизведения
Максимальная температура дегазации, К (первый порядок)	Равномерное $\Delta_T^{S1} \pm U_{m2}^{S1}(X_2)$, $\Delta_T^{S1} = 0$	$U_{m2}^S(X_2) = b_{m2}^S \theta_m(X_2)$, $\theta_m(X_2) = 2$ К	Оценивание при разработке методик воспроизведения
Давление дегазации, Па	Равномерное $\Delta_P^S \pm U_{m3}^S(X_3)$, $\Delta_P^S = 0$	$U_{m3}^S(X_3) = b_{m3}^S \theta_m(X_3)$, $\theta_m(X_3) = 0,03$ Па	Оценивание при разработке методик воспроизведения
Время дегазации, мин	Равномерное $\Delta_t^S \pm U_{m4}^S(X_4)$, $\Delta_t^S = 0$	$U_{m4}^S(X_4) = b_{m4}^S \theta_m(X_4)$, $\theta_m(X_4) = 1$ мин	Оценивание при разработке методик воспроизведения

Наименование величины	Вид распределения	Оценки величин и их неопределенности для составления бюджета неопределенности измерений	Сведения о неопределенности входных величин
Максимальная температура дегазации, К (второй порядок)	Равномерное $\Delta_T^{S2} \pm U_{m5}^S(X_2)$, $\Delta_T^{S2} = 0$	$U_{m5}^S(X_2) = b_{m5}^S \theta_m^2(X_2)$, $\theta_m(X_2) = 2 \text{ К}$	Оценивание при разработке методик воспроизведения

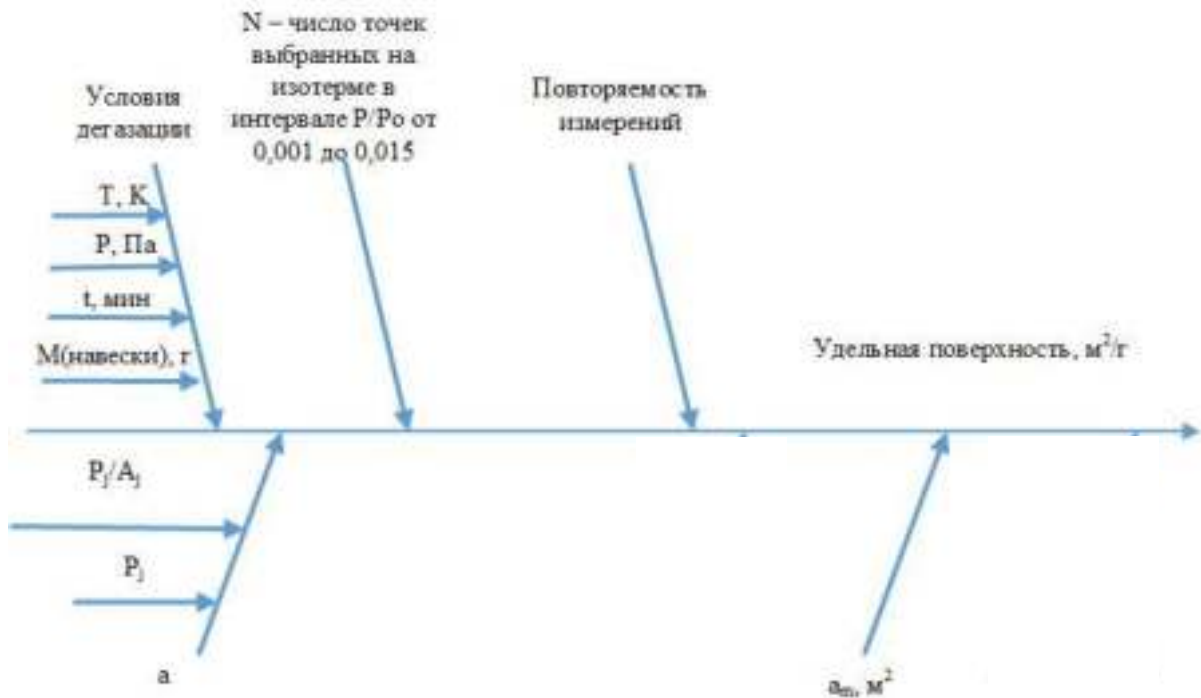


Рисунок 2.10 Диаграмма «причина-следствие» при воспроизведении удельной поверхности методом Лэнгмюра

Стандартную неопределенность типа В результата измерения удельной поверхности находили по формуле

$$u_B = \sqrt{\sum_{j=1}^I \left(\frac{\partial S}{\partial x_j} \right)^2 u^2(x_j) + \sum_{k=1}^W u_{mk}^2(X_k)}, \quad (2.129)$$

где коэффициенты чувствительности вычисляли по уравнениям:

$$\frac{\partial S}{\partial a_m} = \frac{N_A}{V_m a}, \quad (2.130)$$

$$\frac{\partial S}{\partial a} = -\frac{N_A a_m}{V_m a^2}, \quad (2.131)$$

где $u(X_j)$ - стандартные неопределенности входных величин X_j , входящих в уравнение измерений;

$\sum_{k=1}^W u_{mk}^2(X_k)$ - стандартная неопределенность смещения, связанная с методическими

источниками (масса навески, температура, время и давление дегазации), оценивали аналогично, как это описано в разделе для удельной адсорбции.

2.2.7 Теоретический анализ источников неопределенности и алгоритм оценки неопределенности измерений удельного объема пор по правилу Гурвича

Удельный объем пор рассчитывали на основе правила Гурвича по одной точке при $P/P_o=0,990$ на адсорбционной ветви изотермы. Плотность азота жидкого $\rho_L=0,8086$ г/см³.

Плотность азота при нормальных условиях $\rho_g(STP)=1,2504$ мг/см³. Отношение

$$\frac{\rho_g(STP)}{\rho_L} = 1,546 \cdot 10^{-3}. \text{ Удельный объем пор рассчитывали по формуле:}$$

$$A_r = A(0,990)V_{mg} \quad (2.132)$$

где $A(0,990)$ - рассчитанное значение удельной адсорбции азота при P/P_o , равном 0,990 при нормальных условиях из адсорбционной ветви изотермы, моль/г;

V_{mg} - молярный объем жидкого азота 0,0000347 м³/моль;

При этом необходимо учитывать, что произвести измерения удельной адсорбции газа ровно при $P/P_o=0,990$ на практике невозможно. Поэтому для расчета значений удельной адсорбции при относительном давлении точно равным 0,990, на практике получали три точки в очень узком диапазоне относительных давлений $0,98 \leq P/P_o \leq 0,996$, которые достаточно хорошо описываются линейной зависимостью методом наименьших квадратов:

$$A = b_o + b_1 \cdot (P/P_o) = b_o + b_1 \cdot P_r, \quad (2.133)$$

где b_o, b_1 - неопределенные коэффициенты уравнения линейной регрессии, оцениваемые методом наименьших квадратов.

Стандартную неопределенность рассчитанного значения удельной адсорбции при $P/P_o=0,990$ оценивали по формуле:

$$u(A(0,990)) = \sqrt{u^2(b_o) + b_1^2 \cdot (u(P/P_o))^2 + (P/P_o)^2 \cdot u^2(b_1) + u^2(A)}, \quad (2.134)$$

где

$$u(b_o) = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (A_j - b_o - b_1 P_{rj})^2}{n-2}} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n P_{rj}^2}{n \cdot \sum_{j=1}^n (P_{rj} - \bar{P}_r)^2}}; \quad (2.135)$$

$$u(b_1) = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (A_j - b_o - b_1 P_{rj})^2}{n-2}} \cdot \sqrt{\frac{1}{n \cdot \sum_{j=1}^n (P_{rj} - \bar{P}_r)^2}}; \quad (2.136)$$

$$u(P/P_o) = P/P_o \cdot \sqrt{\left(\frac{u_P}{P}\right)^2 + \left(\frac{u_{P_o}}{P_o}\right)^2}; \quad (2.137)$$

$u(A)$ - оценивали в соответствии с разделом 2.1.

Источники неопределенности измерения удельного объема пор

Точность измерений удельного объема пор зависит от точности измерений удельной адсорбции, относительного давления, молярного объема газообразного азота и жидкого азота, а также методических источников (табл.2.14).

Таблица 2.14 - Источники неопределенности измерения удельного объема пор

Наименование величины	Вид распределения	Оценки величин и их неопределенности для составления бюджета неопределенности измерений	Сведения о неопределенности входных величин
A – значения удельной адсорбции	Трансформированное	$u(A(0,990))$ оценивали в соответствии с уравнением (2.137)(2.133)	Оценивание при каждом измерении
b_o – коэффициент регрессии	Нормальное \bar{X} ; СКО	$u(b_o) = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (A_j - b_o - b_1 P_{rj})^2}{n-2}} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n P_{rj}^2}{n \cdot \sum_{j=1}^n (P_{rj} - \bar{P}_r)^2}}$	Оценивание при каждом измерении
b_1 – коэффициент регрессии	Нормальное \bar{X} ; СКО	$u(b_1) = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (A_j - b_o - b_1 P_{rj})^2}{n-2}} \cdot \sqrt{\frac{1}{n \cdot \sum_{j=1}^n (P_{rj} - \bar{P}_r)^2}}$	Оценивание при каждом измерении
V_{mg} - молярный объем жидкого азота, м ³ /моль;	Нормальное \bar{X} ; СКО	$u=0,00000001$ м ³ /моль	Справочные данные

Стандартную неопределенность типа В результата измерения удельного объема пор находили по формуле:

$$u_B = \sqrt{\sum_{j=1}^l \left(\frac{\partial V}{\partial x_j} \right)^2 u^2(x_j)} \quad (2.138)$$

где коэффициенты чувствительности рассчитывали по уравнениям:

$$\frac{\partial A_V}{\partial A(0,990)} = \frac{V_{mg}}{V_m} \quad (2.139)$$

$$\frac{\partial A_V}{\partial V_{mg}} = \frac{A(0,990)}{V_m} \quad (2.140)$$

$u(x_j)$ - стандартные неопределенности величин, входящих в уравнение измерений.

2.2.8 Теоретический анализ источников неопределенности и алгоритм оценки неопределенности измерений среднего диаметра пор

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

$$D = \frac{4 \cdot V}{S} \cdot 10^3 \quad (2.141)$$

где V - удельный объем пор, см³/г;

S – удельная поверхность, м²/г.

Стандартную неопределенность типа А результата измерения диаметра пор на эталонной установке, u_A , оценивали по формуле:

$$u_A = \sqrt{\frac{\sum (D_i - \bar{D})^2}{n(n-1)}} \quad (2.142)$$

где D_i – i -ый результат единичного измерения диаметра пор, нм;

$$\bar{D} = \frac{\sum_{i=1}^n D_i}{n} - \text{среднеарифметическое результатов измерения диаметра пор, нм;}$$

n - число измерений.

Стандартную неопределенность типа В результата измерения диаметра пор находили по формуле:

$$u_B(D) = \sqrt{\left(\frac{D}{S}\right)^2 u_S^2 + \left(\frac{4}{S} 10^3\right)^2 u_V^2} \quad (2.143)$$

где u_S, u_V - стандартные неопределенности удельной поверхности и удельного объема пор, соответственно, рассчитанные, как описано в предыдущих разделах.

2.2.9 Теоретический анализ источников неопределенности и алгоритм оценки неопределенности измерений преобладающего размера мезопор

Метод БДХ (ВЖН) основан на уравнении Кельвина для сферического мениска:

$$\ln \frac{p}{p_0} = - \frac{2\gamma V_m \cos \theta}{RT r_K} \quad (2.144)$$

где p — давление насыщенного пара в равновесии с адсорбатом, который сконденсировался в капилляре или поре;

p_0 — давление насыщенного пара адсорбата при температуре измерения;

γ — поверхностное натяжение жидкого адсорбата при температуре измерения, для азота при 77,35 К $\gamma=8,85$ мН/м;

V_m — молярный объем жидкого адсорбата, для жидкого азота $V_m=34,7$ см³/моль;

θ — контактный угол жидкого азота, принимается равным 0, что эквивалентно $\cos \theta = 1$;

R - универсальная газовая постоянная, Дж/К·моль;

T - температура измерения, для жидкого азота 77,35 К;

r_K - радиус мениска, кельвиновский радиус поры или капилляра.

Для жидкого азота уравнение (2.144) преобразовали в формулу

$$r_K = \frac{2\gamma V_m}{RT \ln\left(\frac{p_0}{p}\right)} \quad (2.145)$$

где r_K — кельвиновский радиус капилляра или поры, нм.

$$u(r_K) = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i^2 u_i^2} \quad (2.146)$$

где

$$c_1 = \frac{\partial r_K}{\partial \gamma} = \frac{2V_m}{RT \ln\left(\frac{p_0}{p}\right)}, \quad (2.147)$$

$$c_2 = \frac{\partial r_K}{\partial V_m} = \frac{2\gamma}{RT \ln\left(\frac{p_0}{p}\right)}, \quad (2.148)$$

$$c_3 = \frac{\partial r_K}{\partial R} = - \frac{2\gamma V_m}{R^2 T \ln\left(\frac{p_0}{p}\right)}, \quad (2.149)$$

$$c_4 = \frac{\partial r_k}{\partial T} = -\frac{2\gamma V_m}{RT^2 \ln\left(\frac{p_0}{p}\right)}, \quad (2.150)$$

$$c_5 = \frac{\partial r_k}{\partial p_0} = -\frac{2\gamma V_m}{RT p_0 \ln\left(\frac{p_0}{p}\right)^2}, \quad (2.151)$$

$$c_6 = \frac{\partial r_k}{\partial p} = -\frac{2\gamma V_m}{RT p \ln\left(\frac{p_0}{p}\right)^2}, \quad (2.152)$$

В процедуре ВЈН предполагали, что кельвиновский радиус поры меньше самого радиуса самой поры на некоторую величину, интерпретируемую как среднестатистическую толщину адсорбционной пленки t :

$$r_p = r_k + t, \quad (2.153)$$

где r_p — радиус поры или капилляра.

$$u(r_p) = \sqrt{u^2(r_k) + u^2(t)}, \quad (2.154)$$

Зависимость толщины t вычисляли по уравнению Хелси (Halsey):

$$t = 0,354 \cdot \left(-\frac{5}{\ln p/p_0} \right)^{1/3}, \quad (2.155)$$

где t — среднестатистическая толщина адсорбционной пленки, нм.

$$u(t) = \sqrt{\left(\frac{0,59}{p \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)^2 \left(\frac{-5}{\ln\left(\frac{p}{p_0}\right)} \right)^{2/3}} u^2(p) + \frac{0,59}{p_0 \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)^2 \left(\frac{-5}{\ln\left(\frac{p}{p_0}\right)} \right)^{2/3}} u^2(p_0) \right)}, \quad (2.156)$$

Другим важным соотношением в процедуре ВЈН является отношение объемов двух цилиндров, имеющих различные радиусы и одинаковую длину

$$\frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{r_1}{r_2} \right)^2, \quad (2.157)$$

где V_1 — объем первого цилиндра;

V_2 — объем второго цилиндра;

r_1 — радиус первого цилиндра;

r_2 — радиус второго цилиндра.

Строят $x = \left((p/p_0)_1, (p/p_0)_2, (p/p_0)_3, \dots, (p/p_0)_n \right)$ — убывающую последовательность экспериментально полученных n значений относительных давлений на одной из двух ветвей изотермы адсорбции, а $V = (V_1, V_2, V_3, \dots, V_n)$ — убывающая последовательность экспериментально полученных значений удельных объемов адсорбата, соответствующих x на

той же ветви изотермы адсорбции. Ниже представлен поэтапный алгоритм вычислений преобладающего диаметра пор.

Этап 1. Для каждого $(p/p_0)_i$ ($i = 1, 2, 3, \dots, n$) рассчитывали радиус пор r_{pi} , среднестатистическую толщину адсорбционной пленки t_i по формуле (2.155) и кельвиновский радиус пор r_{Ki} по формуле (2.157):

$$r_{pi} = r_{Ki} + t_i. \quad (2.158)$$

Этап 2. Для построения кривой распределения вычисляли средний радиус пор, которые освобождаются от конденсата на шаге снижения давления от $(p/p_0)_{i-1}$ до $(p/p_0)_i$. Средний кельвиновский радиус пор определяли как среднее взвешенное значение между минимальным и максимальным радиусом данного диапазона с весом, пропорциональным длине. В этом случае средний кельвиновский радиус поры \bar{r}_k можно определить как:

$$\bar{r}_{Ki} = \frac{(r_{Ki} + r_{Ki+1})r_{Ki}r_{Ki+1}}{r_{Ki}^2 + r_{Ki+1}^2}, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n-1. \quad (2.159)$$

$$u(\bar{r}_{ki}) = \sqrt{\left(\frac{(r_{Ki} + r_{Ki+1})r_{Ki+1}}{r_{Ki}^2 + r_{Ki+1}^2} + \frac{r_{Ki}r_{Ki+1}}{r_{Ki}^2 + r_{Ki+1}^2} - \frac{2r_{Ki}^2r_{Ki+1}(r_{Ki} + r_{Ki+1})}{(r_{Ki}^2 + r_{Ki+1}^2)^2} \right)^2 u^2(r_{Ki}) + \left(\frac{(r_{Ki} + r_{Ki+1})r_{Ki}}{r_{Ki}^2 + r_{Ki+1}^2} + \frac{r_{Ki}r_{Ki+1}}{r_{Ki}^2 + r_{Ki+1}^2} - \frac{2r_{Ki+1}^2r_{Ki}(r_{Ki} + r_{Ki+1})}{(r_{Ki}^2 + r_{Ki+1}^2)^2} \right)^2 u^2(r_{Ki+1})}, \quad (2.160)$$

$$i = 1, 2, 3, \dots, n-1.$$

Для каждого \bar{r}_{Ki} (в нм) соответствующее относительное давление $(p/p_0)_i$ рассчитывали по уравнению:

$$(p/p_0)_i = 10^{-\frac{0,4146}{\bar{r}_{Ki}}}. \quad (2.161)$$

$$u\left(\overline{(p/p_0)_i}\right) = \sqrt{\left(\frac{0,4146 \ln(10)}{10^{-\frac{0,4146}{\bar{r}_{Ki}}} r_{Ki}^2} \right)^2} u^2(\bar{r}_{ki}). \quad (2.162)$$

Вычислив значения \bar{r}_{pi} и r_{pi} , можно рассчитать последовательности D и D_{cp} .

Этап 3. Первый член последовательности V_p рассчитывали как:

$$V_{p1} = (V_1 - V_2) \left(\frac{r_{p1}}{r_{K1} + \frac{t_1 - t_2}{2}} \right)^2. \quad (2.163)$$

$$u(V_{p1}) = \sqrt{\left(\frac{r_{p1}}{r_{K1} + \frac{t_1 - t_2}{2}}\right)^4 u^2(V_1) + \left(\frac{r_{p1}}{r_{K1} + \frac{t_1 - t_2}{2}}\right)^4 u^2(V_2) + \left(\frac{r_{p1}^2(V_1 - V_2)}{\left(r_{K1} + \frac{t_1 - t_2}{2}\right)^3}\right)^2 u^2(t_1) + \left(\frac{r_{p1}^2(V_1 - V_2)}{\left(r_{K1} + \frac{t_1 - t_2}{2}\right)^3}\right)^2 u^2(t_2) + \left(\frac{2r_{p1}^2(V_1 - V_2)}{\left(r_{K1} + \frac{t_1 - t_2}{2}\right)^3}\right)^2 u^2(r_{K1})}. \quad (2.164)$$

При расчете следующих членов последовательности необходимо учесть испарение адсорбционной пленки из пор, которые освободились от конденсата на предыдущих шагах. Для этого вычисляли свободную от конденсата площадь пор, A_i :

$$A_i = \frac{2V_{pi}}{r_{pi}}. \quad (2.165)$$

$$u(A_i) = \sqrt{\left(\frac{2}{r_{pi}}\right)^2 u^2(V_{pi}) + \left(\frac{2V_{pi}}{(r_{pi})^2}\right)^2 u^2(\overline{r_{pi}})}. \quad (2.166)$$

Определяли коэффициенты c_i , учитывающие цилиндрическую форму пор:

$$c_i = \frac{\overline{r_{Ki}}}{r_{pi}} = \frac{\overline{r_p} - \overline{t_i}}{\overline{r_p}}. \quad (2.167)$$

$$u(c_i) = \frac{\overline{r_{Ki}}}{r_{pi}} = \sqrt{\left(\frac{1}{r_{pi}}\right)^2 u^2(\overline{r_{Ki}}) + \left(\frac{\overline{r_{Ki}}}{(r_{pi})^2}\right)^2 u^2(\overline{r_{pi}})}. \quad (2.168)$$

Расчет V_{pi} $i = 2, 3, \dots, n-1$ производили по формуле:

$$V_{pi} = \left(V_i - V_{i+1} - (t_i - t_{i+1}) \sum_{j=1}^{i-1} c_j A_j \right) \left(\frac{r_{pi}}{r_{Ki} + \frac{t_i - t_{i+1}}{2}} \right)^2. \quad (2.169)$$

В случае, если получали результат расчета по формуле (2.169) $V_{pi} < 0$, то принимали значение $V_{pi} = 0$.

Стандартную неопределенность для V_{pi} $i = 2, 3, \dots, n-1$ рассчитывали методом GUM. Для примера ниже приведен расчет для второго члена ряда:

$$\begin{aligned}
u(V_{p2}) = & \left[\left(\frac{r_{p2}^2}{\left(r_{k2} + \frac{t_2 - t_3}{2} \right)^2} \right)^2 u^2(V_2) + \left(\frac{r_{p2}^2}{\left(r_{k2} + \frac{t_2 - t_3}{2} \right)^2} \right)^2 u^2(V_3) + \right. \\
& + \left. \left(\frac{r_{p2}^2 (V_3 - V_2 + A_1 c_1 (t_2 - t_3))}{\left(r_{k2} + \frac{t_2 - t_3}{2} \right)^3} - \frac{A_1 c_1 r_{p2}^2}{\left(r_{k2} + \frac{t_2 - t_3}{2} \right)^2} \right)^2 u^2(t_2) + \right. \\
& + \left. \left(\frac{A_1 c_1 r_{p2}^2}{\left(r_{k2} + \frac{t_2 - t_3}{2} \right)^2} - \frac{r_{p2}^2 (V_3 - V_2 + A_1 c_1 (t_2 - t_3))}{\left(r_{k2} + \frac{t_2 - t_3}{2} \right)^3} \right)^2 u^2(t_3) + \right. \\
& + \left. \left(\frac{A_1 r_{p2}^2 (t_2 - t_3)}{\left(r_{k2} + \frac{t_2 - t_3}{2} \right)^2} \right)^2 u^2(c_1) + \left(\frac{c_1 r_{p2}^2 (t_2 - t_3)}{\left(r_{k2} + \frac{t_2 - t_3}{2} \right)^2} \right)^2 u^2(A_1) + \right. \\
& + \left. \left(\frac{2r_{p2}^2 (V_3 - V_2 + A_1 c_1 (t_2 - t_3))}{\left(r_{k2} + \frac{t_2 - t_3}{2} \right)^3} \right)^2 u^2(r_{k2}) + \left(\frac{2r_{p2} (V_3 - V_2 + A_1 c_1 (t_2 - t_3))}{\left(r_{k2} + \frac{t_2 - t_3}{2} \right)^3} \right)^2 u^2(r_{p2}) \right] \quad (2.170)
\end{aligned}$$

Производили вычисления кривых распределения для каждого значения $D_{cpi} = 2\overline{r_{ki}}$ $i = 1, 2, 3, \dots, n-1$:

$$\left(\frac{dV}{dD} \right)_i \approx \frac{V_{pi}}{D_i - D_{i+1}}, \quad (2.171)$$

Для графического представления распределения пор по размерам строили зависимость $\left(\frac{dV}{dD} \right)_i$ от D . В качестве преобладающего диаметра принимали моду, т.е. максимум на кривой распределения объема пор по диаметрам.

Максимум определяли из адсорбционной и десорбционной ветви изотермы распределения с помощью математической обработки экспериментальных данных по модели в виде полинома второй степени методом регрессионного анализа:

$$y = \left(\frac{dV}{dD} \right) = b_0 + b_1 D + b_2 D^2 + \varepsilon, \quad (2.172)$$

Коэффициенты b_0, b_1, b_2 и значения их стандартной неопределённости $u(b_0), u(b_1), u(b_2)$ находили методом регрессионного анализа с помощью пакета «Анализ данных» в Microsoft Excel или с помощью программного обеспечения PTC MathCad Prime 4.0. За преобладающий диаметр принимали экстремум функции (2.172).

Для нахождения преобладающего диаметра уравнение (2.172) дифференцировали по D , первую производную приравнивали к нулю и получали следующее уравнение:

$$\frac{\partial y}{\partial D} = \frac{\partial \left(\frac{dV}{dD} \right)}{\partial D} = b_1 + 2b_2 D = 0, \quad (2.173)$$

Значение преобладающего диаметра для каждой ветви изотермы сорбции находили по формуле:

$$D = -\frac{b_1}{2b_2}. \quad (2.174)$$

Стандартную неопределенность оценивали с учетом инструментальной неопределенности вычисления преобладающего диаметра пор (2.160), методических факторов на основе многофакторного эксперимента и неидеальности описания максимума с помощью полинома второго порядка путем включения в общий бюджет неопределенности, стандартных неопределенностей коэффициентов регрессии b_1, b_2 , которые вычисляли с помощью «Пакета анализа» в Microsoft Excel или PTC MathCad Prime 4.0.

2.2.10 Теоретический анализ источников неопределенности и алгоритм оценки неопределенности измерений удельного объема пор методом Дубинина-Радужкевича

Удельный объем пор оценивали по методу Дубинина-Радужкевича на основании полученных значений сорбционной емкости при P/P_0 в диапазоне от 0,0001 до 0,01. Пусть $x = ((p/p_0)_1, (p/p_0)_2, (p/p_0)_3, \dots, (p/p_0)_n)$ — увеличивающаяся последовательность экспериментально полученных n значений относительных давлений и соответствующая им $A = (A_1, A_2, A_3, \dots, A_n)$ — возрастающая последовательность экспериментально полученных значений удельной адсорбции, моль/г.

Удельный объем микропор рассчитывали по формуле:

$$V = A_{micro} V_{mg}, \quad (2.175)$$

где A_{micro} - удельная адсорбция азота из адсорбционной ветви изотермы, соответствующая заполненным микропорам, моль/г;

V_{mg} - молярный объем жидкого азота, м³/моль;

Изотерму, полученную по методу Дубинина, записывали в логарифмической форме в виде прямой, с помощью которой определяли величину A_{micro} :

$$\lg A = \lg A_{micro} - D \lg \left(\frac{P_0}{p} \right)^2 = b_1 + b_2 \lg \left(\frac{P_0}{p} \right)^2, \quad (2.176)$$

где b_1, b_2 - неопределенные коэффициенты модели, которые оценивали вместе с соответствующими стандартными неопределенностями $u(b_1), u(b_2)$ методом наименьших квадратов с использованием PTC MathCad Prime 4.0 или Microsoft Excel;

$$D = 2,303 \left(\frac{RT}{\beta E_0} \right)^2, \quad A_{micro} = 10^{b_1} \quad (2.177)$$

Таким образом, уравнение измерений удельного объема микропор имеет вид:

$$V = 10^{b_1} V_{mg} + \Delta_{ri}^V + \Delta_{mi}^V + \Delta_{Ti}^V + \Delta_{Pi}^V + \Delta_{ii}^V, \quad (2.178)$$

где Δ_r^V - повторяемость измерений, см³/г;

Δ_m^V - смещение, связанное с отклонением массы навески анализируемого вещества от оптимальной, см³/г;

Δ_T^V - смещение, связанное с отклонением температуры дегазации от оптимальной, см³/г;

Δ_p^V - смещение, связанное с отклонением давления дегазации от оптимального, см³/г;

Δ_t^V - смещение, связанное с отклонением времени дегазации анализируемого вещества от оптимального, см³/г.

Источники неопределенности измерений удельного объема пор (табл.2.15).

Стандартную неопределенность типа В результата измерения удельного объема микропор на эталонной установке находили по формуле

$$u_B = \sqrt{\sum_{j=1}^I \left(\frac{\partial V}{\partial x_j} \right)^2 u^2(x_j) + \sum_{k=1}^W u_{mk}^2(X_k)}, \quad (2.179)$$

где коэффициенты чувствительности вычисляли по уравнениям:

$$\frac{\partial V}{\partial b_1} = \frac{10^{b_1} \cdot V_{mg} \cdot \ln(10)}{V_m}, \quad (2.180)$$

$$\frac{\partial V}{\partial V_{mg}} = 10^{b_1}, \quad (2.181)$$

где $u(X_j)$ - стандартные неопределенности входных величин X_j , входящих в уравнение измерений;

$\sum_{k=1}^W u_{mk}^2(X_k)$ - стандартная неопределенность смещения, связанная с методическими источниками (масса навески, температура, время и давление дегазации), которую оценивали аналогично, как это описано в разделе для удельной адсорбции.

Таблица 2.15 - Источники неопределенности измерения удельного объема пор

Наименование величины	Вид распределения	Оценки величин и их неопределенности для составления бюджета неопределенности измерений	Сведения о неопределённости входных величин
b_1 – коэффициент регрессии	Нормальное \bar{X} ; СКО	$u(b_1) = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (\lg(A_j) - b_0 - b_1 \lg(P_{rj}))^2}{n-2}}$ $\sqrt{\frac{1}{n \cdot \sum_{j=1}^n (\lg(P_{rj}) - \lg(\bar{P}_r))^2}}$	Оценивание при каждом измерении
Повторяемость измерений,	Нормальное $\Delta_{ri}^S=0$, СКО= u_A	u_A – стандартная неопределенность типа А	Оценивание по результатам многократных измерений
Масса навески, г	Равномерное $\Delta_m^S \pm U_{m1}^S(X_1)$, $\Delta_{mi}^S=0$	$U_{m1}^S(X_1) = b_{m1}^S \theta_m(X_1)$, $\theta_m(X_1) = 0,1 \text{ г}$	Оценивание при разработке методик воспроизведения
Максимальная температура дегазации, К	Равномерное $\Delta_T^{S1} \pm U_{m2}^{S1}(X_2)$, $\Delta_T^{S1}=0$	$U_{m2}^S(X_2) = b_{m2}^S \theta_m(X_2)$, $\theta_m(X_2) = 2 \text{ К}$	Оценивание при разработке методик воспроизведения
Давление дегазации, Па	Равномерное $\Delta_p^S \pm U_{m3}^S(X_3)$, $\Delta_p^S=0$	$U_{m3}^S(X_3) = b_{m3}^S \theta_m(X_3)$, $\theta_m(X_3) = 0,03 \text{ Па}$	Оценивание при разработке методик воспроизведения
Время дегазации, мин	Равномерное $\Delta_t^S \pm U_{m4}^S(X_4)$, $\Delta_t^S=0$	$U_{m4}^S(X_4) = b_{m4}^S \theta_m(X_4)$, $\theta_m(X_4) = 1 \text{ мин}$	Оценивание при разработке методик воспроизведения

2.2.11 Теоретический анализ источников неопределенности и алгоритм оценки неопределенности измерений преобладающего размера микропор

Теория Хорвата – Кавазое - Сайто - Фолея описывает аналитический метод для расчета эффективных распределений пор по размерам из изотерм адсорбции азота в микропористых материалах (размер пор менее 2 нм). Зависимость между давлением заполнения микропор p/p_0 , и (эффективным) диаметром пор $d_p = l - d_s$ описана уравнениями:

$$\ln\left(\frac{P}{P_o}\right) = \frac{3}{4} \frac{\pi N_A}{RT} \frac{(N_s K_{As} + N_a K_{Aa})}{d_o^4} f_{SF}(\alpha, \beta, l, d_o), \quad (2.182)$$

где

$$f_{SF}(\alpha, \beta, l, d_o) = \sum_{k=0}^{\infty} \left(\left(\frac{1}{1+k} \right) \left(1 - \frac{2d_o}{l} \right)^{2k} \left[\frac{21}{32} \alpha_k \left(\frac{2d_o}{l} \right)^{10} - \beta_k \left(\frac{2d_o}{l} \right)^4 \right] \right), \quad (2.183)$$

Параметры d_o , K_{As} , K_{Aa} рассчитывали по уравнениям:

$$d_o = \frac{d_a + d_s}{2}, \quad (2.184)$$

$$K_{As} = \frac{6m_e c^2 \alpha_s \alpha_a}{\frac{\alpha_s}{\chi_s} + \frac{\alpha_a}{\chi_a}}, \quad (2.185)$$

$$K_{Aa} = \frac{3}{2} m_e c^2 \alpha_a \chi_a, \quad (2.186)$$

где

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.

Параметры α_k и β_k рассчитывали по уравнениям:

$$\alpha_k = \left(\frac{-4,5 - k}{k} \right)^2 \alpha_{k-1}, \quad (2.187)$$

$$\beta_k = \left(\frac{-1,5 - k}{k} \right)^2 \beta_{k-1}, \quad (2.188)$$

где $\alpha_o = \beta_o = 1$.

Для выполнения расчетов использовали общепринятые значения параметров адсорбента, таких как α_s , χ_s , d_s , N_s , также как и адсорбционных параметров α_a , χ_a , d_a и N_a (Таблица 2.16, Таблица 2.17).

Таблица 2.16 - Параметры адсорбента (DIN 66135-4)

Физическая величина	Ед. величины	Обозначение	Уголь	Цеолит
Поляризуемость	10^{-24} см^3	$\alpha_{(s^*)}$	1,02	2,50
Магнитная восприимчивость	10^{-29} см^3	χ_s	13,5	1,30
Поверхностная плотность (атомов на квадратный метр стенки поры)	10^{19} м^{-2}	N_s	3,84	1,31
Диаметр	нм	d_s	0,34	0,28

Таблица 2.17 - Параметры адсорбата

Физическая величина	Ед. величины	Обозначение	Азот ^a	Аргон ^b
Поляризуемость	10^{-24} см^3	α_a	1,46	1,63
Магнитная восприимчивость	10^{-29} см^3	χ_a	2,00	3,25
Поверхностная плотность (атомов на квадратный метр монослоя)	10^{18} м^{-2}	N_a	6,70	8,52
Диаметр	нм	d_s	0,30	0,34

Уравнение для вычисления диаметра пор задано в неявном виде:

$$G = \frac{3 \pi N_A (N_s K_{As} + N_a K_{Aa})}{4 RT d_o^4} \sum_{k=0}^{\infty} \left[\left(\frac{1}{1+k} \right) \left(1 - \frac{2d_o}{l} \right)^{2k} \left[\frac{21}{32} \alpha_k \left(\frac{2d_o}{l} \right)^{10} - \beta_k \left(\frac{2d_o}{l} \right)^4 \right] \right] \quad (2.189)$$

$$- \ln \left(\frac{P}{P_o} \right)$$

Для вычисления коэффициентов чувствительности использовали следующие формулы:

$$\frac{\partial l}{\partial P} = - \frac{\frac{\partial G}{\partial l}}{\frac{\partial G}{\partial P}}, \quad (2.190)$$

$$\frac{\partial l}{\partial R} = - \frac{\frac{\partial G}{\partial l}}{\frac{\partial G}{\partial R}}, \quad (2.191)$$

$$\frac{\partial l}{\partial T} = - \frac{\frac{\partial G}{\partial l}}{\frac{\partial G}{\partial T}}, \quad (2.192)$$

$$\frac{\partial l}{\partial P_o} = - \frac{\frac{\partial G}{\partial l}}{\frac{\partial G}{\partial P_o}}, \quad (2.193)$$

$$\frac{\partial G}{\partial P} = - \frac{1}{P}, \quad (2.194)$$

$$\frac{\partial G}{\partial P_o} = \frac{1}{P_o}, \quad (2.195)$$

$$\frac{\partial G}{\partial R} = \frac{\pi(N_s K_{As} + N_a K_{Aa}) N_A \left[\frac{504d_o^{10} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\left(\frac{2d_o}{l} - 1\right)^{2k} \alpha_k}{k+1}}{l^{10}} - \frac{12d_o^4 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\left(\frac{2d_o}{l} - 1\right)^{2k} \beta_k}{k+1}}{l^4} \right]}{R^2 T d_o^4} \quad (2.196)$$

$$\frac{\partial G}{\partial T} = \frac{\pi(N_s K_{As} + N_a K_{Aa}) N_A \left[\frac{504d_o^{10} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\left(\frac{2d_o}{l} - 1\right)^{2k} \alpha_k}{k+1}}{l^{10}} - \frac{12d_o^4 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\left(\frac{2d_o}{l} - 1\right)^{2k} \beta_k}{k+1}}{l^4} \right]}{RT^2 d_o^4} \quad (2.197)$$

$$\frac{\partial G}{\partial l} = \frac{\pi(N_s K_{As} + N_a K_{Aa}) N_A \left[\frac{48d_o^4 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\left(\frac{2d_o}{l} - 1\right)^{2k} \beta_k}{k+1}}{l^5} - \frac{5040d_o^{10} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\left(\frac{2d_o}{l} - 1\right)^{2k} \alpha_k}{k+1}}{l^{11}} + \frac{48d_o^5 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{k \left(\frac{2d_o}{l} - 1\right)^{2k-1} \beta_k}{k+1}}{l^6} - \frac{2016d_o^{11} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{k \left(\frac{2d_o}{l} - 1\right)^{2k-1} \alpha_k}{k+1}}{l^{12}} \right]}{RT d_o^4} \quad (2.198)$$

Стандартную неопределенность l рассчитывали по уравнению

$$u_B(l) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(-\frac{\partial X_i}{\partial G} \right)^2} u^2(X_i) \quad (2.199)$$

Для нахождения минимального числа членов ряда при вычислении частных производных анализировали, как ведет себя сумма с бесконечным числом слагаемых

$$F = \sum_{k=0}^{\infty} \left[\left(\frac{1}{1+k} \right) \left(1 - \frac{2d_o}{l} \right)^{2k} \left[\frac{21}{32} \alpha_k \left(\frac{2d_o}{l} \right)^{10} - \beta_k \left(\frac{2d_o}{l} \right)^4 \right] \right],$$

подставляя различные диаметры

пор в диапазоне от 0,4 до 2,0 нм, рассматривая наиболее распространенный случай, когда в качестве адсорбата используется аргон, а в качестве адсорбента цеолит, для которых работает модель (2.189).

Ниже на рисунках 2.11-2.13 представлено, как ведет себя сумма в зависимости от членов ряда для различных размеров пор цеолита в диапазоне работы данной модели. Видно, что достаточно принимать в расчет 20 членов ряда, т.к. потом бесконечная сумма практически остается постоянной.

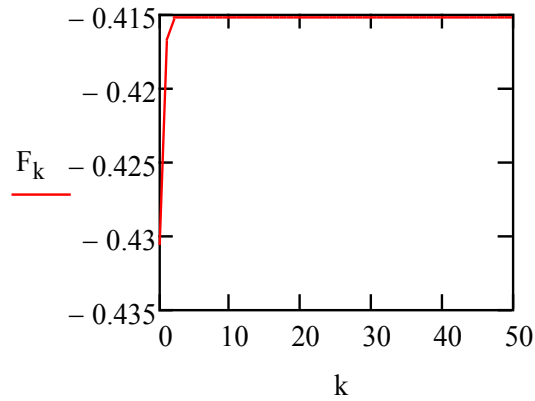


Рисунок 2.11 - Зависимость суммы F_k от числа членов ряда k для диаметра пор 0,4 нм (в качестве адсорбата используется аргон, а в качестве адсорбента - цеолит)

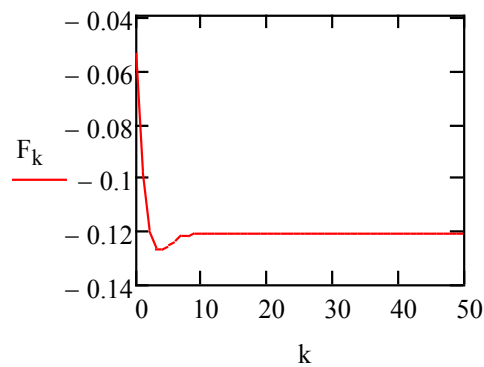


Рисунок 2.12 - Зависимость суммы F_k от числа членов ряда k для диаметра пор 1,0 нм (в качестве адсорбата используется аргон, а в качестве адсорбента - цеолит)

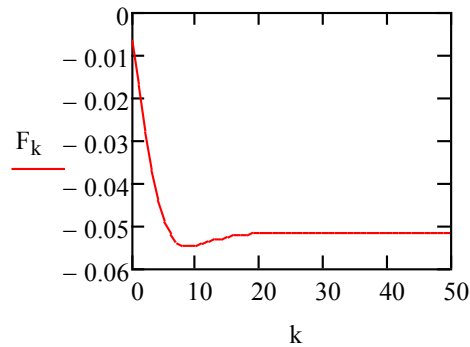


Рисунок 2.13 - Зависимость суммы F_k от числа членов ряда k для диаметра пор 1,9 нм (в качестве адсорбата используется аргон, а в качестве адсорбента - цеолит)

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

$$d_{\max} = X_{m_0} + h \cdot \frac{(f_m - f_{m-1})}{(f_m - f_{m-1}) + (f_m - f_{m+1})}. \quad (2.200)$$

где X_{m_0} - нижняя граница диаметра пор в модальном интервале; h - величина модального интервала; f_m, f_{m-1}, f_{m+1} - частоты модальных интервалов, соответственно.

Стандартную неопределенность типа В преобладающего диаметра пор вычисляли по уравнению:

$$u_B(d_{\max}) = \sqrt{\left(\frac{h}{f_{m-1} - 2f_m + f_{m+1}} + \frac{h(f_m - f_{m-1})}{(f_{m-1} - 2f_m + f_{m+1})^2} \right)^2 u^2(f_m) + \left(\frac{h}{f_{m-1} - 2f_m + f_{m+1}} + \frac{h(f_m - f_{m-1})}{(f_{m-1} - 2f_m + f_{m+1})^2} \right)^2 u^2(f_{m-1}) + \left(\frac{h(f_m - f_{m-1})}{(f_{m-1} - 2f_m + f_{m+1})^2} \right)^2 u^2(f_{m+1}) + \sum_{k=1}^m u_m^2(X_k) + u_B^2(l)} \quad (2.201)$$

где $u(f_m)$, $u(f_{m-1})$, $u(f_{m+1})$ - стандартные неопределенности частот модальных интервалов, которые вычисляются по формулам:

$$u(f_m) = \frac{f_m}{100} \sqrt{V_{f_m}^2 + V_{f_{m-1}}^2 + V^2} \quad (2.202)$$

$$u(f_{m-1}) = \frac{f_{m-1}}{100} \sqrt{V_{f_{m-1}}^2 + V_{f_{m-2}}^2 + V^2} \quad (2.203)$$

$$u(f_{m+1}) = \frac{f_{m+1}}{100} \sqrt{V_{f_{m+1}}^2 + V_{f_{m+2}}^2 + V^2} \quad (2.204)$$

V_{f_m} , $V_{f_{m-1}}$, $V_{f_{m-2}}$, $V_{f_{m+1}}$, $V_{f_{m+2}}$ - объем заполненных пор в соответствующих точках модального интервала;

$u_B(l)$ - стандартная неопределенность, вычисляемая по уравнению (2.199);

$\sum_{k=1}^W u_{mk}^2(X_k)$ - стандартная неопределенность смещения, связанная с методическими

источниками (масса навески, температура, время и давление дегазации), которую оценивали аналогично, как это описано в разделе для удельной адсорбции газов.

2.2.12 Экспериментальное исследование метрологических характеристик эталонной установки, реализующей газоадсорбционный метод

Для проведения исследований метрологических характеристик эталонной установки на основе газоадсорбционного метода были использованы отечественные и зарубежные стандартные образцы, материалы, выпускаемые в промышленности, которые обладают различными сорбционными свойствами для охвата всего исследуемого диапазона (часть материалов, выпускаемых в промышленности, после проведения экспериментальных исследований выбрана в качестве исходных материалов эталонов сравнения и стандартных образцов):

1. ГСО 10296-2013 - SiO₂ (изотерма IV типа);
2. ЭС 251-02 оксид алюминия (изотерма IV типа);
3. ГСО 9935-2011 - SiO₂ (комплект 4 шт.) (изотерма IV типа);
4. ГСО 9446-2009 - Al₂O₃ CRM BAM P-104 (изотерма IV типа);
5. ГСО 9921-2011 - Si₃N₄ SRM 1900 (изотерма II типа);
5. ГСО 9445-2009 CRM BAM P-104 - Al₂O₃ (изотерма IV типа);
6. CRM BAM P-106 - TiO₂ (изотерма IV типа);
7. CRM BAM P-108 – нанопористый С (изотерма IV типа);
8. Reference Material Y Zeolite (Micrometrics) -ЭС 251-03 цеолит (изотерма I типа);
9. ЭС 251-01 алюминиевая пленка (изотерма II типа);
10. ЭС 251-04 порошок Cu.

Ниже приведена общая методика проведения экспериментальных исследований газоадсорбционным методом при оптимальных значениях влияющих факторов, которая схематично представлена в таблице 2.18.

Таблица 2.18 - Последовательность операций при воспроизведении единиц сорбционных свойств на эталонной установке, реализующей газоадсорбционный метод

№ п/п	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		
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)		
6	Отнесение изотермы к одному из трех типов в соответствии с классификацией IUPAC		
	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 [77] Удельный объем пор (ISO 15901-3 [77] метод Дубинина-Радушкевича) Преобладающий диаметр пор (методы Хорвата-Кавазое и Сайто-Фoley) ISO 15901-3 [77]	Удельная поверхность (ISO 9277, метод Брунауэра, Эммета, Теллера [78] (БЭТ)) с применением в качестве адсорбата азота Удельный объем пор (правило Гурвича), ISO 15901-2 [76] Средний диаметр пор $4V/S$, где V , S – удельный объем пор и удельная поверхность, ISO 15901-2 [76] Преобладающий диаметр пор (теория Баррета-Джойнера-Халенды с расчетом толщины пленки методом Хэлси) ISO 15901-2 [76]	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, ISO 9277

Для проведения измерений пробирку закрепляли на станции дегазации и вакуумировали до остаточного давления ниже 100 Па, после чего заполняли азотом до давления не менее 106,7 кПа (800 мм рт. ст.) и, отсоединив пробирку от порта дегазации, закрывали специальным фильтром, который не пропускает газ обратно из пробирки и взвешивали до пятого десятичного знака (m_1), г. Фиксировали внешние условия окружающей среды (температура, давления и относительная влажность окружающего воздуха). В пробирку помещали

навеску исследуемого вещества оптимальной массы (таблица 2.35), закрывали и взвешивали до пятого десятичного знака (m_2), г. Фиксировали внешние условия окружающей среды (температура, давления и относительная влажность окружающего воздуха). Пробирку с исследуемым веществом закрепляли на станции дегазации и задавали в файле анализа программу дегазации, которая включает следующие стадии (параметры в соответствии с таблицей 2.35):

- образец вакуумировали до остаточного давления P_o со скоростью U_{P_o} ,
- повышали температуру до T_o со скоростью U_{T_o} ,
- процесс дегазации продолжали после достижения температуры T_o еще в течение τ_o часов;
- повышали температуру от T_o до T_1 со скоростью U_{T_1} и выдерживали образец еще в течение τ_1 часов.

Пробирку охлаждали. По достижении комнатной температуры напускали в пробирку азот до давления не менее 106,7 кПа (800 мм рт.ст.), отсоединяли от порта дегазации, закрывали и взвешивали до пятого десятичного знака (m_3). Затем в пробирку помещали стеклянный цилиндр для уменьшения свободного объема в пробирке.

Масса пустой пробирки M_1 с учетом выталкивающей силы воздуха рассчитывали по уравнению

$$M_1 = m_1 + m_1 \cdot \frac{d_{\text{возд}} \cdot (P_1 - 0,0038 \cdot H_1 \cdot P^t_{\text{воды}(1)})}{(1 + 0,00367 \cdot T_1) \cdot 760} \cdot \left(\frac{1}{d} - \frac{1}{d_0} \right), \quad (2.205)$$

где M_1 – масса пустой пробирки в вакууме, г;

m_1 – масса пустой пробирки в воздухе, г;

$d_{\text{возд}}$ – плотность воздуха, г/см³ (0,001293 г/см³);

d – плотность пустой пробирки, г/см³ (принимается равной 2,2 г/см³);

d_0 – плотность гирь, г/см³ (принимается $d_0 = 8$ г/см³);

T_1 – температура воздуха, °С.

P_1 – атмосферное давление, мм. рт. ст.;

H_1 – относительная влажность воздуха, %;

$P^t_{\text{воды}(1)}$ – упругость паров воды при данной температуре T_1 °С, мм рт. ст.

Массу пробирки с образцом M_2 с учетом выталкивающей силы воздуха рассчитывали по уравнению

$$M_2 = m_1 \left[1 + \frac{d_{\text{возд}} \cdot (P_1 - 0,0038 \cdot H_1 \cdot P^t_{\text{воды}(1)})}{(1 + 0,00367 \cdot T_1) \cdot 760} \cdot \left(\frac{1}{d} - \frac{1}{d_0} \right) \right] + (m_2 - m_1) \left[1 + \frac{d_{\text{возд}} \cdot (P_1 - 0,0038 \cdot H_1 \cdot P^t_{\text{воды}(1)})}{(1 + 0,00367 \cdot T_1) \cdot 760} \cdot \left(\frac{1}{d_m} - \frac{1}{d_0} \right) \right], \quad (2.206)$$

где M_2 – масса пробирки с образцом в вакууме, г;

m_1 – масса пустой пробирки в воздухе, г;

$d_{\text{возд}}$ – плотность воздуха, г/см³;

d_m – плотность анализируемого вещества, г/см³;

Массу пробирки с образцом M_3 после дегазации с учетом выталкивающей силы воздуха рассчитывали по уравнению

$$M_3 = M_1 + (m_3 - m_1) \left[1 + \frac{d_{\text{возд}} \cdot (P_2 - 0,0038 \cdot H_2 \cdot P'_{\text{воды}(2)})}{(1 + 0,00367 \cdot T_2) \cdot 760} \cdot \left(\frac{1}{d_m} - \frac{1}{d_0} \right) \right] \quad (2.207)$$

где M_3 – масса пустой пробирки с образцом после дегазации в вакууме, г;

m_3 – масса пробирки с образцом в воздухе после дегазации, г;

T_2 – температура воздуха, °С.

P_2 – атмосферное давление, мм. рт. ст.;

H_2 – относительная влажность воздуха, %;

$P'_{\text{воды}2}$ – упругость паров воды при данной температуре T_2 °С, мм рт. ст.

Массу образца после дегазации оценивали по формуле

$$m = M_3 - M_1 = (m_3 - m_1) \left[1 + \frac{d_{\text{возд}} \cdot (P_2 - 0,0038 \cdot H_2 \cdot P'_{\text{воды}(2)})}{(1 + 0,00367 \cdot T_2) \cdot 760} \cdot \left(\frac{1}{d_m} - \frac{1}{d_0} \right) \right] \quad (2.208)$$

где M_3 – масса пробирки с образцом после дегазации в вакууме, г,

M_1 – масса пробирки в вакууме, г.

Относительную потерю массы в процессе дегазации рассчитывали по формуле

$$\Delta m = \left(\frac{M_3 - M_2}{M_3 - M_1} \right) \cdot 100 \quad (2.209)$$

Относительную потерю массы оценивали в процессе разработки методик воспроизведения и первоначальной работе с новой партией вещества для проверки качества процедуры дегазации. Потеря массы при каждом последующем шаге дегазации в течение 30 минут не должна превышать 0,01 %. Параметры дегазации для стандартных образцов устанавливали, как изложено в их инструкциях по применению, а для других материалов предварительно устанавливали экспериментальным путем параметры сушки и время, необходимое для выхода на постоянную массу. Исследования по выбору оптимальных параметров дегазации основаны на результатах термогравиметрического анализа и более подробно описаны в главе 3.

Измерение удельной адсорбции газа (азота, криптон, вода) проводили, задавая точки относительных давлений (от 70 до 300 точек на каждую ветвь изотермы) во вкладке «Анализ» в программном обеспечении. Измерения проводили полностью в автоматическом режиме поэтапно по заданной программе. Ниже приведены этапы, которые запрограммированы.

Определение свободного объема пробирки с образцом

Данную процедуру проводили в автоматическом режиме в случае макропористых и мезопористых веществ до проведения измерений изотермы сорбции, а в случае микропористых веществ - после проведения измерений (это необходимо, т.к. гелий может оставаться в микропорах, что внесет неконтролируемые смещения в результаты измерений). При этом при комнатной температуре «свободный объем» оценивали с использованием азота. Объем при погружении пробирки в сосуд Дьюара оценивали с использованием гелия, т.к. для него выполняется закон для идеальных газов даже в случае низких температур. Пробирку с образцом подключали к порту для измерений эталонной установки. В автоматическом режиме система с образцом вакуумируется до давления не более 0,01 Па. Затем подается гелий до давления от $1 \cdot 10^5$ до $1,1 \cdot 10^5$ Па. Фиксировали значения P_1 и затем открывали кран и записывали новое значение P_2 .

Погружали пробирку с образцом в сосуд Дьюара (в случае использования в качестве адсорбтива паров воды, сосуд Дьюара снимали с установки и весь процесс происходил при окружающей температуре воздуха 22 °С). Записывали новое значение давление гелия P_3 .

Вакуумировали образец и систему. Для поддержания постоянного уровня жидкого азота в процессе измерений использовали термические жакеты на пробирке.

Определение изотермы адсорбции

Для построения изотермы адсорбции газов измерения выполняли путем ступенчатого подъема равновесного давления газа в газовой фазе пробирки с образцом. Измерение удельной адсорбции газов выполняли в автоматическом режиме в следующем порядке. Вакуумировали измерительную систему и пробирку с образцом после измерения объема свободного пространства до остаточного давления не выше 10^{-3} мм рт. ст. (0,133 Па). Напускали в измерительный сосуд небольшое количество газа и после установления термического равновесия записывали его давление и температуру как, соответственно, P_1 и T_1 . Запускали азот в измерительную пробирку. Записывали значения равновесных давления и температуры, соответственно, как P'_1 и T'_1 , после установления равновесия, критерием чего являлось постоянство давления (изменения не более 0,1 мм рт.ст. (13,3 Па) в течение 5 мин). Точки на изотерме выбирали в зависимости от размера пор у исследуемого образца. Для макропористых и мезопористых образцов начальную точку P/P_0 устанавливали равной 0,01, а верхнюю точку - равной 0,999. Для микропористых образцов устанавливали начальную точку P/P_0 равной 0,000001, а верхнюю точку P/P_0 - равной 0,10. Измерения насыщенного давления газа выполняли в автоматическом режиме. Останавливали процесс вакуумирования и запускали газ в трубку высокого давления насыщения при контроле давления. Продолжали запускать газ, пока давление не будет постоянным. Как только давление достигало насыщения, газ начинал конденсироваться в трубке насыщения. Записывали давление насыщенных паров газа P_0 . Закрывали клапан давления насыщения. Вакуумировали всю систему. Давление насыщенных паров газа измеряли не реже, чем один раз за 2 часа. Напускали газ, соответственно, в сосуд и пробирку с образцом, чтобы установилось следующее расчетное значение равновесного давления для второй точки. Записывали начальное давление газа и равновесное давление как, соответственно, P_2 и P'_2 и температуру как T_2 и T'_2 . Повторяли аналогичные действия до измерения последней точки равновесного давления P/P_0 , записывая соответствующие значения давлений газа P_i и P'_i , температуры как T_i и T'_i , давления паров газа в термостате $P_0(i)$, обозначая индексом i точки на изотерме.

Определение изотермы десорбции

Определение изотермы десорбции выполняли только для мезопористых веществ путем ступенчатого понижения равновесного давления газа в газовой фазе в пробирке с образцом, используя для этих целей вакуумный насос. Измерения удельной адсорбции газа для определения десорбционной ветви изотермы обычно выполняют после определения адсорбционной ветви изотермы. Записывали равновесные значения давления и температуры как P_i и T_i . Откачивали газ. После понижения остаточного давления газа до расчетного заданного значения насос отключали. Записывали новые значения равновесных значений давления P_i и температуры T_i после установления равновесия между сосудом и пробиркой с образцом. Повторяли аналогичные действия без повторного насыщения образца до конечного значения давления. Формулы для вычисления удельной адсорбции и неопределенности приведены в разделе 2.2.4.

Качественное определение вида изотермы адсорбции

По классификации ИЮПАК [38] по графическому виду изотермы ее относят к одному из шести типов (рис.2.14). Отнесение изотерм к одному из типов необходимо перед

проведением измерений удельной поверхности, удельного объема и диаметра пор твердых веществ и материалов в соответствии со схемой воспроизведения единиц сорбционных свойств, приведенной в таблице 2.18.

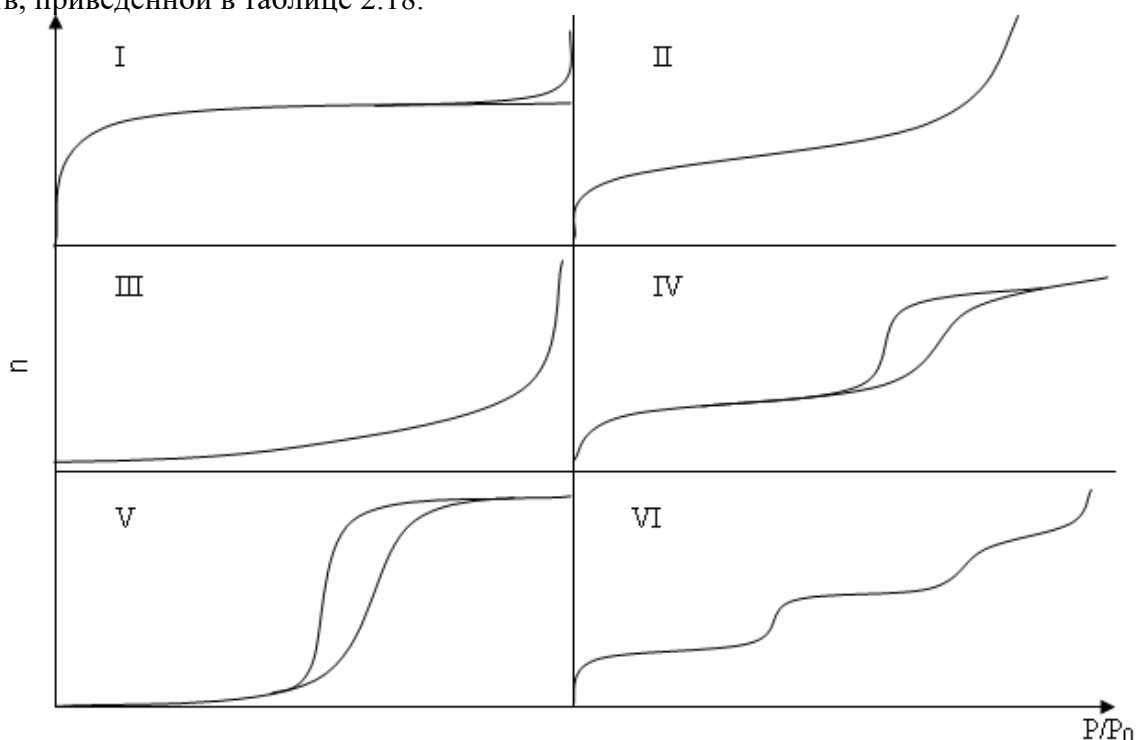


Рисунок 2.14 - Типы изотерм адсорбции

Изотермы типа I

Изотермы типа I характеризуют материалы с высокой сорбционной емкостью в области малых относительных давлений газа вследствие заполнения микропор. Последующий горизонтальный участок указывает на то, что ультрамикропоры заполнены и дальнейшая адсорбция незначительна или не происходит. Данный вид изотермы характерен из исследуемых образцов для Reference Material Y Zeolite производства фирмы Micrometrics, США. Если анализируемые вещества относятся к этому типу, то проводили измерение удельного объема и преобладающего диаметра пор в соответствии с МВ.12-251-ГЭТ-210-2016 «Государственная система обеспечения единства измерений. Методика воспроизведения единиц удельного объема и диаметра пор микропористых твердых веществ и материалов на ГЭТ 210». Методика воспроизведения МВ.12-251-ГЭТ-210-2016 базируется на ISO 15901-3, а формулы для вычислений единиц величин и соответствующих неопределенностей приведены:

- для удельной адсорбции газа в а разделе 2.2.4;
- для удельной поверхности методом Лэнгмюра в разделе 2.2.6;
- для удельного объема пор методом Дубинина-Радушкевича в разделе 2.2.10;
- для преобладающего диаметра пор методом Хорвата – Кавазое - Сайто - Фоля в разделе 2.2.11.

Изотермы типа II

Изотермы типа II характерны для непористых или макропористых (размер пор более 100 нм) наноматериалов. Точка перегиба указывает на заполнение монослоя (для исследования емкости монослоя). Данный тип изотерм также характерен для непористых наноструктурированных материалов. Если изотерма анализируемого вещества относится к этому типу, то проводят воспроизведение единиц удельной поверхности в соответствии с МВ.11-251-ГЭТ-210-2016 Государственная система обеспечения единства измерений. Методика воспроизведения единиц удельной поверхности, удельного объема и диаметра пор мезопористых твердых веществ и материалов на ГЭТ 210» (в данной работе к данным веществам относятся следующие из исследуемых веществ: GCO 9921-2011 - Si₃N₄ SRM 1900,

ЭС 251-01 (Al) эталон сравнения сорбционных свойств алюминиевой пленки; ЭС 251-04 (Cu) эталон сравнения сорбционных свойств порошка меди). Методика воспроизведения МВ.11-251-ГЭТ-210-2016 базируется на ISO 9277, а формулы для вычислений удельной поверхности методом БЭТ и соответствующей неопределенности приведены в разделе 2.2.5.

Изотермы типа III

Изотермы типа III с вогнутостью к оси абсцисс получают при слабом взаимодействии газа с поверхностью твердого непористого или крупнопористого наноматериала. Это редкий тип изотерм и для такого типа изотерм воспроизводятся только единицы удельной адсорбции газов. В процессе исследований эталонной установки в качестве такой изотермы был измерен только один образец – пленка полиэтиленовая, которая разрушается в процессе измерений и достаточно неоднородная, поэтому эти результаты не представлены в данной работе.

Изотермы типа IV

Изотермы типа IV характерны для нанопористых (мезопористых) (2 – 100) нм материалов. Их отличительной особенностью является наличие петли гистерезиса, т.е. когда адсорбционная и десорбционная ветви изотермы не совпадают. Резкий подъем ветвей изотермы является следствием процесса капиллярной конденсации в нанопорах (мезопорах). Если изотерма анализируемого вещества относится к этому типу, то измерение удельной поверхности, удельного объема и диаметра пор (среднего и (или) преобладающего) проводили в соответствии с МВ.11-251-ГЭТ210-2016 «Государственная система обеспечения единства измерений. Методика воспроизведения единиц удельной поверхности, удельного объема и диаметра пор мезопористых твердых веществ и материалов на ГЭТ 210». В данной работе к таким веществам относятся следующие из исследуемых веществ: ГСО 9445-2009 CRM BAM P-104 - Al₂O₃, ГСО 9935-2011 - SiO₂, ГСО 9446-2009 - Al₂O₃, CRM BAM P-106 - TiO₂, ГСО 10449-2014 - Al₂O₃, ГСО 10296-2013 - SiO₂, CRM BAM P-108 - нанопористый углерод, т.к. у всех проявляется выраженная петля гистерезиса. Петлю гистерезиса для образцов CRM BAM P-106, CRM BAM P-108, ГСО 10449-2014, ГСО 10296-2013 можно отнести к типа H1, т.к. адсорбционная и десорбционная ветви почти вертикальны и приблизительно параллельны друг другу. Петля гистерезиса типа H1 наблюдается для агломератов или таблеток глобул, достаточно одинаковых по размеру и однородно упакованных [17], что является наиболее подходящим случаем для эталонов сравнения и стандартных образцов, т.к. однородность заложена в структуре таких материалов изначально.

Для стандартного образца CRM BAM P-104 наблюдается смешанный тип петли гистерезиса между H1 и H3.

Методика воспроизведения МВ.11-251-ГЭТ-210-2016 базируется на ISO 9277 и ISO 15901-2, а формулы для вычислений единиц величин и соответствующих неопределенностей приведены:

- для вычислений удельной поверхности методом БЭТ в разделе 2.2.5;
- для удельного объема пор в разделе 2.2.7;
- для среднего диаметра пор в разделе 2.2.8;
- для преобладающего диаметра пор на основе теории Баррета-Джойнера-Халенды в разделе 2.2.9.

Изотермы типа V и VI

Изотермы типа V с вогнутостью к оси абсцисс получают при слабом взаимодействии газа с поверхностью твердого нанопористого материала. На изотермах типа VI видны отчетливые ступени, которые являются результатом послойной адсорбции на материалах с градиентно-пористой структурой. Это редкие типы изотерм, которые не рассматривались в данной работе и для такого типа может быть воспроизведена только единица удельной адсорбции газов.

Результаты газоадсорбционного метода и их обсуждение

Необходимость использования метода линейной интерполяции для приведения удельной адсорбции газа на различных навесках к одинаковым значениям относительного давления проиллюстрирована на (рис.2.31), на котором представлена зависимость стандартной неопределенности типа А для результатов измерений удельной адсорбции азота оксидом алюминия при обработке сырых изотерм адсорбции азота и после линейной интерполяции. Видно, что при приведении удельной адсорбции к одинаковым значениям давления удается существенно снизить стандартную неопределенность типа А.

Для оценивания характеристик погрешности и неопределенности от методических факторов, которые не входят напрямую в уравнение измерений, проводили многофакторный эксперимент. В качестве примера приведены результаты многофакторных экспериментов для нескольких мезопористых образцов и одного микропористого образца (таблицы 2.19, 2.25, 2.29).

Первый исследуемый образец является стандартным образцом CRM BAM P-106 на основе TiO_2 . Для данного образца было возможным сравнить результаты и оценивать смещение относительно аттестованных значений. Анализ изотермы сорбции азота (рис.2.15) показал, что она характерна для мезопористых сорбентов с ярко выраженным гистерезисом и по классификации IUPAC ее можно отнести к IV типу. Петлю гистерезиса можно отнести к типа H1, т.к. адсорбционная и десорбционная ветви почти вертикальны и приблизительно параллельны друг другу. Петля гистерезиса типа H1 наблюдается для агломератов или таблеток глобул, достаточно одинаковых по размеру и однородно упакованных [17]. Таким образом, стандартный образец диоксида титана CRM BAM P-106 выбран для исследования по нескольким обстоятельствам:

- является достаточно однородным и стабильным, что подтверждено исследованиями BAM [263];

- имеет петлю гистерезиса типа H1, которая характерна для агломератов, достаточно одинаковых по размеру и однородно упакованных, и соответственно, имеющих узкое распределение пор по размерам и выраженные максимумы на кривых распределения пор по размерам и адсорбционной, и десорбционной ветвей (рис.2.18).

- имеет аттестованные значения, которые помимо результатов BAM (Германия) были получены по результатам исследования более 20 лабораторий, в каждой из которых выполнено более 5 измерений, т.е. общее число измерений более 100;

- оптимальные значения тренировки установлены в сертификате на стандартный образец CRM BAM P-106 производства BAM (Германия). Анализ таблицы 2.19 показывает, что наиболее существенное влияние на результаты измерений сорбционных свойств оказывает температура и время дегазации. Необходимо подчеркнуть, что зависимости результатов измерений от влияющих факторов не являются монотонными. Графический анализ данных показал, что зависимости выходных величин от влияющих факторов носят нелинейный характер, в этом случае дополнительно оценивали квадратичные члены для таких факторов. Строили модель и оценивали остаточные дисперсии для различных моделей. В тексте работы оставлены только те модели, которые обладали наименьшей остаточной дисперсией. В связи с обнаруженной нелинейностью влияния температуры и времени дегазации на результаты измерений характеристик пористости диоксида титана было принято решение учитывать квадратичные члены.

Результаты таблицы 2.19 обрабатывали методом регрессионного анализа и строили модель оценки погрешности в виде модели с участием членов второго порядка:

$$\Delta = y - A = b_0 + b_1 T_d + b_2 T_d^2 + b_3 t_d + b_4 t_d^2 + b_5 P_d + b_6 m, \quad (2.210)$$

где y - значение характеристики пористости, полученное на эталонной установке;

A - аттестованное значение CO ;

T_d - температура дегазации, $^{\circ}C$;

t_d - время дегазации, мин;

P_d - давление дегазации, кПа;

b_i - значения коэффициентов регрессии (коэффициенты чувствительности c_i в бюджетах неопределенности измерений).

Далее были проведены проверки гипотез об адекватности модели и о статистической значимости коэффициентов регрессии в уравнении (2.210). Экспериментальные данные обрабатывали с помощью программы «Пакета анализа», реализованного в Microsoft Excel. В таблицах 2.20-2.35 представлены бюджеты неопределенности для сорбционных свойств и неопределенные коэффициенты в виде коэффициентов чувствительности. Таблицы бюджетов неопределенности построены в Microsoft Excel, в которых обозначения $xE0y$ обозначает $x \cdot 10^y$. Неопределенные коэффициенты являются незначимыми, однако в бюджетах неопределенности измерений учитывали даже незначимые влияющие факторы. Результаты оценки неопределенности для удельной адсорбции азота методом в соответствии с руководством по выражению неопределенности (GUM) и Монте-Карло (ММК) для всех точек изотермы представлены на рисунке 2.16. Обнаружено, что на зависимости стандартной неопределенности удельной адсорбции азота от относительного давления азота имеется максимум. Максимум относительной стандартной неопределенности азота находится в области относительных давлений $P/P_0=0.70$, что соответствует участку заполнения мезопор, а далее относительная стандартная неопределенность снижается и увеличивается вновь около максимального относительного давления, равного $P/P_0=0.99$. Стандартная неопределенность, оценённая методом Монте-Карло [273], в среднем в 1,5 раза превышает оценки стандартной неопределенности, полученные методом GUM [270]. В связи с этим и с учётом того, что уравнение измерений является нелинейным, в дальнейшем в качестве основной оценки стандартной неопределенности использовали результаты метода Монте-Карло для удельной адсорбции газов.

Таблица 2.19 - Результаты многофакторного эксперимента по исследованию влияния методических факторов (температура дегазации, давление дегазации, время дегазации, навеска) на результаты измерений характеристик пористости диоксида титана

№	Tдег, °C	tдег, мин	Pдег, кПа	m нав, г	S(БЭТ), м2/г	V уд. объем, см ³ /г	Dcp, нм	Ddes, нм	Dads, нм	A(P/Po=0,1)	A(P/Po=0,5)	A(P/Po=0,99)
1	150	180	13,3	0,4626	93,6347	0,2339	9,993	8,05	8,3	1,01284	1,73103	6,60194
2	210	180	13,3	0,4567	91,7041	0,2234	9,746	7,24	10,9	0,98744	1,73157	6,44488
3	300	180	13,3	0,4552	90,2694	0,2211	9,798	7,88	12,4	0,98397	1,65039	6,37749
4	350	180	13,3	0,4593	94,409	0,2313	9,8001	8,29	12,4	1,0149	1,74266	6,6717
5	400	180	13,3	0,4587	95,182	0,2326	9,775	8,32	12,3	1,01828	1,75622	6,82897
6	450	180	13,3	0,4548	91,59	0,2255	9,849	8,28	12,1	0,97432	1,70142	6,50436
7	105	180	13,3	0,501	90,1525	0,2265	10,05	11,5	12,3	0,97482	1,68439	6,53317
9	150	180	13,3	0,5013	94,337	0,2315	9,816	8,32	12,3	1,01661	1,75093	6,67742
9	180	180	13,3	0,5059	96,535	0,212	10,797	11,2	12,0	0,84507	1,49648	6,11658
10	180	180	13,3	0,5197	93,4897	0,2292	9,804	7,21	10,8	1,01928	1,75927	6,60954
11	180	180	13,3	0,4957	98,1415	0,242	9,861	7,26	10,8	1,04601	1,79	6,79773
12	180	180	13,3	0,4878	98,3921	0,2434	9,897	7,21	10,8	1,04761	1,79	6,82826
13	180	180	13,3	0,5279	93,5539	0,2306	9,86	7,25	10,9	1,01224	1,71	6,65161
14	180	180	13,3	0,3994	97,5664	0,2423	9,934	7,04	10,4	1,04376	1,78	6,78527
15	180	180	13,3	0,5162	98,0668	0,2351	9,59	8,5	12,0	1,02033	1,785	6,7668
16	180	60	13,3	0,5028	93,6503	0,2299	9,823	8,36	12,1	0,99872	1,75	6,50897
17	180	180	13,3	0,5153	96,3725	0,2343	9,726	8,35	12,2	1,03644	1,75	6,75863
18	180	120	13,3	0,4808	94,6876	0,2312	9,7677	8,3	11,6	1,03094	1,75	6,66914
19	180	240	13,3	0,5145	95,2258	0,2319	9,7418	8,36	12,3	1,06337	1,74725	6,68931
20	180	180	6,7	0,4798	98,0276	0,2361	9,6356	8,35	12,4	1,05286	1,81201	6,81099
21	180	180	2	0,5153	94,6508	0,2304	9,7365	8,41	12,3	1,03602	1,73079	6,64528
22	180	180	0,7	0,4797	95,7066	0,2331	9,7412	8,31	12,4	1,03747	1,75987	6,72265
23	180	180	0,1	0,5168	96,6643	0,2339	9,6808	8,35	12,3	1,04077	1,78054	6,74782

Таблица 2.20 - Бюджет неопределенности измерений удельной поверхности диоксида титана

Величина	Значение	Единица измерений	u_i	Коэф. чувств. 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	°С	1.15E+00	5.04E-02	5.81E-02	4.3
T _d ²	32400	°С	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 А, м²/г					0.5	
Стандартная неопределенность типа В, м²/г					0.6	
Суммарная стандартная неопределенность, м²/г					0.8	
Расширенная неопределенность (k=2), м²/г					1.6	
Расширенная неопределенность (k=2) в относительной форме, %					1.7	
СКО, м²/г					0.5	
НСП, м²/г					0.5	

Таблица 2.21 - Бюджет неопределенности измерений удельного объема пор диоксида титана

Величина	Значение	Единица измерений	u_i	Коэф. чувств. c_i	$c_i u_i$	Вклады, %
A _{ads}	0.00669	моль/г	2.28E-05	3.47E+01	7.90E-04	93
V _{mg}	34.7	см ³ /моль	1.00E-02	6.69E-03	6.69E-05	7
Удельный объем пор, см³/г					0,2323	
Суммарная стандартная неопределенность, см³/г					0,0008	
Расширенная неопределенность (k=2), см³/г					0,0016	
Расширенная неопределенность (k=2) в относительной форме, %					0,7	

Таблица 2.22 - Бюджет неопределенности измерений среднего диаметра пор диоксида титана

Величина	Значение	Единица измерений	u_i	Коэф. чувств. c_i	$c u_i$	Вклады, %
D	9.64	нм	6.33E-02	1.00E+00	6.33E-02	33.0
V	0.232	см ³ /г	8.00E-04	4.15E+01	3.32E-02	17.3
S	96.37	м ² /г	8.11E-01	1.00E-01	8.11E-02	42.3
T _d	180	°С	1.15E+00	-3.42E-03	3.95E-03	2.1
T _d ²	32400	°С	4.16E+02	5.11E-06	2.12E-03	1.1
t _d	180	мин	5.77E-01	4.37E-03	2.52E-03	1.3
t _d ²	32400	мин	2.08E+02	-1.45E-05	3.01E-03	1.6
P _d	1.0	Па	7.51E-02	1.59E-02	1.19E-03	0.6
m	0.5	г	5.77E-03	-2.00E-01	1.15E-03	0.6
Стандартная неопределенность типа А, нм					0.063	
Стандартная неопределенность типа В, нм					0.088	
Суммарная стандартная неопределенность, нм					0.108	
Расширенная неопределенность (k=2), нм					0.22	
Расширенная неопределенность (k=2) в относительной форме, %					2.2	
СКО, нм					0.06	
НСП, нм					0.17	

Сопоставление полученных экспериментальных данных проведено в сводной таблице 2.23. Анализ таблицы показывает, что характеристики эталонной установки подтверждены и являются удовлетворительными.

Таблица 2.23 - Сводные данные по измерению характеристик пористости диоксида титана CRM BAM-P 106

№	Наименование характеристики	A	U(A)	X	Расшир. неопр., % (k=2)	D _i , %	U(D _i), %	Заключение
1	Удельная поверхность, м ² /г	96,6	1,7	96,60	1,9	0,0	2,9	соответствует
2	Удельный объем пор, см ³ /г	0,234	0,002	0,232	0,6	-1,0	1,3	соответствует
3	Средний диаметр пор пор, нм	9,69	0,16	9,64	2,2	0,2	3,6	соответствует

Проведенный многофакторный эксперимент по исследованию влияния методических факторов (температура дегазации, давление дегазации, время дегазации, масса навески) на результаты измерений удельной адсорбции, удельной поверхности, удельного объема пор и диаметра пор диоксида титана показал, что их вклад составляет от 5 % до 30 % от инструментальных составляющих, является значимым и должен учитываться в расчетах неопределенности измерений характеристик пористости. На эталонной установке удовлетворительно воспроизведены аттестованные значения CRM BAM-P 106. Для удельной поверхности стандартная неопределенность типа В получается заниженной на ~ 50 %, если не учитывать в расчетах стандартной неопределенности для коэффициентов регрессии в координатах БЭТ стандартную неопределенность по осям в координатах теории БЭТ. Оценки стандартной неопределенности типа В для удельной поверхности, вычисленные с учетом неопределенностей входных величин в координатах уравнения БЭТ хорошо согласуются с результатами метода ММК. В качестве примера приведены результаты оценки стандартной неопределенности для удельной поверхности различными методами для CRM BAM-P 106 и стандартного

образца кварцевого песка (табл.2.24), для которых значительно отличаются величины удельной поверхности. Таким образом, экспериментально доказано, что для удельной поверхности необходимо применять алгоритм, учитывающей как нелинейность модели в координатах уравнения БЭТ, так и неопределенности величин по соответствующим осям x и y в координатах уравнения БЭТ. Поэтому далее во всех случаях для вычислений удельной поверхности использовали алгоритм, в котором учитываются стандартные неопределенности входных данных по осям x и y в координатах теории БЭТ.

Таблица 2.24 - Стандартная неопределенность для удельной поверхности различными методами

Образец	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Стандартная неопределенность в программном обеспечении анализатора, $\text{м}^2/\text{г}$	Стандартная неопределенность в соответствии с GUM с учетом стандартных неопределенностей по осям в координатах теории БЭТ, $\text{м}^2/\text{г}$	Стандартная неопределенность в соответствии с ММК, $\text{м}^2/\text{г}$
CRM BAM-P 106	96,6	0,28	0,60	0,60
Стандартный образец кварцевого песка ГСО 10900-2017	0,815	0,0017	0,0037	0,0038

Таблица 2.25 - Результаты многофакторного эксперимента по исследованию влияния методических факторов (температура дегазации, давление дегазации, время дегазации, навеска, внешних условий) на результаты измерений характеристик пористости эталона сравнения на основе оксида алюминия

№	T, °C	φ, %	P, кПа	m _{нав}	T _{дег} , °C	P _{ост} , Па	t _{дег} , мин	S, м ² /г	V, см ³ /г	D, нм	A(P/Po=0,1), моль/кг	A(P/Po=0,2), моль/кг	A(P/Po=0,3), моль/кг	A(P/Po=0,99), моль/кг
1	21,5	22,2	99,9	0,4932	250	1,3	300	209,0	0,6363	12,18	2,201	2,600	2,988	18,358
2	21,5	22,2	99,9	0,7839	300	1,3	300	214,9	0,6536	12,17	2,267	2,676	3,073	18,857
3	22	12	99,9	0,5259	250	1,3	300	212,1	0,6561	12,37	2,239	2,643	3,034	18,930
4	22	12	99,9	0,5259	250	1,3	300	202,3	0,6202	12,26	2,137	2,522	2,894	17,894
5	22	12	99,9	0,5699	250	1,3	300	211,3	0,6396	12,11	2,224	2,613	3,021	18,452
6	22	12	99,9	0,6398	250	1,3	300	211,3	0,6409	12,13	2,217	2,624	3,019	18,490
7	22	10	99,8	0,5652	250	1,3	300	209,2	0,6545	12,51	2,203	2,604	2,991	18,883
8	22	10	99,8	0,6234	250	1,3	300	207,9	0,6425	12,36	2,199	2,593	2,975	18,538
9	22	10	99,8	0,5273	250	1,3	300	209,2	0,6500	12,43	2,210	2,607	2,993	18,752
10	22	10	99,8	0,7404	250	1,3	300	212,5	0,6477	12,19	2,240	2,645	3,039	18,686
11	21	8	99,9	1,0256	250	1	300	214,0	0,6547	12,23	2,242	2,655	3,058	18,888
12	21	8	99,9	0,6506	250	1	300	213,4	0,6616	12,40	2,231	2,645	3,047	19,088
13	21	8	99,9	0,5971	250	2	300	213,9	0,6572	12,29	2,244	2,655	3,057	18,960
14	21	8	99,9	0,5717	250	5	300	212,2	0,6522	12,29	2,229	2,636	3,033	18,816
15	20,26	10	98,253	0,6402	250	10	300	212,4	0,6556	12,35	2,230	2,638	3,036	18,914
16	20,26	10	98,25	0,8017	250	50	300	215,0	0,6494	12,08	2,262	2,673	3,075	18,735
17	21	12	98,31	0,6168	150	1	300	207,3	0,6523	12,59	2,165	2,568	2,959	18,819
18	21	12	98,31	0,6501	200	1	300	211,9	0,6589	12,44	2,222	2,630	3,027	19,009
19	20,15	13,42	98,174	0,7402	300	1	300	213,3	0,6538	12,26	2,252	2,657	3,052	18,862
20	20,15	13,42	98,174	0,8165	350	1	300	211,1	0,6674	12,64	2,221	2,625	3,019	19,255
21	24,17	4	98,105	0,3844	250	1	300	211,1	0,6479	12,28	2,216	2,622	3,018	18,691
22	24,17	4	98,105	0,1657	250	1	300	204,0	0,6360	12,47	2,053	2,418	2,771	18,475
23	22,53	4,03	99,897	0,2176	250	1	300	209,2	0,6566	12,56	2,196	2,597	2,989	18,945
24	22,53	4,03	99,897	0,2108	250	1	300	215,2	0,6657	12,37	2,265	2,677	3,077	19,493
25	22	10	99,8	0,6234	250	1,3	250	207,9	0,6425	12,36	2,199	2,593	2,975	18,538
26	22	10	99,8	0,7404	250	1,3	350	212,5	0,6477	12,19	2,240	2,645	3,039	18,686
27	22	10	99,8	0,5273	250	1,3	300	209,2	0,6499	250	62500	2,6	2,9925	18,75
28	22	10	99,8	1,0256	250	1	300	214,0	0,65471	350	122500	2,7	3,0579	18,89

Результаты исследований сорбционных свойств мезопористого - Al_2O_3

Результаты многофакторного эксперимента представлены в таблице 2.25. Статистический анализ полученных экспериментальных данных (таблица 2.25) проведен методом регрессионного анализа по модели:

$$\Delta = y - y_o = b_o + b_1m + b_2m^2 + b_3T_d + b_4T_d^2 + b_5P_d + b_6P_d^2 + b_7t_d + b_8t_d^2, \quad (2.211)$$

где y - значение характеристики пористости, полученное на эталонной установке;

y_o - значение характеристики пористости, полученное на эталонной установке при оптимальных параметрах;

m - масса навески, г;

T_d - температура дегазации, °С;

t_d - время дегазации, мин;

P_d - давление дегазации, кПа;

b_i - значения коэффициентов регрессии (коэффициенты чувствительности c_i в бюджетах неопределенности измерений).

Обработка показала, что влияние факторов сравнимо со случайным разбросом в диапазонах варьирования: остаточное давление (1-50) Па; температура дегазации (150-350) °С; время дегазации (4-6) часов; масса навески (0,15-0,7) г. Обработка методом регрессионного анализа и проверка гипотез о значимости коэффициентов регрессии показала, что коэффициенты не значимы. Следовательно, любые из исследуемых параметров могут быть приняты в качестве оптимальных для выполнения измерений.

Однако графический анализ данных, представленных в таблице 2.25, позволяет выявить некоторые тенденции:

- зависимость результатов измерений удельной адсорбции, удельной поверхности, удельного объема пор, диаметра пор от температуры имеет нелинейный характер с экстремумом в области около 250 °С - именно эта температура была выбрана для дегазации в качестве оптимальной;

- зависимость результатов измерений удельной адсорбции, удельной поверхности, удельного объема пор, диаметра пор от давления дегазации имеет тенденцию к уменьшению с ростом давления (это связано с меньшей очисткой поверхности при более высоких значениях давления). В качестве оптимального значения выбрано наименее возможное значение давления дегазации 1,0 Па;

- зависимость результатов измерений удельной адсорбции, удельной поверхности, удельного объема пор, диаметра пор от массы практически отсутствует. Разброс между результатами измерений заметно уменьшается при навеске 0,5 г и более. При массе навески более 0,5 г существенно увеличивается время проведения измерений. В качестве оптимального значения величины навески принято 0,5 г;

- зависимость результатов измерений удельной адсорбции, удельной поверхности, удельного объема пор, диаметра пор от времени исследовано в диапазоне от 4 до 6 часов. Результаты измерений практически не зависят от времени дегазации. В качестве оптимального значения выбрано среднее значение времени дегазации - 5 часов.

При выбранных оптимальных значениях (температура дегазации 250 °С; давление дегазации 1,0 Па; масса навески 0,5 г; время дегазации 300 минут) проводили воспроизведение единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и диаметра пор мезопористого оксида алюминия для определения для каждой характеристики y_o в уравнении (2.211). Оценки метрологических характеристик выполнены в соответствии с алгоритмом, изложенными в разделе 2.2.5.

Типичные бюджеты неопределенности измерений приведены в таблицах 2.26-2.28.

Таблица 2.26 - Бюджет неопределенности измерений удельной поверхности эталона сравнения на основе оксида алюминия

Величина	Значения	Единица измерений	u_i	c_i	$c_i u_i$	Вклады, %
S	211,1	м ² /г	6,7E-01	1,00E+00	6,66E-01	42,4
a	0,020443	г/см ³	3,6E-05	-1,02E+04	3,71E-01	23,6
b	0,00017	г/см ³	7,1E-06	-1,02E+04	7,31E-02	4,7
Vm	22413,968	см ³ /моль	2,0E-02	-9,42E-03	1,88E-04	0,0
m	0,5	г	5,8E-03	-2,24E-01	1,30E-03	0,1
m ²	0,25	г ²	5,8E-03	6,22E+00	3,59E-02	2,3
T _d	250	°С	1,2E+00	1,10E-01	1,26E-01	8,1
T _d ²	62500	°С ²	5,8E+02	-1,91E-04	1,10E-01	7,0
P _d	1,3	Па	7,5E-02	2,23E-01	1,67E-02	1,1
P _d ²	1,69	Па ²	2,0E-01	-3,37E-03	6,58E-04	0,0
t _d	300	мин	5,8E-02	3,50E-01	2,02E-02	1,3
t _d ²	90000	мин ²	3,5E+01	-5,23E-04	1,81E-02	1,2
Стандартная неопределенность типа А, м²/г					0,7	
Стандартная неопределенность типа В, м²/г					0,4	
Суммарная стандартная неопределенность, м²/г					0,8	
Расширенная неопределенность (k=2), м²/г					1,6	
Расширенная неопределенность (k=2) в относительной форме, %					0,8	

Таблица 2.27 - Бюджет неопределенности измерений удельного объема пор эталона сравнения на основе оксида алюминия

Величина	Значения	Единица измерений	u_i	c_i	$c_i u_i$	Вклады, %
A _{ads}	417.7	см ³ /г (н.у.)	3.7E+00	1.5E-03	5.7E-03	97
V _m молярный	22413.968	см ³ /моль	4.0E-02	2.9E-05	1.2E-06	0
V _{mg}	34.7	см ³ /моль	1.0E-02	1.9E-02	1.9E-04	3
Удельный объем пор, см³/г					0.647	
Суммарная стандартная неопределенность, см³/г					0.0060	
Расширенная неопределенность (k=2), см³/г					0.012	
Расширенная неопределенность (k=2) в относительной форме, %					1.9	

Таблица 2.28 - Бюджет неопределенности измерений среднего диаметра пор эталона сравнения на основе оксида алюминия

Величина	Значения	Единица измерений	u_i	Кэф. чувств., c_i	$c_i u_i$	Вклады, %
D	12.32	нм	8.1E-02	1.0E+00	8.1E-02	27.9
V	0.6460	см ³ /г	6.0E-03	1.9E+01	1.1E-01	39.4
S	210	м ² /г	7.8E-01	5.9E-02	4.6E-02	15.7
m	0.5	г	5.8E-03	-7.7E-01	4.4E-03	1.5
m ²	0.25	г ²	5.8E-03	3.9E-01	2.3E-03	0.8
T _d	250	°C	1.2E+00	-1.8E-02	2.1E-02	7.1
T _d ²	62500	°C ²	5.8E+02	3.5E-05	2.0E-02	7.0
P _d	1.3	Па	7.5E-02	1.0E-02	7.8E-04	0.3
P _d ²	1.69	Па ²	2.0E-01	-2.6E-04	5.1E-05	0.0
t _d	300	мин	5.8E-02	-6.4E-03	3.7E-04	0.1
t _d ²	90000	мин ²	3.5E+01	8.2E-06	2.8E-04	0.1
Стандартная неопределенность типа A, нм					0.08	
Стандартная неопределенность типа B, нм					0.13	
Суммарная стандартная неопределенность, нм					0.15	
Расширенная неопределенность (k=2), нм					0.30	
Расширенная неопределенность (k=2) в относительной форме, %					2.4	

Таблица 2.29 - Результаты многофакторного эксперимента по исследованию влияния методических факторов (температура дегазации, давление дегазации, время дегазации, навеска, внешних условий) на результаты измерений характеристик пористости микропористого цеолита - Reference Material Y Zeolite (Micrometrics)

№	T, °C	φ, %	P, кПа	m _{нав}	T _{дег} , °C	P _{ост} , Па	t _{дег} , мин	V, см ³ /г	D, нм	A(P/P _о =1·10 ⁻⁵), моль/кг	A(P/P _о =1·10 ⁻⁴), моль/кг	A(P/P _о =1·10 ⁻³), моль/кг
1	21,50	22,20	99,90	0,15000	350,0	1,3	300,0	0,1620	0,7259	0,405	2,832	4,701
2	21,50	22,20	99,90	0,05000	150,0	50,0	240,0	0,1465	0,7430	0,419	2,861	4,700
3	22,00	12,00	99,90	0,10000	350,0	1,0	360,0	0,1600	0,7333	0,4032	2,8289	4,6664
4	22,00	12,00	99,90	0,20000	350,0	1,0	360,0	0,1625	0,7320	0,4097	2,8721	4,6774
5	22,00	12,00	99,90	0,10000	250,0	1,3	420,0	0,1535	0,7346	0,4010	2,8666	4,6962
6	22,00	12,00	99,90	0,12000	250,0	1,3	420,0	0,1543	0,7292	0,4143	2,8717	4,6942
7	22,00	10,00	99,80	0,25000	200,0	1,3	420,0	0,1535	0,7150	0,4112	2,8800	4,6784
8	22,00	10,00	99,80	0,22000	250,0	1,3	420,0	0,1522	0,7427	0,4120	2,8724	4,6224
9	22,00	10,00	99,80	0,20000	250,0	1,3	420,0	0,1555	0,7194	0,4070	2,8434	4,6777
10	22,00	10,00	99,80	0,24000	250,0	1,3	420,0	0,1526	0,7342	0,4099	2,8766	4,7043
11	21,00	8,00	99,90	0,07000	250,0	1,0	420,0	0,1568	0,7392	0,4059	2,8895	4,6032
12	21,00	8,00	99,90	0,06000	250,0	1,0	420,0	0,1571	0,7218	0,4069	2,8486	4,7054
13	21,00	8,00	99,90	0,10000	250,0	2,0	420,0	0,1519	0,7297	0,4038	2,8867	4,7658
14	21,00	8,00	99,90	0,12000	250,0	5,0	420,0	0,1508	0,7347	0,4065	2,8365	4,7163
15	20,26	10,00	98,25	0,14000	250,0	10,0	420,0	0,1530	0,7310	0,4013	2,8166	4,7140
16	20,26	10,00	98,25	0,14000	250,0	1,0	420,0	0,1579	0,7179	0,4147	2,8304	4,7132
17	21,00	12,00	98,31	0,17000	300,0	1,0	420,0	0,1568	0,7255	0,4138	2,8301	4,7087
18	21,00	12,00	98,31	0,15000	200,0	1,0	420,0	0,1557	0,7326	0,4048	2,8570	4,6664
19	20,15	13,42	98,17	0,14000	300,0	1,0	420,0	0,1589	0,7404	0,4060	2,9294	4,6848
20	20,15	13,42	98,17	0,21100	350,0	1,0	420,0	0,1623	0,7409	0,4078	2,8329	4,7159
21	24,17	4,00	98,11	0,11000	250,0	1,0	420,0	0,1549	0,7294	0,4122	2,8474	4,7062
22	24,17	4,00	98,11	0,16000	250,0	1,0	420,0	0,1563	0,7282	0,4060	2,8299	4,6419
23	22,53	4,03	99,90	0,21765	250,0	1,0	420,0	0,1527	0,7311	0,4137	2,8758	4,6967
24	22,53	4,03	99,90	0,21076	250,0	1,0	420,0	0,1553	0,7324	0,4186	2,8430	4,7271

Результаты исследований сорбционных свойств микропористого цеолита

Результаты многофакторного эксперимента представлены в таблице 2.29. Статистический анализ полученных экспериментальных данных (таблица 2.29) проведен методом регрессионного анализа по модели:

$$\Delta = y - y_o = b_o + b_1 m + b_2 T_d + b_3 P_d + b_4 t_d, \quad (2.212)$$

где y - значение характеристики пористости, полученное на эталонной установке;

y_o - значение характеристики пористости, полученное на эталонной установке при оптимальных параметрах;

m - масса навески, г;

T_d - температура дегазации, °С;

t_d - время дегазации, мин;

P_d - давление дегазации, кПа;

b_i - значения коэффициентов регрессии (коэффициенты чувствительности c_i в бюджетах неопределенности измерений).

Обработка показала, что влияние факторов сравнимо со случайным разбросом в диапазонах варьирования: остаточное давление (1-50) Па; температура дегазации (150-350) °С; время дегазации (4-7) часов; масса навески (0,1-0,3) г. Обработка методом регрессионного анализа и проверка гипотез о значимости коэффициентов регрессии для удельного объема микропор представлены в таблице 2.30. Результаты оценивания значимости коэффициентов регрессии показали, что больше табличного коэффициента Стьюдента $t(P=0,95; f=20)=2.086$ только коэффициент перед температурой дегазации. Остальные факторы не вносят статистически значимого влияния на результаты измерений удельного объема микропор.

Таблица 2.30 - Результаты регрессионного анализа зависимости удельного объема пор от методических источников неопределённости

Коэффициенты	Значения коэффициентов	Стандартная неопределённость	t-статистика	P-Значение
b_o	1,54E-01	1,08E-02	14,276	0,000
b_1	-3,28E-03	8,22E-03	-0,399	0,694
b_2	4,72E-05	1,35E-05	3,490	0,002
b_3	-1,86E-04	1,01E-04	-1,850	0,080
b_4	-2,52E-05	1,92E-05	-1,312	0,205

Обработка методом регрессионного анализа и проверка гипотез о значимости коэффициентов регрессии для диаметра микропор представлена в таблице 2.31. Результаты оценивания значимости коэффициентов регрессии показали, что больше табличного коэффициента Стьюдента $t(P=0,95; f=20)=2.086$ только коэффициент перед давлением дегазации. Остальные факторы не вносят статистически значимого влияния на результаты измерений удельного объема микропор.

Таблица 2.31 - Результаты регрессионного анализа зависимости диаметра микропор пор от методических источников неопределённости

Коэффициенты	Значения коэффициентов	Стандартная неопределённость	t-статистика	P-Значение
b_o	6,65E-01	3,64E-02	18,277	0,000
b_1	-5,53E-03	2,77E-02	-0,200	0,844
b_2	9,26E-05	4,55E-05	2,033	0,056

Коэффициенты	Значения коэффициентов	Стандартная неопределённость	t-статистика	P-Значение
b_3	7,98E-04	3,38E-04	2,357	0,029
b_4	9,83E-05	6,46E-05	1,522	0,144

Графический анализ данных (таблица 2.29) позволяет выявить некоторые тенденции:

- зависимость результатов измерений удельного объема пор от температуры имеет линейный характер с максимумом при температуре 350 °С, именно эта температура была выбрана для дегазации в качестве оптимальной;

- зависимость результатов измерений удельной адсорбции, удельного объема пор, диаметра пор от давления дегазации имеет тенденцию к уменьшению с ростом давления (это связано с меньшей очисткой поверхности при более высоких значениях давления). В качестве оптимального значения выбрано наименее возможное значение давление дегазации 1,0 Па;

- зависимость результатов измерений удельной адсорбции, удельного объема пор, диаметра пор от массы практически отсутствует. В качестве оптимального значения величины навески принято среднее значение 0,15 г;

- зависимость результатов измерений удельной адсорбции, удельной поверхности, удельного объема пор, диаметра пор от времени исследовано в диапазоне от 4 до 7 часов. Результаты измерений увеличиваются с ростом времени дегазации. На постоянные значения результаты измерений выходят при времени дегазации свыше 350 минут. В качестве оптимального значения выбрано максимальное значение времени дегазации - 7 часов (420 минут).

При выбранных оптимальных значениях (**температура дегазации 350 °С; давление дегазации 1,0 Па; масса навески 0,15 г; время дегазации 420 минут**) проводили измерения удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и диаметра пор мезопористого оксида алюминия для определения для каждой характеристики Y_o в уравнении (2.212) - (2.211) .

Типичные бюджеты неопределенности измерений приведены в таблицах 3.32-3.33. Таблица 2.32 - Бюджет неопределенности измерений удельной поверхности микропористого цеолита

Величина	Значения	Единица измерений	u_i	c_i	$c_i u_i$	Вклады, %
S	805.4	м ² /г	2.0	1.0E+00	2.00	39.8
Sa	1.42E-19	м ²	0.000	5.7E+21	0.00	0.0
n _m	211.106	см ³ /г	0.675	3.8E+00	2.57	51.2
Na	6.02214E+23	моль ⁻¹	0.0E+00	1.3E-21	0.00	0.0
V _m	22413.968	см ³ /моль	0.02	3.6E-02	0.00	0.0
m	0.15	г	0.058	-3.3E+00	0.02	0.4
T _d	350	°С	2.87	1.4E-01	0.41	8.1
P _d	1	Па	0.06	-1.8E-01	0.01	0.2
t _d	420	мин	0.58	-2.5E-02	0.01	0.3
Стандартная неопределенность по типу А, м²/г					2.0	
Стандартная неопределенность по типу В, м²/г					2.6	
Суммарная стандартная неопределенность, м²/г					3.3	
Расширенная неопределенность (k=2), м²/г					6.6	
Расширенная неопределенность (k=2) в относительной форме, %					0.8	

Таблица 2.33 - Бюджет неопределенности измерений диаметра пор микропористого цеолита

Величины	Значения	Единица величины	u_i	c_i	$c_i u_i$	Вклады, %
D	7.314	Å	6.62E-03	1.00E+00	6.62E-03	50.1
fm	0.09191	(см ³ /г)/(см ³ /г)	0.002	-5.84E-02	1.03E-04	0.8
$fm-1$	0.000000	(см ³ /г)/(см ³ /г)	0.000	-5.84E-02	0.00E+00	0.0
$fm+1$	0.08636	(см ³ /г)/(см ³ /г)	0.002	9.68E-01	1.60E-03	12.1
<i>l-инструм</i>	7.3143	Å	0.0014	1.00	0.0014	10.6
m	0.5	г	0.00577	-0.05397968	0.000311463	2.4
Td	350	°C	2.89	0.000926012	0.002676174	20.2
Pd	1	Па	0.0577	0.007985407	0.000460758	3.5
td	420	мин	0.0577	0.00098334	5.67387E-05	0.4
Стандартная неопределенность по типу А, Å					0.0066	
Стандартная неопределенность по типу В, Å					0.0035	
Суммарная стандартная неопределенность, Å					0.0075	
Расширенная неопределенность (k=2), Å					0.0150	
Расширенная неопределенность (k=2) в относительной форме, %					0.2	

Аналогичные исследования проведены для остальных стандартных образцов и других материалов. В качестве характерных примеров представлены изотермы, графики в координатах БЭТ, Лэнгмюра, Дубинина-Радушкевича и дифференциальные кривые распределения пор по размерам для исследуемых образцов на рисунках 2.15 - 2.30. Оптимальные параметры дегазации, которые были использованы для оценки метрологических характеристик, приведены в таблице 2.35. Зависимость удельной адсорбции газов является нелинейной относительно входящих в нее входных величин (раздел 2.2.5). Как следствие, по результатам исследований обнаружено, что оценки, полученные методом Монте-Карло и методом GUM, являются различными, что проверено на всех исследуемых веществах, а для примера представлено на рисунках 2.16, 2.20. Видно, что метод ММК имеет оценки неопределенности, которые превышают в 1,1-1,5 раза оценки неопределенности, полученные методом GUM. Учитывая нелинейность уравнения измерений, в данной работе в дальнейшем использовали метод Монте-Карло для оценивания неопределенности для удельной адсорбции газов. В таблице 2.34 представлены учитываемые источники неопределенности и их вклады при расчете стандартной неопределенности типа В измерений удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и размера пор. В целом, повышение точности осуществляется за счет автоматизации процесса измерений, использования высокоточных средств измерений, оптимизации параметров измерений (температура, давления и время дегазации), тщательного гомогенизирования пробы и проведения не менее 5-ти параллельных измерений. Источники неопределенности, связанные с изменениями условий окружающей среды, сведены к минимуму путем кондиционирования эталонных помещений. При взвешивании навесок анализируемых веществ для учета выталкивающей силы воздуха проводили измерения атмосферного давления, температуры и относительной влажности окружающего воздуха.

Результаты оценивания характеристик неопределенности измерения для всех исследуемых образцов представлены в таблицах 2.36-2.46. В таблицах 2.36-2.46 использованы следующие сокращения: u_A – стандартная неопределенность типа А; u_B - стандартная неопределенность типа В; u_C - суммарная стандартная неопределенность; $U(k=2)$ – расширенная неопределенность при $k=2$; u_{A0} – относительная стандартная неопределенность типа А; u_{B0} - относительная стандартная неопределенность типа В; u_{C0} - относительная суммарная стандартная неопределенность; $U_0(k=2)$ – относительная расширенная неопределенность

при $k=2$ и $P=0,95$; S_0 - относительное среднеквадратическое отклонение; θ_0 – доверительные границы относительной неисключенной систематической погрешности при $P=0,95$; δ_0 , - доверительные границы относительной погрешности при $P=0,95$.

Таблица 2.34 - Учитываемые вклады в неопределенность при воспроизведении единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и размера пор
(в процентах)

Источники неопределенности	Удельной адсорбция газов	Удельная поверхность	Удельный объем пор	Размер пор
Инструментальные источники	60-70	70-80	65-95	65-90
Методические источники:	5-10	2-5	0,5-10	1-5
- масса навески	15-25	15-25	4-25	5-30
- температура дегазации	5-15	0,5-2	0,3-1,5	0,5-2
- давление дегазации	2-5	1-3	0,1-1,5	0,1-2
- время дегазации				

Таблица 2.35 - Анализ условий подготовки образцов перед измерениями характеристик пористости газoadсорбционным методом

Наименование образца	Адсорбтив	$m_{навески}$, г	Давление дегазации P_o , Па	Скорость вакуумирования, v_p , кПа/с	Скорость повышения температуры от комнатной до T_o при дегазации, v_{T_o} , °C/мин	Температура дегазации T_o , К	Время дегазации τ_o , мин	Скорость дегазации, v_{T1} , °C/мин	Температура дегазации T_1 , К	Время дегазации τ_1 , мин	Примечание
TiO ₂ Нанопористый диоксид титана	N ₂	0,5	1	0,67	5	373	180	5	573	180	Отчет о разработке ВAM-P106*
SiO ₂ Оксид кремния	N ₂ , H ₂ O	0,5	0,1	0,67	5	373	180	5	623	180	Отчет о разработке ВAM-PM-101*
Al ₂ O ₃ Оксид алюминия	N ₂	0,5	1	0,67	5	373	240	5	523	240	Отчет о разработке ВAM-P102*
Нанопористые стекла	N ₂	0,2	0,1	0,67	5	373	240	5	477	240	Отчет о разработке ВAM-P105*
Цеолит типа фожазит Na ₂ Ca[Al ₂ Si ₄ O ₁₂] ₂ ·16H ₂ O.	N ₂ , Ar	0,2	10 ⁻²	0,67	5	373	300	5	От 350 до 620 с шагом от 1 К до 50К	300	Отчет о разработке ERM-FD107*
Напористый углерод, сажа (-C-C-C-) _n	N ₂	0,2	0,1	0,67	5	373	240	5	423	240	Отчет о разработке ВAM-P108*
Порошок Cu	Kr	5	0,5	0,67	5	363	20	10	523	300	
Пленка алюминия	Kr	25	0,1	0,67	5	373	60	-	-	-	

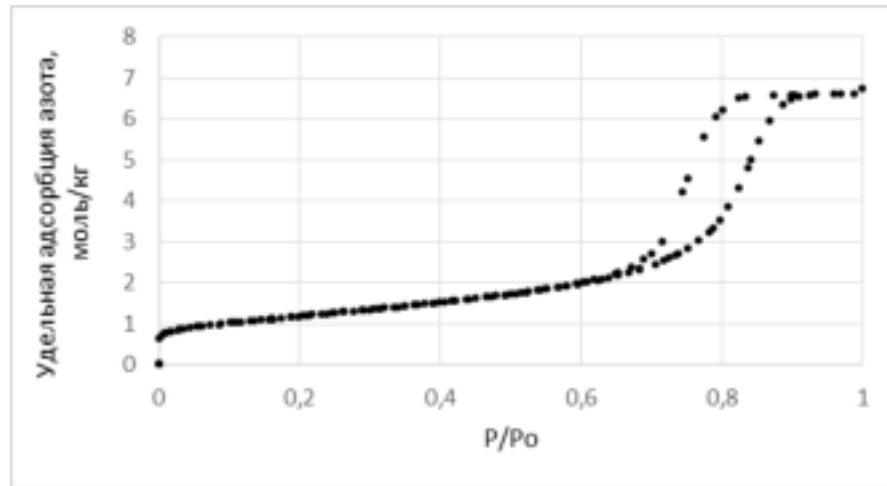


Рисунок 2.15 - Изотерма сорбции азота пористым диоксидом титана TiO_2 CRM BAM P-106 при температуре жидкого азота (изотерма IV типа)

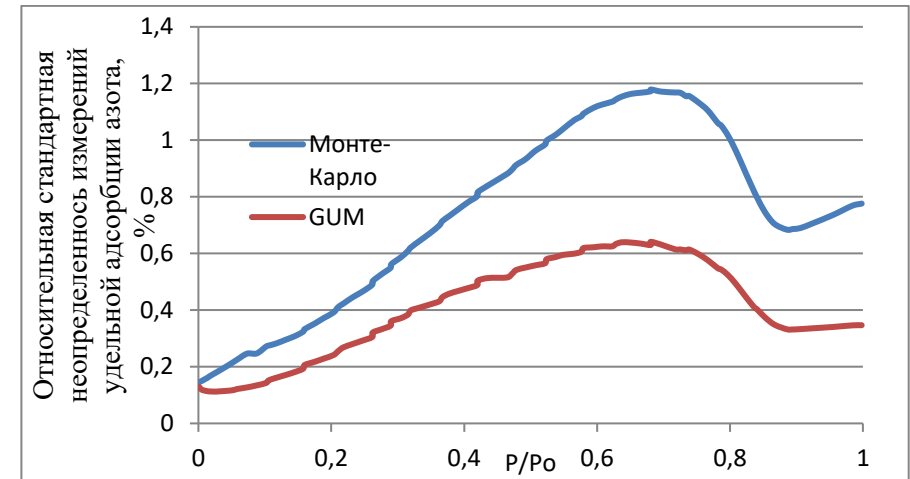


Рисунок 2.16 – Относительная стандартная неопределенность для удельной адсорбции азота пористым диоксидом титана TiO_2 CRM BAM P-106 при температуре жидкого азота, оцененная методами GUM и Монте-Карло

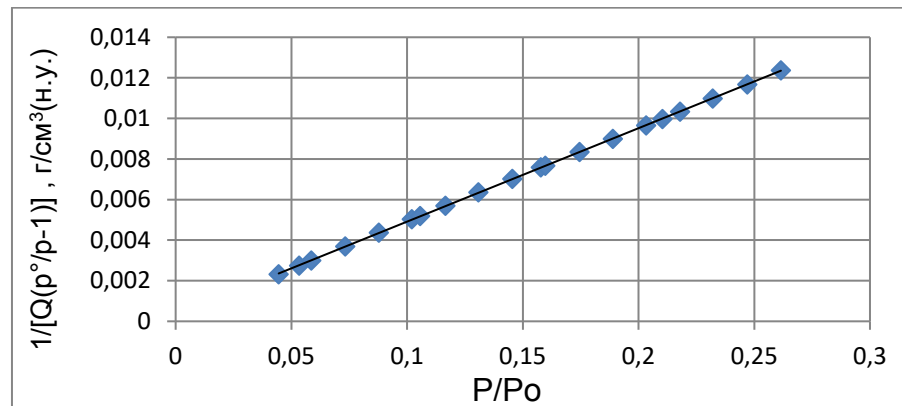


Рисунок 2.17 – График в координатах БЭТ для вычисления удельной поверхности пористого диоксида титана TiO_2 CRM BAM P-106

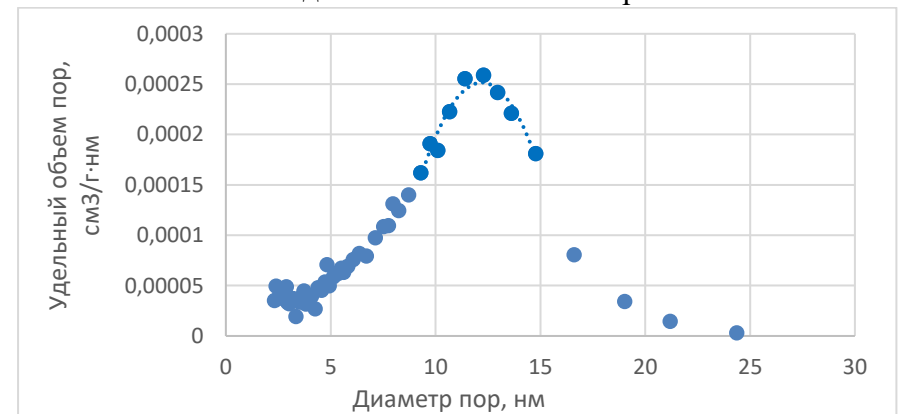


Рисунок 2.18 – Кривая распределения пор по размерам из адсорбционной ветви для пористого диоксида титана TiO_2 CRM BAM P-106

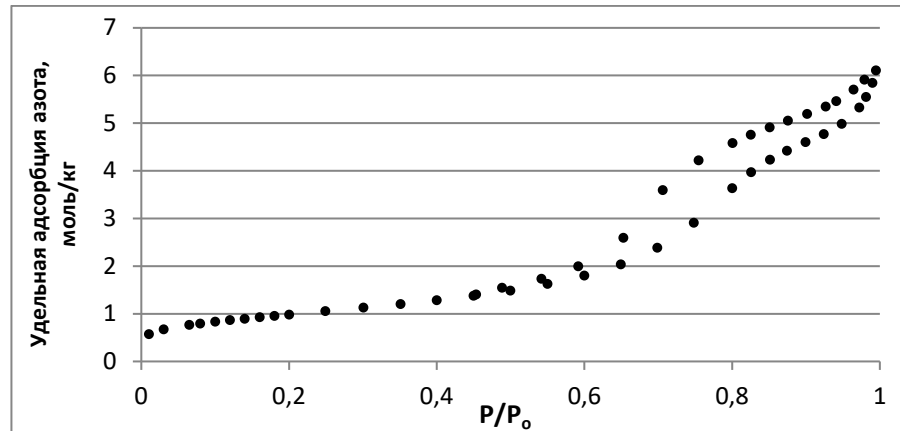


Рисунок 2.19 - Изотерма сорбции азота пористым оксидом алюминия ГСО 9445-2009 CRM BAM P-104 - Al_2O_3 при температуре жидкого азота (изотерма IV типа)

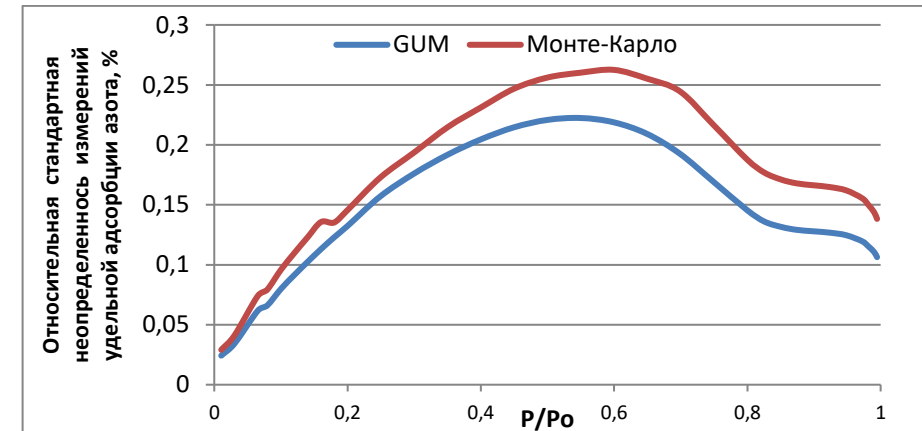


Рисунок 2.20 - Относительная стандартная неопределенность для удельной адсорбции азота пористым оксидом алюминия ГСО 9445-2009 CRM BAM P-104 - Al_2O_3 при температуре жидкого азота

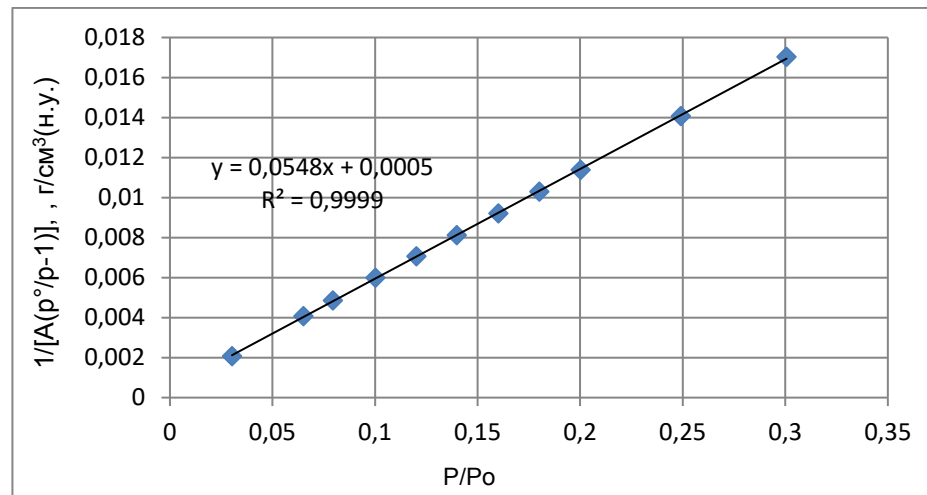


Рисунок 2.21 – График в координатах БЭТ для вычисления удельной поверхности пористого оксида алюминия ГСО 9445-2009 CRM BAM P-104 - Al_2O_3

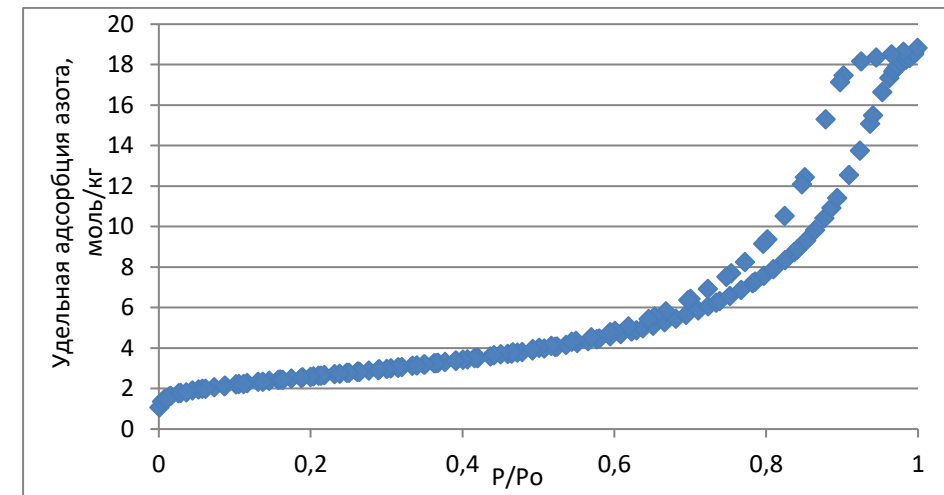


Рисунок 2.22 - Изотерма сорбции азота пористым оксидом алюминия ГСО 10449-2014 - Al_2O_3 при температуре жидкого азота (изотерма IV типа)

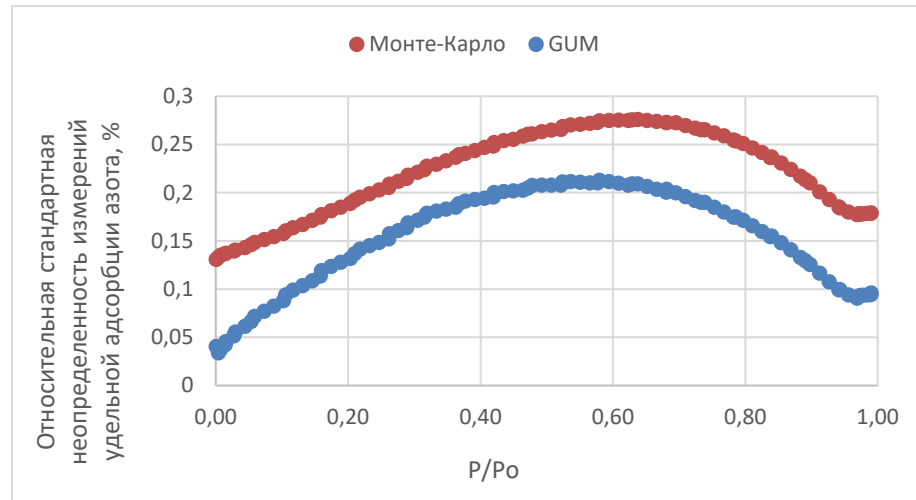


Рисунок 2.23 - Изотерма сорбции азота пористым оксидом алюминия ГСО 10449-2014 - Al_2O_3 при температуре жидкого азота (изотерма IV типа)

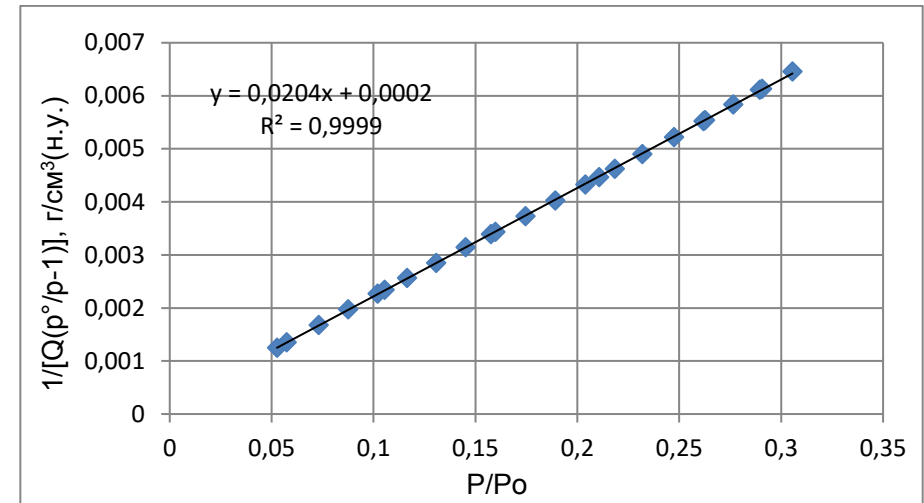


Рисунок 2.24 – График в координатах БЭТ для вычисления удельной поверхности ГСО 10449-2014 - Al_2O_3

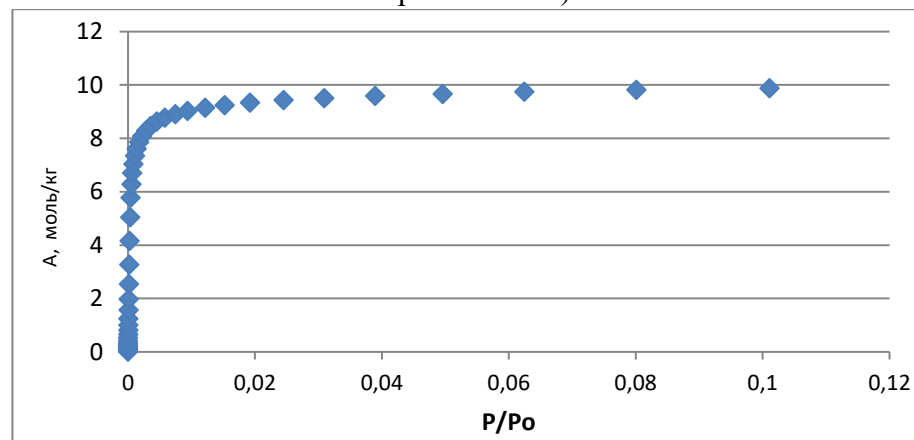


Рисунок 2.25 - Изотерма сорбции азота микропористым цеолитом ГСО 9935-2011 - SiO_2 при температуре 77 К (изотерма I типа)

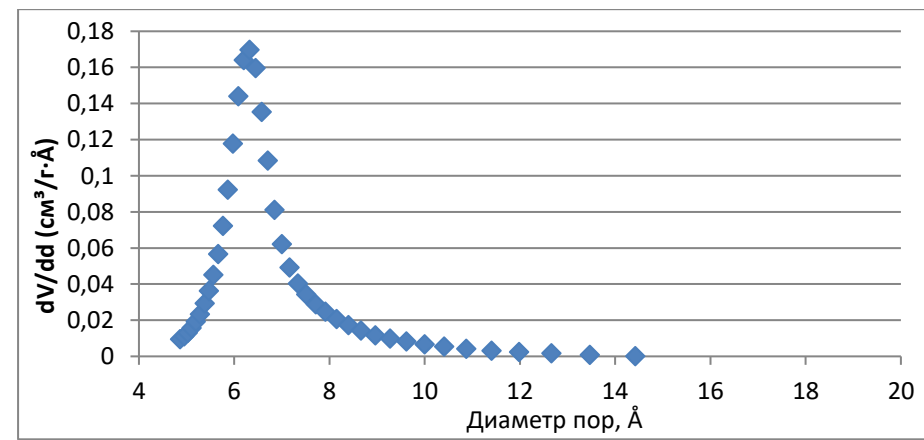


Рисунок 2.26 - Распределение пор по диаметрам для микропористого цеолита, построенная с применением теории Хорвата-Кавазое и Сайто-Фолей

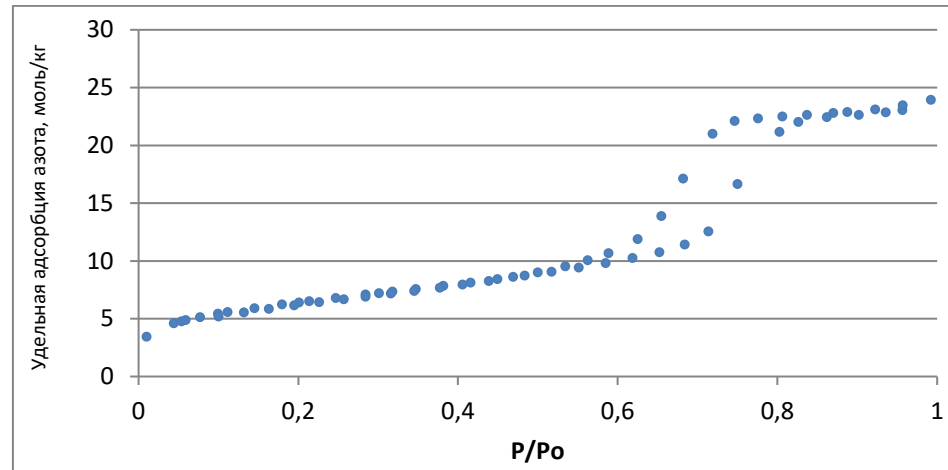


Рисунок 2.27 - Изотерма сорбции азота мезопористым силикагелем ГСО 10296-2013 - SiO_2 при температуре 77 К (IV тип изотермы)

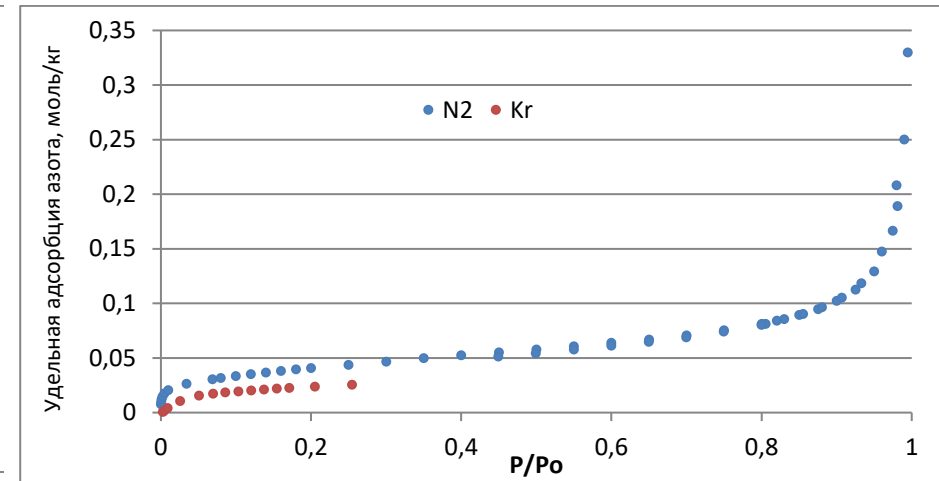


Рисунок 2.28 - Изотерма сорбции азота и криптона на ГСО 9921-2011 - Si_3N_4 SRM 1900 при температуре 77 К (II тип изотермы)

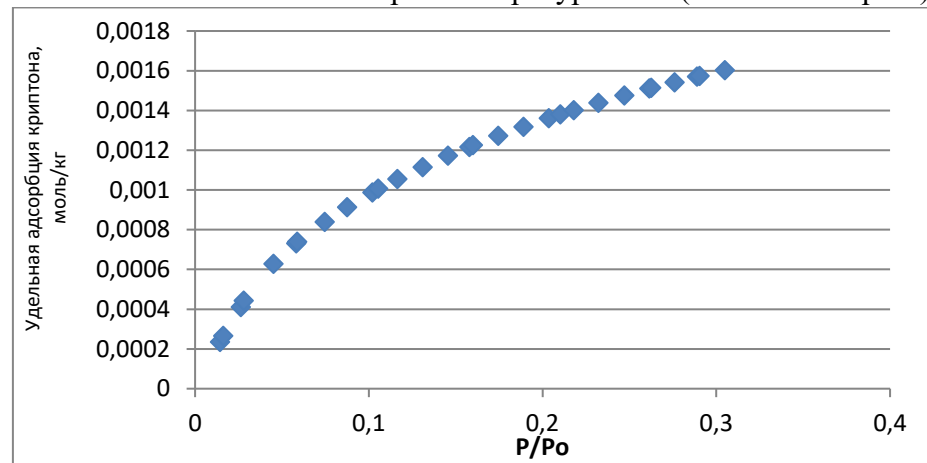


Рисунок 2.29 - ЭС 251-01 алюминиевая пленка (изотерма II типа)

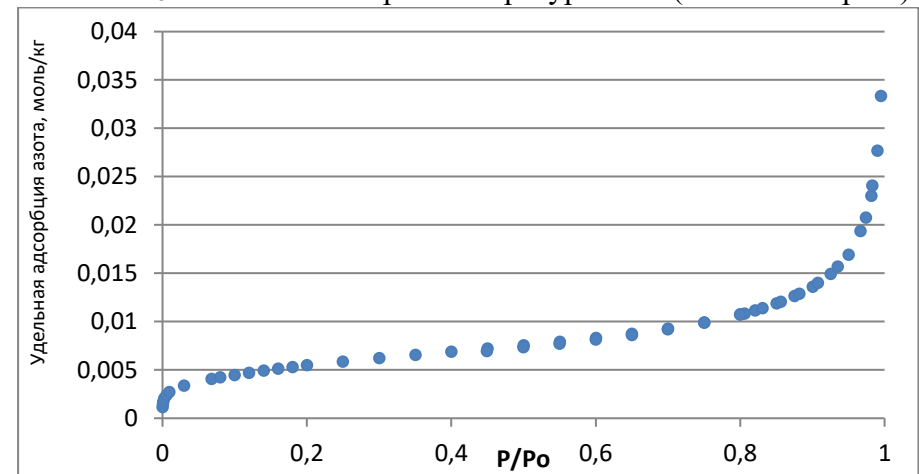


Рисунок 2.30 - Изотерма сорбции азота ЭС 251-04 порошок Cu при температуре жидкого азота (изотерма II типа)

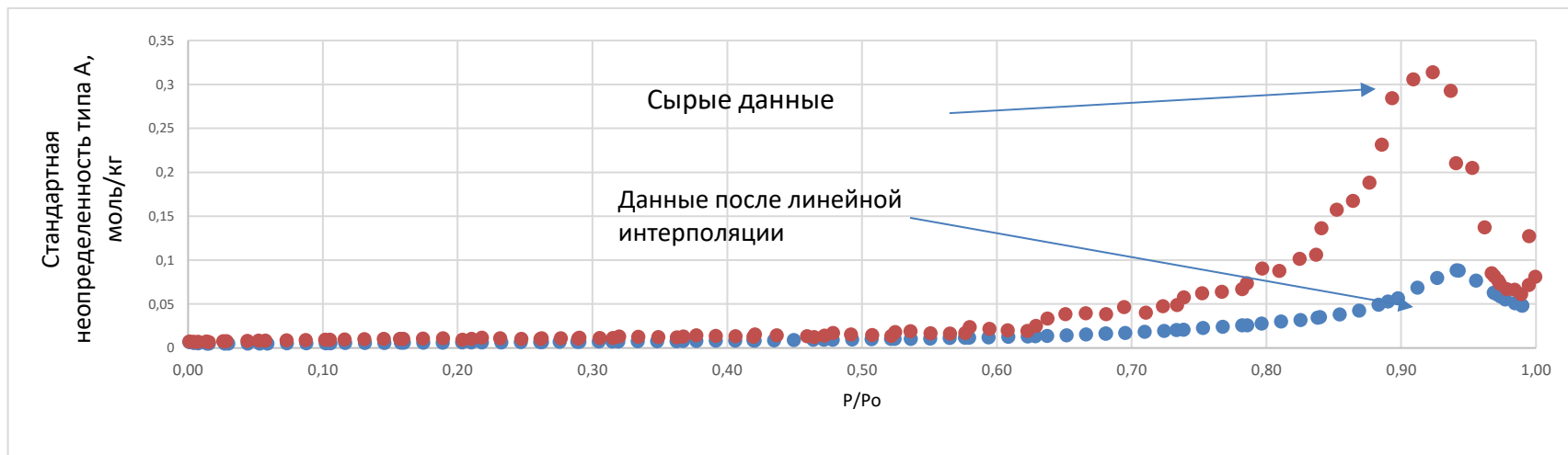


Рисунок 2.31 - Оценка неопределенности типа А для результатов измерений удельной адсорбции азота эталоном сравнения Al_2O_3

Таблица 2.36 - Результаты исследований ГСО 10296-2013 - SiO₂ (изотерма IV типа)

№	A(P/Po=0,1), моль/кг	A(P/Po=0,2), моль/кг	A(P/Po=0,3), моль/кг	A(P/Po=0,99), моль/кг	Vуд, см ³ /г	S, м ² /г	Dcp, нм	Dads, нм	Ddes, нм
1	5,5953	6,6059	7,7005	25,0927	0,8572	522,8	6,60	7,72	6,14
2	5,6084	6,5926	7,7896	25,1530	0,8624	524,6	6,63	7,75	6,13
3	5,5988	6,6274	7,7606	25,2486	0,8995	524,1	6,63	7,76	6,16
4	5,6184	6,6301	7,8213	25,1600	0,9042	522,9	6,66	7,72	6,15
5	5,6190	6,6301	7,7605	25,1730	0,8698	523,0	6,64	7,73	6,12
6	5,6235	6,6363	7,7164	25,1821	0,8681	523,8	6,66	7,73	6,17
Среднее	5,6106	6,6204	7,7581	25,1682	0,8769	523,5	6,635	7,737	6,145
<i>u_A</i>	0,0048	0,0070	0,0183	0,0206	0,0081	0,3	0,009	0,007	0,008
<i>u_B</i>	0,0143	0,0179	0,0213	0,0768	0,0026	1,9	0,022	0,025	0,020
<i>u_C</i>	0,0151	0,0192	0,0281	0,0795	0,0085	1,9	0,024	0,026	0,022
<i>U(k=2)</i>	0,0302	0,0384	0,0562	0,1590	0,0170	3,7	0,048	0,052	0,043
<i>u_{Ao}, %</i>	0,08	0,11	0,24	0,08	0,93	0,06	0,14	0,09	0,14
<i>u_{Bo}, %</i>	0,26	0,27	0,27	0,31	0,30	0,35	0,33	0,32	0,33
<i>u_{Co}, %</i>	0,27	0,29	0,36	0,32	0,97	0,36	0,36	0,34	0,35
<i>Uo(k=2, P=0,95), %</i>	0,54	0,58	0,73	0,63	1,96	0,72	0,72	0,67	0,70
<i>So, %</i>	0,08	0,11	0,24	0,08	0,93	0,06	0,14	0,09	0,14
<i>θo, %</i>	0,49	0,52	0,52	0,58	0,56	0,67	0,63	0,62	0,62
<i>δ(P=0,95), %</i>	0,59	0,63	0,77	0,69	1,96	0,79	0,78	0,73	0,77

Таблица 2.37 - Результаты исследований эталона сравнения на основе Al_2O_3 (изотерма IV типа)

№	S, м ² /г	V, см ³ /г	D, нм	A(P/Po)=0,10, моль/кг	A(P/Po)=0,20, моль/кг	A(P/Po)=0,30, моль/кг	A(P/Po)=0,99, моль/кг
1	211,4925	0,6516	12,328	2,2707	2,6540	3,0529	18,7955
2	211,456	0,651565	12,325	2,2495	2,6503	3,0515	18,7934
3	211,1821	0,65274	12,364	2,2599	2,6461	3,0477	18,7838
4	210,9189	0,654797	12,418	2,2408	2,6423	3,0433	18,7838
5	210,411	0,651925	12,393	2,2525	2,6361	3,0366	18,8037
среднее	211,09	0,6525	12,37	2,255	2,646	3,046	18,792
<i>u_A</i>	0,199	0,001	0,018	0,005	0,003	0,003	0,004
<i>u_B</i>	0,4000	0,0003	0,0230	0,0020	0,0030	0,0050	0,0270
<i>u_C</i>	0,4469	0,0007	0,0293	0,0054	0,0043	0,0058	0,0273
<i>U(k=2)</i>	0,8938	0,0014	0,0585	0,0108	0,0086	0,0116	0,0545
<i>u_{Ao}</i>, %	0,09	0,09	0,15	0,22	0,12	0,10	0,02
<i>u_{Bo}</i>, %	0,19	0,05	0,19	0,09	0,11	0,16	0,14
<i>u_{co}</i> , %	0,21	0,10	0,24	0,24	0,16	0,19	0,15
<i>Uo(k=2, P=0,95)</i>, %	0,42	0,21	0,47	0,48	0,33	0,38	0,29
<i>S_o</i> , %	0,09	0,09	0,15	0,22	0,12	0,10	0,02
<i>θ_o</i> , %	0,36	0,09	0,35	0,17	0,22	0,31	0,27
<i>δ(P=0,95)</i>, %	0,46	0,21	0,50	0,49	0,34	0,41	0,32

Таблица 2.38 - Результаты исследований ГСО 9935-2011 - SiO₂ НМС-3 (изотерма IV типа)

№	S, м ² /г	V, см ³ /г	D, нм	A(P/Po)=0,05, моль/кг	A(P/Po)=0,20, моль/кг	A(P/Po)=0,30, моль/кг
1	955,2259	0,792949	3,320	7,0924	16,3395	22,8713
2	955,5376	0,798259	3,342	7,0919	16,3569	22,8614
3	952,8168	0,794638	3,336	7,0809	16,3148	22,9201
4	956,4517	0,798831	3,341	7,0850	16,3936	22,8775
5	951,4526	0,792471	3,332	7,0673	16,2660	22,8575
среднее	954,30	0,7954	3,33	7,084	16,334	22,878
<i>u_A</i>	0,931	0,001	0,004	0,005	0,021	0,011
<i>u_B</i>	4,1000	0,0023	0,0270	0,0205	0,0474	0,0663
<i>u_C</i>	4,2043	0,0027	0,0273	0,0210	0,0520	0,0673
<i>U(k=2)</i>	8,4086	0,0053	0,0545	0,0421	0,1039	0,1346
<i>u_{Ao}</i>, %	0,10	0,17	0,12	0,06	0,13	0,05
<i>u_{Bo}</i>, %	0,43	0,29	0,81	0,29	0,29	0,29
<i>u_{co}</i> , %	0,44	0,33	0,82	0,30	0,32	0,29
<i>Uo(k=2, P=0,95)</i>, %	0,88	0,67	1,64	0,59	0,64	0,59
<i>S_o</i> , %	0,10	0,17	0,12	0,06	0,13	0,05
<i>θ_o</i> , %	0,82	0,55	1,54	0,55	0,55	0,55
<i>δ(P=0,95)</i>, %	0,97	0,72	1,80	0,65	0,69	0,65

Таблица 2.39 - Результаты исследований ГСО 9935-2011 НМС-4 - SiO₂ (изотерма IV типа)

№	S, м ² /г	V, см ³ /г	D, нм	A(P/Po)=0,05, моль/кг	A(P/Po)=0,40, моль/кг	A(P/Po)=0,99, моль/кг
1	1122,4092	1,8348	6,539	9,1290	16,6181	63,9107
2	1121,7543	1,811302	6,459	9,1260	16,6072	63,8874
3	1122,8337	1,83691	6,544	9,1345	16,6284	64,1618
4	1122,787	1,859417	6,624	9,1273	16,6270	64,1120
5	1125,3421	1,8608	6,614	9,1400	16,6575	64,0194
среднее	1123,03	1,8406	6,56	9,131	16,628	64,018
<i>u_A</i>	0,611	0,009	0,030	0,003	0,008	0,054
<i>u_B</i>	4,7000	0,0019	0,0470	0,0237	0,0432	0,1664
<i>u_C</i>	4,7395	0,0093	0,0557	0,0239	0,0440	0,1750
<i>U(k=2)</i>	9,4790	0,0187	0,1115	0,0478	0,0881	0,3499
<i>u_{Ao}</i>, %	0,05	0,50	0,46	0,03	0,05	0,08
<i>u_{Bo}</i>, %	0,42	0,10	0,72	0,26	0,26	0,26
<i>u_{co}</i> , %	0,42	0,51	0,85	0,26	0,26	0,27
<i>Uo(k=2)</i>, %	0,84	1,01	1,70	0,52	0,53	0,55
<i>So</i> , %	0,05	0,50	0,46	0,03	0,05	0,08
<i>θo</i> , %	0,80	0,20	1,37	0,50	0,50	0,50
<i>δ(P=0,95)</i>, %	0,93	1,02	1,82	0,57	0,58	0,60

Таблица 2.40 - Результаты исследований ГСО 9446-2009 - Al₂O₃ CRM ВAM P-104 (изотерма IV типа)

№	S, м ² /г	V, см ³ /г	D, нм	A(P/Po)=0,10, моль/кг	A(P/Po)=0,30, моль/кг
1	78,8644	0,211779	10,541	0,0060	0,8134
2	79,68	0,2071	10,497	0,0061	0,8117
3	79,6256	0,206663	10,382	0,0061	0,8149
4	78,4091	0,2071	10,527	0,0060	0,8079
5	78,8234	0,211563	10,536	0,0061	0,8195
среднее	79,08	0,2088	10,50	0,006	0,814
<i>u_A</i>	0,247	0,001	0,030	0,000004	0,002
<i>u_B</i>	0,3000	0,0002	0,0450	0,00002	0,0028
<i>u_C</i>	0,3886	0,0012	0,0539	0,00002	0,0034
<i>U(k=2)</i>	0,7772	0,0023	0,1079	0,00004	0,0069
<i>u_{Ao}</i>, %	0,31	0,55	0,28	0,07	0,23
<i>u_{Bo}</i>, %	0,38	0,08	0,43	0,30	0,35
<i>u_{co}</i> , %	0,49	0,56	0,51	0,31	0,42
<i>Uo(k=2)</i>, %	0,98	1,12	1,03	0,62	0,84
<i>S_o</i> , %	0,31	0,55	0,28	0,07	0,23
<i>θ_o</i> , %	0,72	0,15	0,82	0,57	0,67
<i>δ(P=0,95)</i>, %	1,04	1,12	1,10	0,68	0,90

Таблица 2.41 - Результаты исследований ГСО 9921-2011 - Si₃N₄ SRM 1900 (изотерма II типа)

№	S, м ² /г	A(P/Po)=0,05, моль/кг	A(P/Po)=0,30, моль/кг
1	2,4597	0,019358437	0,023436245
2	2,5352	0,01904167	0,023137325
3	2,4564	0,019340591	0,023306862
4	2,4464	0,01954582	0,023610244
5	2,4728	0,019264745	0,023199786
среднее	2,4741	0,01931	0,02334
<i>u_A</i>	0,0158	0,0001	0,0001
<i>u_B</i>	0,0056	0,0001	0,0001
<i>u_C</i>	0,0168	0,0001	0,0001
<i>U(k=2)</i>	0,0336	0,0002	0,0002
<i>u_{Ao}</i>, %	0,64	0,42	0,36
<i>u_{Bo}</i>, %	0,23	0,26	0,26
<i>u_{co}</i> , %	0,68	0,50	0,45
<i>Uo(k=2)</i>, %	1,36	0,99	0,90
<i>S_o</i> , %	0,64	0,42	0,36
<i>θ_o</i> , %	0,43	0,50	0,50
<i>δ(P=0,95)</i>, %	1,37	1,02	0,93

Таблица 2.42 - Результаты исследований CRM ВАР Р-106 - TiO₂ (изотерма IV типа)

№	S, м ² /г	V, см ³ /г	D, нм	Dads, нм	Ddes, нм	A(P/Po)=0,05, моль/кг	A(P/Po)=0,30, моль/кг
1	95,49	0,2359	9,886	10,70	7,90	1,0149	1,3649
2	95,14	0,242	9,695	10,80	7,68	0,9898	1,3363
3	96,39	0,2434	9,800	10,90	7,70	0,9874	1,3429
4	94,55	0,2365	9,775	10,90	7,90	1,0128	1,3535
5	97,57	0,2432	9,615	10,68	7,90	1,0183	1,3746
среднее	95,83	0,2402	9,75	10,80	7,82	1,005	1,354
<i>u_A</i>	0,528	0,002	0,046	0,047	0,052	0,007	0,007
<i>u_B</i>	0,6000	0,0007	0,0580	0,0237	0,0237	0,0030	0,0061
<i>u_C</i>	0,7991	0,0018	0,0741	0,0527	0,0567	0,0073	0,0093
<i>U(k=2)</i>	1,5982	0,0036	0,1482	0,1054	0,1134	0,0145	0,0185
<i>u_{Ao}, %</i>	0,55	0,69	0,47	0,44	0,66	0,66	0,52
<i>u_{Bo}, %</i>	0,63	0,28	0,59	0,22	0,30	0,30	0,45
<i>u_{co}, %</i>	0,83	0,74	0,76	0,49	0,73	0,72	0,68
<i>Uo(k=2), %</i>	1,67	1,49	1,52	0,98	1,45	1,45	1,37
<i>So, %</i>	0,55	0,69	0,47	0,44	0,66	0,66	0,52
<i>θo, %</i>	1,19	0,54	1,13	0,42	0,58	0,57	0,86
<i>δ(P=0,95), %</i>	1,76	1,51	1,61	1,00	1,48	1,47	1,43

Таблица 2.43 - Результаты исследований CRM BAM P-108 – нанопористый углерод, С (изотерма IV типа)

№	S, м ² /г	A(P/Po)=0,05, моль/кг	A(P/Po)=0,40, моль/кг
1	546,03	6,2307	6,5247
2	546,59	6,2490	6,5389
3	546,49	6,2405	6,5429
4	546,6211	6,2698	6,5481
5	545,2137	6,2244	6,5454
среднее	546,19	6,243	6,540
<i>u_A</i>	0,266	0,008	0,004
<i>u_B</i>	3,0000	0,0031	0,0229
<i>u_C</i>	3,0118	0,0085	0,0233
<i>U(k=2)</i>	6,0235	0,0170	0,0465
<i>u_{Ao}</i>, %	0,05	0,13	0,06
<i>u_{Bo}</i>, %	0,55	0,05	0,35
<i>u_{co}</i> , %	0,55	0,14	0,36
<i>Uo(k=2)</i>, %	1,10	0,27	0,71
<i>S_o</i> , %	0,05	0,13	0,06
<i>θ_o</i> , %	1,05	0,10	0,67
<i>δ(P=0,95)</i>, %	1,21	0,28	0,78

Таблица 2.44 - Результаты исследований Reference Material Y Zeolite (Micrometrics) (изотерма I типа).

№	V, см ³ /г	D, нм	A(P/Po)=1·10 ⁻⁶ , моль/кг	A(P/Po)=0,40, моль/кг
1	0,262984	0,729	0,4359	6,9644
2	0,264365	0,729	0,4554	6,7844
3	0,2644	0,729	0,4537	6,8092
4	0,266671	0,731	0,4463	6,8284
5	0,268608	0,732	0,4467	6,7545
среднее	0,2654	0,7300	0,448	6,828
<i>u_A</i>	0,001	0,001	0,003	0,036
<i>u_B</i>	0,0016	0,0060	0,0012	0,0178
<i>u_C</i>	0,0019	0,0060	0,0036	0,0404
<i>U(k=2)</i>	0,0038	0,0121	0,0073	0,0807
<i>u_{Ao}</i>, %	0,38	0,09	0,77	0,53
<i>u_{Bo}</i>, %	0,60	0,82	0,26	0,26
<i>u_{co}</i> , %	0,71	0,83	0,81	0,59
<i>Uo(k=2)</i>, %	1,42	1,65	1,63	1,18
<i>S_o</i> , %	0,38	0,09	0,77	0,53
<i>θ_o</i> , %	1,15	1,57	0,50	0,50
<i>δ(P=0,95)</i>, %	1,52	1,82	1,64	1,21

Таблица 2.45 - Сводные результаты исследований метрологических характеристик эталонной установки, реализующей газоадсорбционный метод, при воспроизведении единицы удельной адсорбции газов твердыми веществами и материалами

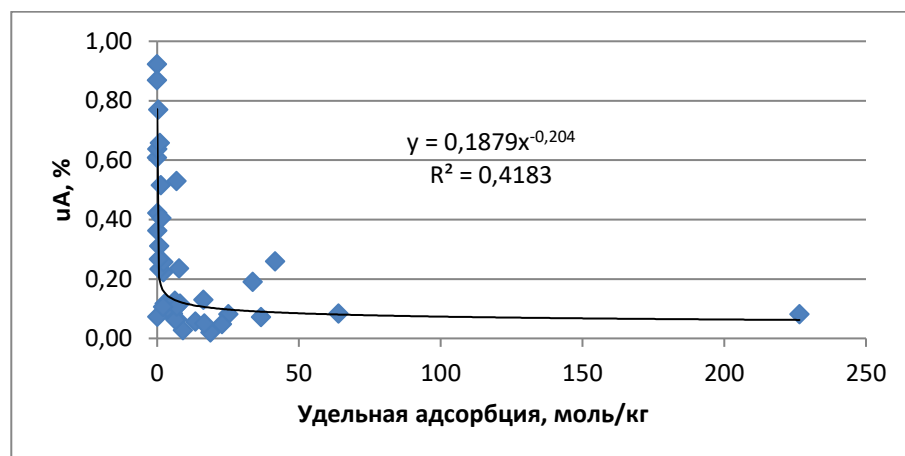
Наименование материала	P/Po	Адсорбат	Среднее, моль/кг	u_A , моль/кг	u_B , моль/кг	u_C , моль/кг	$U(k=2)$, моль/кг	u_{A0} , %	u_{B0} , %	u_{C0} , %	$U_0(k=2)$, %	S_0 , %	θ_0 , %	δ_0 , %
SiO ₂ ГСО 10296-2013	0,1	N ₂	5,6106	0,005	0,014	0,015	0,030	0,08	0,26	0,27	0,54	0,08	0,49	0,59
SiO ₂ ГСО 10296-2013	0,2	N ₂	6,6204	0,007	0,018	0,019	0,038	0,11	0,27	0,29	0,58	0,11	0,52	0,63
SiO ₂ ГСО 10296-2013	0,3	N ₂	7,7581	0,018	0,021	0,028	0,056	0,24	0,27	0,36	0,73	0,24	0,52	0,77
SiO ₂ ГСО 10296-2013	0,99	N ₂	25,1682	0,021	0,077	0,080	0,159	0,08	0,31	0,32	0,63	0,08	0,58	0,69
SiO ₂ ГСО 10296-2013	0,99	N ₂	226,5141	0,185	0,691	0,716	1,431	0,08	0,31	0,32	0,63	0,08	0,58	0,69
Al пленка	0,1	Kr	0,0010	0,000	0,000	0,000	0,000	0,92	0,26	0,96	1,92	0,92	0,49	1,93
Al пленка	0,2	Kr	0,0013	0,000	0,000	0,000	0,000	0,87	0,26	0,91	1,81	0,87	0,49	1,83
Cu порошок	0,05	Kr	0,0029	0,000	0,000	0,000	0,000	0,61	0,26	0,66	1,32	0,61	0,49	1,34
Cu порошок	0,3	Kr	0,0047	0,000	0,000	0,000	0,000	0,64	0,26	0,69	1,38	0,64	0,49	1,40
Al ₂ O ₃ ГСО 10449-2013	0,1	N ₂	2,2547	0,005	0,002	0,005	0,011	0,22	0,09	0,24	0,48	0,22	0,17	0,49
Al ₂ O ₃ ГСО 10449-2013	0,2	N ₂	2,6458	0,003	0,003	0,004	0,009	0,12	0,11	0,16	0,33	0,12	0,22	0,34
Al ₂ O ₃ ГСО 10449-2013	0,3	N ₂	3,0464	0,003	0,005	0,006	0,012	0,10	0,16	0,19	0,38	0,10	0,31	0,41
Al ₂ O ₃ ГСО 10449-2013	0,99	N ₂	18,7920	0,004	0,027	0,027	0,055	0,02	0,14	0,15	0,29	0,02	0,27	0,32
SiO ₂ ГСО 9935-2011 HMC-2	0,05	N ₂	8,0731	0,010	0,021	0,023	0,046	0,12	0,26	0,29	0,57	0,12	0,50	0,62
SiO ₂ ГСО 9935-2011 HMC-2	0,4	N ₂	13,4923	0,008	0,036	0,037	0,074	0,06	0,27	0,28	0,55	0,06	0,51	0,60
SiO ₂ ГСО 9935-2011 HMC-2	0,99	N ₂	36,6046	0,026	0,106	0,109	0,219	0,07	0,29	0,30	0,60	0,07	0,55	0,65
SiO ₂ ГСО 9935-2011 HMC-3	0,05	N ₂	7,0835	0,005	0,021	0,021	0,042	0,06	0,29	0,30	0,59	0,06	0,55	0,65
SiO ₂ ГСО 9935-2011 HMC-3	0,4	N ₂	16,3342	0,021	0,047	0,052	0,104	0,13	0,29	0,32	0,64	0,13	0,55	0,69
SiO ₂ ГСО 9935-2011 HMC-3	0,99	N ₂	22,8776	0,011	0,066	0,067	0,135	0,05	0,29	0,29	0,59	0,05	0,55	0,65
SiO ₂ ГСО 9935-2011 HMC-4	0,05	N ₂	9,1314	0,003	0,024	0,024	0,048	0,03	0,26	0,26	0,52	0,03	0,50	0,57
SiO ₂ ГСО 9935-2011 HMC-4	0,4	N ₂	16,6276	0,008	0,043	0,044	0,088	0,05	0,26	0,26	0,53	0,05	0,50	0,58
SiO ₂ ГСО 9935-2011 HMC-4	0,99	N ₂	64,0182	0,054	0,166	0,175	0,350	0,08	0,26	0,27	0,55	0,08	0,50	0,60
Si ₃ N ₄ SRM 1900, ГСО 9921-2011	0,05	Kr	0,0193	0,000	0,000	0,000	0,000	0,42	0,26	0,50	0,99	0,42	0,50	1,02
Si ₃ N ₄ SRM 1900, ГСО 9921-2011	0,3	Kr	0,0233	0,000	0,000	0,000	0,000	0,36	0,26	0,45	0,90	0,36	0,50	0,93

Наименование материала	P/Po	Адсорбат	Среднее, моль/кг	u_A , моль/кг	u_B , моль/кг	u_C , моль/кг	$U(k=2)$ моль/кг	u_{A_0} , %	u_{B_0} , %	u_{C_0} , %	U_0 ($k=2$), %	S_0 , %	θ_0 , %	δ_0 , %
Reference Material Y Zeolite	$1 \cdot 10^{-6}$	N ₂	0,4476	0,003	0,001	0,004	0,007	0,77	0,26	0,81	1,63	0,77	0,50	1,64
Reference Material Y Zeolite	0,1	N ₂	6,8282	0,036	0,018	0,040	0,081	0,53	0,26	0,59	1,18	0,53	0,50	1,21
TiO ₂ CRM BAM P-106	0,1	N ₂	1,0046	0,007	0,003	0,007	0,015	0,66	0,30	0,72	1,45	0,66	0,57	1,47
TiO ₂ CRM BAM P-106	0,3	N ₂	1,3544	0,007	0,006	0,009	0,019	0,52	0,45	0,68	1,37	0,52	0,86	1,43
Al ₂ O ₃ CRM BAM P-104 ГСО 9446-2009	0,1	N ₂	0,00605	0,000004	0,00002	0,00002	0,00004	0,073	0,30	0,31	0,62	0,07	0,57	0,68
Al ₂ O ₃ CRM BAM P-104 ГСО 9446-2009	0,3	N ₂	0,8135	0,002	0,003	0,003	0,007	0,23	0,35	0,42	0,84	0,23	0,67	0,90
С нанопористый CRM BAM P-108	0,05	N ₂	6,2429	0,008	0,003	0,009	0,017	0,13	0,05	0,14	0,27	0,13	0,10	0,28
С нанопористый CRM BAM P-108	0,3	N ₂	6,5400	0,004	0,023	0,023	0,047	0,06	0,35	0,36	0,71	0,06	0,67	0,78
SiO ₂ ГСО 9935-2011 HMC-1	0,1	H ₂ O	2,2083	0,006	0,006	0,008	0,016	0,26	0,26	0,37	0,73	0,26	0,50	0,77
SiO ₂ ГСО 9935-2011 HMC-1	0,3	H ₂ O	6,9218	0,007	0,018	0,019	0,039	0,11	0,26	0,28	0,56	0,11	0,50	0,61
SiO ₂ ГСО 9935-2011 HMC-2	0,1	H ₂ O	0,7055	0,002	0,002	0,003	0,006	0,31	0,26	0,41	0,81	0,31	0,50	0,85
SiO ₂ ГСО 9935-2011 HMC-2	0,3	H ₂ O	2,0465	0,002	0,005	0,006	0,012	0,11	0,26	0,28	0,56	0,11	0,50	0,61
SiO ₂ ГСО 9935-2011 HMC-2	0,9	H ₂ O	33,7616	0,064	0,088	0,109	0,218	0,19	0,26	0,32	0,64	0,19	0,50	0,69
SiO ₂ ГСО 9935-2011 HMC-3	0,1	H ₂ O	0,6224	0,002	0,002	0,002	0,005	0,27	0,26	0,37	0,75	0,27	0,50	0,78
SiO ₂ ГСО 9935-2011 HMC-3	0,3	H ₂ O	1,5600	0,006	0,004	0,008	0,015	0,41	0,26	0,48	0,96	0,41	0,50	0,99
SiO ₂ ГСО 9935-2011 HMC-3	0,9	H ₂ O	41,6291	0,108	0,108	0,153	0,306	0,26	0,26	0,37	0,73	0,26	0,50	0,77

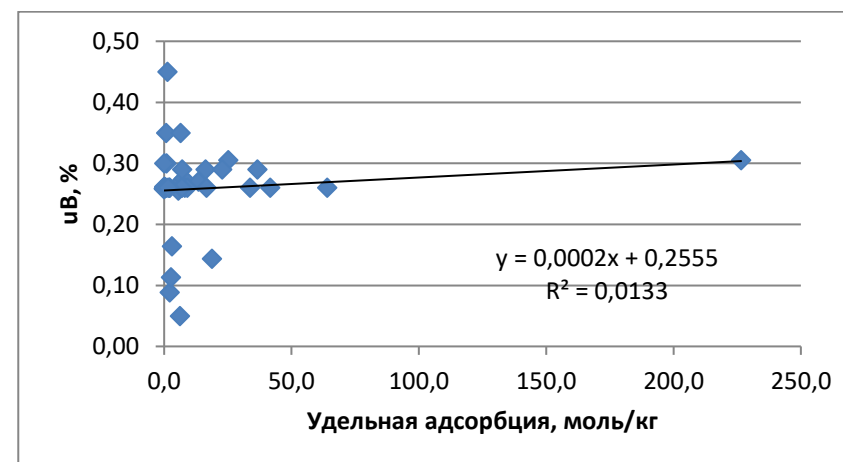
На основании данных таблицы 2.45 получены следующие максимальные и минимальные значения характеристик погрешности и неопределенности (таблица 2.46).

Таблица 2.46 – Минимальные и максимальные значения характеристик погрешности и неопределенности измерения удельной адсорбции

$u_{A0}, \%$	$u_{B0}, \%$	$u_{c0}, \%$	$U_0(k=2), \%$	$S_0, \%$	$Q_0, \%$	$\delta(P=0,95), \%$
0,92	0,31	1,0	1,9	0,9	0,6	2,0
0,02	0,09	0,09	0,2	0,0	0,2	0,2



а



б

Рисунок 2.32 – Зависимости относительных стандартных неопределенностей измерения удельной адсорбции типа А (а) и типа В (б) в различных точках по диапазону измерений

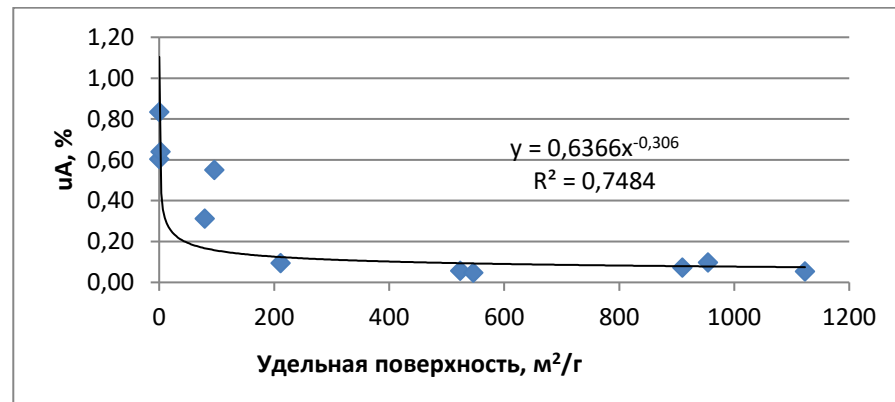
Таблица 2.47 – Результаты исследований метрологических характеристик эталонной установки, реализующей газоадсорбционный метод, при воспроизведении единицы удельной поверхности твердых веществ и материалов

Наименование материала	Адсорбат	Среднее	u_A , м ² /Г	u_B , м ² /Г	u_C , м ² /Г	$U(k=2)$ м ² /Г	u_{A0} , %	u_{B0} , %	u_{C0} , %	$U_0(k=2)$, %	S_0 , %	θ_0 , %	δ_0 , %
SiO ₂ , ГСО 10296-2013	N ₂	523,5316	0,303	1,850	1,875	3,749	0,06	0,35	0,36	0,72	0,06	0,67	0,79
Al пленка	Kr	0,1651	0,001	0,001	0,001	0,003	0,60	0,48	0,77	1,55	0,60	0,92	1,61
Порошок Cu	Kr	0,4362	0,004	0,003	0,004	0,009	0,83	0,57	1,01	2,02	0,83	1,09	2,09
Al ₂ O ₃ ГСО 10449-2013	N ₂	211,0921	0,199	0,400	0,447	0,894	0,09	0,19	0,21	0,42	0,09	0,36	0,46
SiO ₂ , ГСО 9935- 2011 (НМС-2)	N ₂	909,9465	0,671	2,700	2,782	5,564	0,07	0,30	0,31	0,61	0,07	0,57	0,67
SiO ₂ ГСО 9935- 2011 (НМС-3)	N ₂	954,2969	0,931	4,100	4,204	8,409	0,10	0,43	0,44	0,88	0,10	0,82	0,97
SiO ₂ ГСО 9935- 2011 НМС-4	N ₂	1123,0253	0,611	4,700	4,739	9,479	0,05	0,42	0,42	0,84	0,05	0,80	0,93
Si ₃ N ₄ ГСО 9921- 2011	Kr	2,4741	0,016	0,006	0,017	0,034	0,64	0,23	0,68	1,36	0,64	0,43	1,37
Al ₂ O ₃ CRM BAM P- 104, ГСО 9446-2009	N ₂	79,0805	0,247	0,300	0,389	0,777	0,31	0,38	0,49	0,98	0,31	0,72	1,04
C нанопористый CRM BAM P-108	N ₂	546,1890	0,266	3,000	3,012	6,024	0,05	0,55	0,55	1,10	0,05	1,05	1,21
TiO ₂ CRM BAM P 106	N ₂	95,8280	0,528	0,600	0,799	1,598	0,55	0,63	0,83	1,67	0,55	1,19	1,76

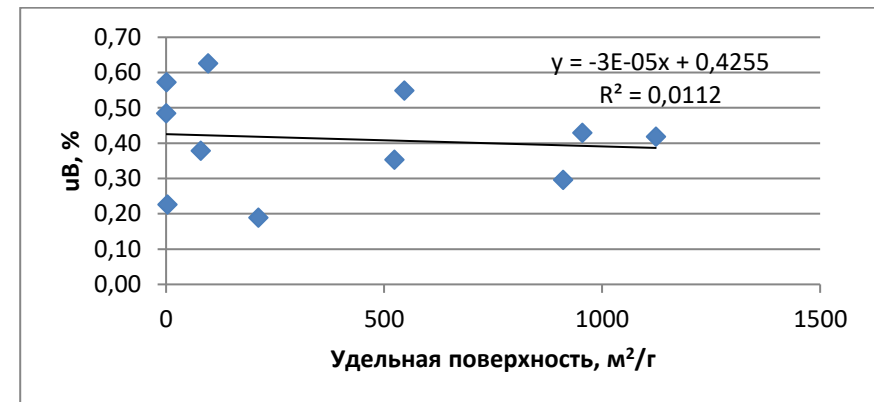
На основании данных таблицы 2.47 получены следующие максимальные и минимальные значения характеристик погрешности и неопределенности (таблица 2.48).

Таблица 2.48 - Минимальные и максимальные значения характеристик погрешности и неопределенности измерения удельной поверхности

$u_{A0}, \%$	$u_{B0}, \%$	$u_{c0}, \%$	$U_0(k=2), \%$	$S_0, \%$	$Q_0, \%$	$Q, \%$
0,80	0,60	1,0	2,0	0,8	1,1	2,1
0,05	0,20	0,21	0,4	0,05	0,4	0,5



а



б

Рисунок 2.33 - Зависимости относительных стандартных неопределенностей измерения удельной поверхности типа А (а) и типа В (б) от диапазона измерений

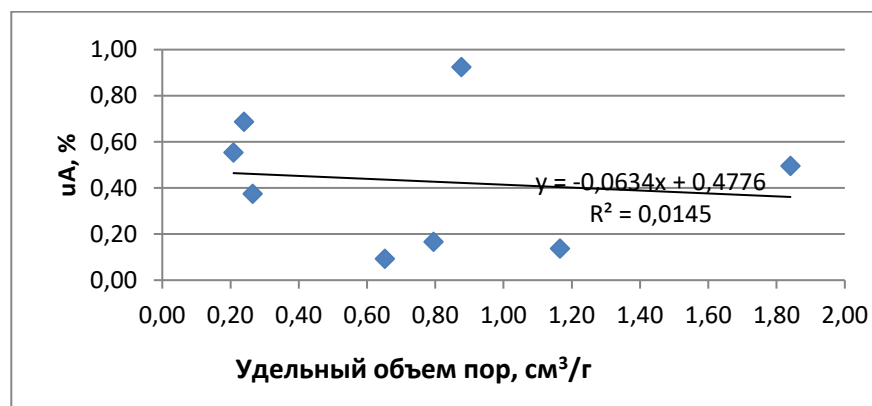
Таблица 2.49 - Результаты исследований метрологических характеристик эталонной установки, реализующей газоадсорбционный метод, при воспроизведении единицы удельного объема пор твердых веществ и материалов

Наименование материала	Адсорбат	Среднее	u_A , см ³ /Г	u_B , см ³ /Г	u_C , см ³ /Г	$U(k=2)$ см ³ /Г	u_{A0} , %	u_{B0} , %	u_{C0} , %	$U_0(k=2)$, %	S_0 , %	θ_0 , %	δ_0 , %
SiO ₂ ГСО 10296-2013	N ₂	0,8769	0,008	0,003	0,009	0,017	0,93	0,30	0,97	1,96	0,93	0,56	1,96
Al ₂ O ₃ ГСО 10449-2013	N ₂	0,6525	0,001	0,000	0,001	0,001	0,09	0,05	0,10	0,21	0,09	0,09	0,21
SiO ₂ ГСО 9935-2011 HMC-2	N ₂	1,1660	0,002	0,002	0,002	0,005	0,14	0,15	0,20	0,40	0,14	0,28	0,42
SiO ₂ ГСО 9935-2011 HMC-3	N ₂	0,7954	0,001	0,002	0,003	0,005	0,17	0,29	0,33	0,67	0,17	0,55	0,72
SiO ₂ ГСО 9935-2011 HMC-4	N ₂	1,8406	0,009	0,002	0,009	0,019	0,50	0,10	0,51	1,01	0,50	0,20	1,02
Reference Material Y Zeolite	N ₂	0,2654	0,001	0,002	0,002	0,004	0,38	0,60	0,71	1,42	0,38	1,15	1,52
Al ₂ O ₃ CRM BAM P- 104 ГСО 9446-2009	N ₂	0,2088	0,001	0,000	0,001	0,002	0,55	0,08	0,56	1,12	0,55	0,15	1,12
TiO ₂ CRM BAM P 106	N ₂	0,2402	0,002	0,001	0,002	0,004	0,69	0,28	0,74	1,49	0,69	0,54	1,51

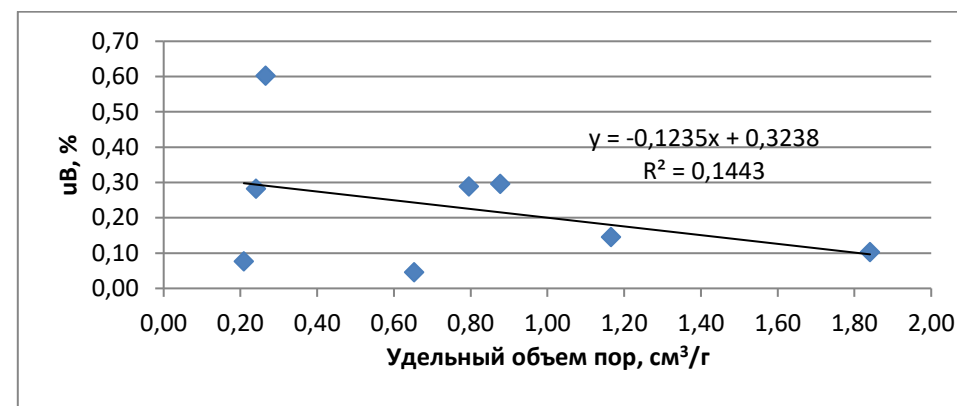
На основании таблицы 2.49 получены следующие максимальные и минимальные значения характеристик погрешности и неопределенности (таблица 2.50).

Таблица 2.50 – Минимальные и максимальные значения характеристик погрешности и неопределенности измерения удельного объема пор

$u_{A0}, \%$	$u_{B0}, \%$	$u_{C0}, \%$	$U_0(k=2), \%$	$S_0, \%$	$Q_0, \%$	$\delta(P=0,95), \%$
0,90	0,60	1,1	2,2	0,9	1,1	2,2
0,09	0,05	0,10	0,2	0,1	0,1	0,2



а



б

Рисунок 2.34 - Зависимости относительных стандартных неопределенностей измерения удельного объема пор А (а) и типа В (б) от диапазона измерений

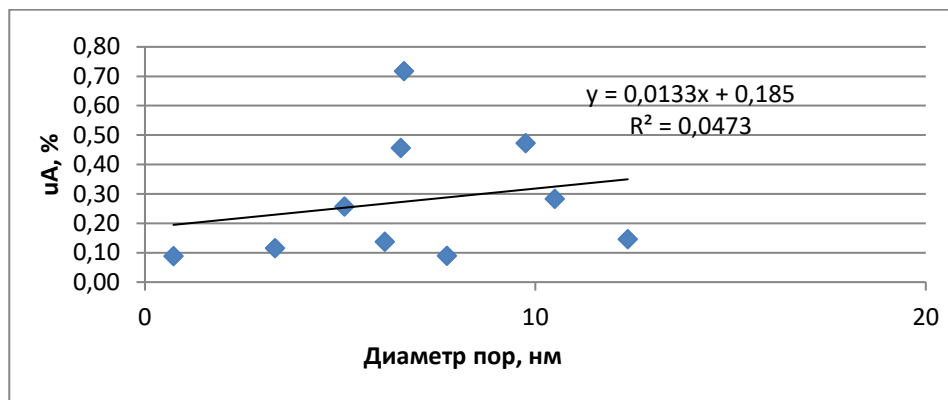
Таблица 2.51 - Результаты исследований метрологических характеристик эталонной установки, реализующей газоадсорбционный метод, при воспроизведении единицы диаметра пор твердых веществ и материалов

Матрица/Номер СО	Диаметр	Среднее, нм	u_A , нм	u_B , нм	u_C , нм	$U(k=2)$ нм	u_{A0} , %	u_{B0} , %	u_{C0} , %	$U_0(k=2)$, %	S_0 , %	θ_0 , %	δ_0 , %
SiO ₂ ГСО 10296-2013	средний	6,6389	0,048	0,025	0,054	0,108	0,72	0,38	0,81	1,62	0,72	0,72	1,66
SiO ₂ ГСО 10296-2013	преобладающий (ads)	7,7373	0,01	0,025	0,026	0,052	0,09	0,32	0,34	0,67	0,09	0,62	0,73
SiO ₂ ГСО 10296-2013	преобладающий (des)	6,1449	0,01	0,02	0,022	0,043	0,14	0,33	0,35	0,70	0,14	0,62	0,77
Al ₂ O ₃ ГСО 10449-2013	средний	12,3656	0,018	0,023	0,029	0,059	0,15	0,19	0,24	0,47	0,15	0,35	0,50
SiO ₂ ГСО 9935-2011 НМС-2	средний	5,1158	0,013	0,023	0,027	0,053	0,26	0,45	0,52	1,04	0,26	0,86	1,12
SiO ₂ ГСО 9935-2011 НМС-3	средний	3,334	0,004	0,027	0,027	0,055	0,116	0,810	0,818	1,636	0,116	1,543	1,797
SiO ₂ ГСО 9935-2011 НМС-4	средний	6,5560	0,030	0,047	0,056	0,111	0,46	0,72	0,85	1,70	0,46	1,37	1,82
Reference Material Y Zeolite	преобладающий (ads)	0,7300	0,001	0,006	0,006	0,012	0,09	0,82	0,83	1,65	0,09	1,57	1,82
Al ₂ O ₃ CRM BAM P-104	средний	10,4966	0,030	0,045	0,054	0,108	0,28	0,43	0,51	1,03	0,28	0,82	1,10
TiO ₂ CRM BAM P 106	средний	9,7543	0,046	0,058	0,074	0,148	0,47	0,59	0,76	1,52	0,47	1,13	1,61

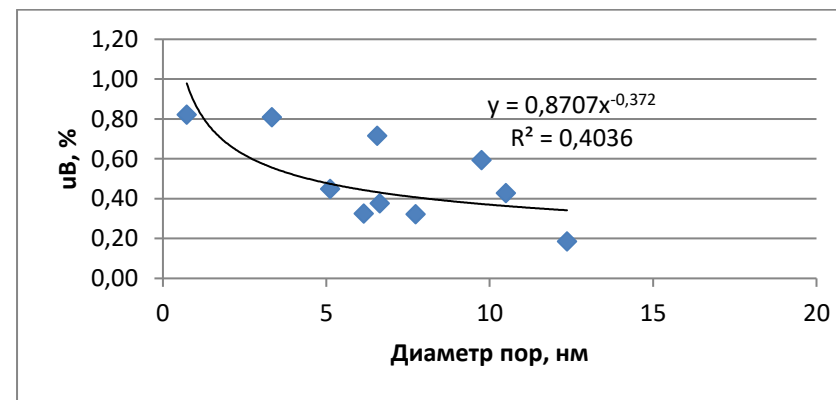
На основании таблицы 2.51 получены следующие максимальные и минимальные значения характеристик погрешности и неопределенности (таблица 2.52).

Таблица 2.52 – Минимальные и максимальные значения характеристик неопределенности воспроизведения диаметра пор

$u_{A0}, \%$	$u_{B0}, \%$	$u_{c0}, \%$	$U_0(k=2), \%$	$S_0, \%$	$Q_0, \%$	$\delta(P=0,95), \%$
1,00	0,80	1,3	2,6	1,0	1,5	2,7
0,09	0,20	0,22	0,4	0,1	0,4	0,5



а



б

Рисунок 2.35 - Зависимости относительных стандартных неопределенностей измерения диаметра пор А (а) и типа В (б) от диапазона измерений

Таблица 2.53 – Метрологические характеристики эталонной установки, реализующей газоадсорбционный метод, при воспроизведении единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и размера пор

Наименование характеристики	Значение характеристики			
	Удельная адсорбция	Удельная поверхность	Удельный объем пор	Размер пор
Диапазон	от 0,001 до 250 моль/кг	от 0,10 до 2500 м ² /г	от 0,05 до 2,00 см ³ /г	от 0,4 до 100 нм
Относительное СКО результата измерений, S_0 , % ($n=5$)	от 0,02 до 1,0	от 0,05 до 0,8	от 0,09 до 0,9	от 0,09 до 1,0
Границы относительной неисключённой систематической погрешности, θ_0 , % ($P=0,95$)	от 0,2 до 1,0	от 0,4 до 1,1	от 0,1 до 1,1	от 0,4 до 1,5
Относительная стандартная неопределённость типа А (для 5 независимых измерений), u_{A0} , %	от 0,02 до 1,0	от 0,05 до 0,8	от 0,09 до 0,9	от 0,09 до 1,0
Относительная стандартная неопределённость типа В, u_{B0} , %	от 0,09 до 0,5	от 0,2 до 0,6	от 0,05 до 0,6	от 0,2 до 0,8

По результатам проведенных исследований метрологических характеристик эталонной установки, представленных в этой главе и главе 3, посвященной разработке стандартных образцов, были определены метрологические характеристики эталонной установки, реализующей газоадсорбционный метод, из которой на первом этапе состоял ГЭТ 210-2014, утвержденный Приказом Росстандарта №128 от 29.01.2015 г. (таблица 2.53). Для участия в международных сличениях, проводимых КОOMET или МБМВ для установления эквивалентности эталонов национальных метрологических институтов (НМИ) стран, подписавших договоренность о взаимном признании национальных эталонов и сертификатов калибровки и измерений, выдаваемых НМИ, а также для передачи единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор и диаметра пор рабочим эталонам 1-го разряда в виде установок измерительных и рабочим средствам измерений высокой точности методом непосредственного сличения в состав ГЭТ 210 включено 4 эталона сравнения сорбционных свойств (таблица 3.54): ЭС 251-01 алюминиевая пленка, (изотерма II типа); ЭС 251-02 - Al₂O₃ (изотерма IV типа), ЭС 251-03 Y цеолит - (изотерма I типа), ЭС 251-04 порошок Cu (изотерма II типа).

Таблица 2.54 – Метрологические характеристики эталонов сравнения, входящих в состав первичного эталона ГЭТ 210

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

2.3 Исследование метрологических характеристик эталонной установки, реализующей метод ртутной порометрии

Внешний вид ЭУ, реализующей метод ртутной порометрии, используемой для воспроизведения единиц удельного объема и размера пор твердых веществ, представлен на рис.2.36.



Рисунок 2.36 - Внешний вид ЭУ, реализующей метод ртутной порометрии

Конструкционно данная установка состоит из двух модулей (порозиметров): Pascal 140 – низкого давления (до 0,4 МПа) и Pascal 440 – высокого давления (400 МПа), каждый из которых оснащен емкостным датчиком для измерений объема ртути и датчиками давления. В связи с этим на первом этапе проведены исследования метрологических характеристик встроенных датчиков, чтобы на втором этапе уже проводить оценивание неопределенности удельного объема и размера пор твердых веществ, которые рассчитываются на основе показаний встроенных датчиков объема и давления.

2.3.1 Исследование метрологических характеристик встроенных датчиков давления и измерений объема ртути

Исследование метрологических характеристик встроенных датчиков порозиметра ртутного Pascal 140/440 проведена аналогично процедуре, описанной для датчиков давления в анализаторе газоадсорбционном в разделе 2.2.2. Результаты исследований МХ датчиков давления приведены в таблицах 2.55-2.58. Эталоны, применяемые для калибровки датчиков давления и объема, представлены в таблице 2.62.

Измерение объема ртути проводили на основе линейной калибровочной характеристики. Для оценивания неопределенности измерений для модуля Pascal 140 строили калибровочную характеристику зависимости напряжения на электродах E от объема ртути между электродами V в виде $E = D_o + K(V - \bar{V})$, в N калибровочных точках, равномерно распределенных по диапазону с известными значениями объема ртути V_1, V_2, \dots, V_N . Для построения калибровочной характеристики пустой дилатометр заполняли ртутью и взвешивали на эталоне массы 1-го разряда (весы ХР205), а затем ртуть из дилатометра отбирали примерно по 60 мм³, и далее вновь фиксировали массу дилатометра с ртутью и многократно (не менее 5 раз) соответствующий выходной сигнал емкостного датчика объема порозиметра.

Калибровочная характеристика емкостного датчика порозиметра имеет вид

$$E = D_o + K(V - \bar{V}), \quad (2.213)$$

$$\bar{V} = \frac{\sum_{j=1}^N V_j}{N}, \quad (2.214)$$

$$D_o = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \bar{E}_j = \frac{1}{Nn} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^n E_{ji}, \quad (2.215)$$

$$K = \frac{\sum_{j=1}^N \bar{E}_j (V_j - \bar{V})}{\sum_{j=1}^N (V_j - \bar{V})^2}, \quad (2.216)$$

$$\bar{E}_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n E_{ji}, \quad (2.217)$$

$j = 1, \dots, N$, N - число точек по диапазону измерений, в которых проводится калибровка;

$i = 1, \dots, n$, n - число многократных измерений емкостного датчика порозиметра в каждой точке диапазона измерений.

E_{ji} - i -й результат измерения напряжения емкостного датчика объема ртутного порозиметра в j -й точке диапазона, мВ;

D_o - неопределенный коэффициент модели, мВ;

K - неопределенный коэффициент модели, мВ/мм³;

V_j - объем вдуваемой ртути, мм³, который рассчитывают в каждой j -й точке диапазона по формуле

$$V_j = \frac{(m_o - m_j)}{\rho_{Hg}}, \quad (2.218)$$

где m_o - масса дилатометра, заполненного ртутью, г;

m_j - масса дилатометра, заполненного ртутью в j -й точке диапазона, г.

При оценивании неопределенности калибровочной характеристики $E(V)$ учитывали неопределенность значений калибровочных точек $u_B(V_j)$, оцениваемых по типу В, и неопределенности выходных сигналов $u(\bar{E}_j)$ емкостного датчика порозиметра, оцениваемые по типу А (вследствие случайных погрешностей емкостного датчика).

Стандартную неопределенность типа В действительного объема ртути рассчитывали по формуле

$$u_B(V) = \max \left\{ \sqrt{\left(\frac{1}{\rho_{Hg}} \right)^2 (u^2(m_o) + u^2(m_j)) + \left(-\frac{(m_o - m_j)}{\rho_{Hg}^2} \right)^2 u^2(\rho_{Hg})} \right\}, \quad (2.219)$$

где $u(m_o)$ - стандартная неопределенность измерений массы дилатометра, заполненного ртутью, г;

$u(m_j)$ - стандартная неопределенность измерений массы дилатометра, заполненного ртутью в j -й точке диапазона, г;

$u(\rho_{Hg}) = 0,0012 \text{ г/см}^3$ - стандартная неопределенность измерений плотности ртути, (оценка выполнена в соответствии с данными, представленными в ГСССД 3-77 «Ртуть. Плотность ртути и коэффициент термического расширения при атмосферном давлении и температурах от 0 до 350 °С. Таблицы справочных данных»).

Стандартную неопределенность типа А выходного сигнала емкостного датчика объема рассчитывали по формуле

$$u(E) = \sqrt{\frac{1}{(Nn-2)n} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^n (E_{ij} - D_o - K(V_j - \bar{V}))^2}. \quad (2.220)$$

Так как значения V_j могут быть коррелированными (т.к. отягощены постоянной систематической погрешностью), стандартную неопределенность рассчитывали с учетом корреляций по формуле

$$u_{MNK}(V) = \frac{1}{|K|} \sqrt{\left[\frac{1}{N} + \frac{(V - \bar{V})^2}{\sum_{j=1}^N (V_j - \bar{V})^2} \right] \cdot u^2(E) + K^2 u_B^2(V)}. \quad (2.221)$$

Измерение объема ртути проводили на основе линейной калибровочной характеристики, но оценивание неопределенности измерений для модуля Pascal 440 возможно только с использованием специального калибровочного набора, входящего в комплект поставки с использованием специальной стеклянной кюветы, которую возможно заполнить ртутью и при этом зафиксировать массу пустой кюветы и заполненной ртутью. Измерения объема ртути в кювете проводили многократно (не менее трех раз) в соответствии с разделом «Калибровка объема модуля Pascal 440» РЭ порозиметра. Действительный объем ртути V_o в кювете и связанную с ним неопределенность $u(V_o)$ оценивали по формулам (2.218), (2.219).

Статистическую модель калибровки порозиметра представляли в виде

$$\Delta = V - V_o + \delta d + \delta V_o + \delta X_r, \quad (2.222)$$

где Δ - отклонение (смещение) результата измерений объема от действительного значения объема, мм³;

V - результат измерения объема ртути, мм³;

V_o - действительное значение объема ртути, мм³;

δd - ошибка измерений, обусловленная дискретностью показаний встроенного в порозиметр емкостного датчика объема (в расчетах математическое ожидание принимается равным нулю, а в общий бюджет неопределенности добавляется соответствующая стандартная неопределенность $u(\delta d) = \frac{d}{\sqrt{12}}$, d - дискретность измерений), мм³;

δV_o - ошибка измерений, обусловленная неопределенностью действительного значения объема (в расчетах математическое ожидание принимается равным нулю, а в общий бюджет неопределенности добавляется соответствующая стандартная неопределенность, оцениваемая по формуле (2.219), мм³;

δX_r - ошибка измерений, обусловленная повторяемостью измерений встроенного в порозиметр емкостного датчика объема (в расчетах математическое ожидание принимается равным нулю, а в общий бюджет неопределенности добавляется соответствующая стандартная неопределенность типа А результатов измерений порозиметра), мм³.

В соответствии с уравнением (2.222), **расчетная** модель для вычисления результата калибровки порозиметра имеет вид

$$\bar{\Delta} = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta_i}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n (V_i - V_{oi})}{n}. \quad (2.223)$$

где $\bar{\Delta}_i$ - отклонение (смещение) результата измерений объема от действительного значения в i -й точке диапазона измерений, мм³;

V_i - i -й результат измерений объема, мм³;

V_{oi} - i -е действительное значение объема, мм³;

Рассчитывали стандартную неопределенность типа А для результата калибровки по формуле

$$u_A = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\Delta_i - \bar{\Delta})^2}{n \cdot (n-1)}}. \quad (2.224)$$

Рассчитывали стандартную неопределенность типа В для результата калибровки по формуле (с учетом того, что внесение поправки не предполагается)

$$u_B = \sqrt{\max\{u^2(V_{oi})\} + \frac{d^2}{12} + \bar{\Delta}^2}. \quad (2.225)$$

Результаты калибровки датчиков объема Pascal 140/440 приведены в таблицах 2.59-2.61.

Таблица 2.55 - Результаты калибровки встроенного датчика давления Pascal 140

pref,1, кПа	pind,1, кПа	pref,2, кПа	pind,2, кПа	pref,3, кПа	pind,3, кПа	pref,4, кПа	pind,4, кПа	pref,5, кПа	pind,5, кПа	pref,6, кПа	pind,6, кПа
0,136	0,013	0,120	0,014	0,136	0,013	0,136	0,013	0,136	0,013	0,136	0,013
39,827	39,942	39,824	39,942	39,827	39,840	39,827	39,942	39,827	39,942	39,827	39,942
80,328	80,406	80,328	80,306	80,328	80,606	80,328	80,606	80,328	80,606	80,328	80,606
119,321	119,655	119,321	119,255	119,321	119,655	119,321	119,655	119,321	119,655	119,321	119,655
160,516	160,909	160,516	160,481	160,516	160,909	160,516	160,909	160,516	160,909	160,516	160,909
201,323	201,755	201,323	201,755	201,323	201,755	201,323	201,755	201,323	201,755	201,323	201,755
240,639	241,020	240,639	241,020	240,639	240,702	240,639	241,020	240,639	241,020	240,639	241,020
280,849	281,196	280,849	281,196	280,849	280,196	280,849	281,196	280,849	281,196	280,849	281,196
320,486	320,715	320,486	320,715	320,486	320,415	320,486	320,715	320,486	320,715	320,486	320,715
361,362	361,456	361,362	361,456	361,362	361,156	361,362	361,456	361,362	361,456	361,362	361,456
400,081	400,052	400,081	400,052	400,081	400,000	400,081	400,052	400,081	400,052	400,081	400,052

Таблица 2.56 - Обработка результатов калибровки встроенного датчика давления Pascal 140

$\Delta 1$, кПа	$\Delta 2$, кПа	$\Delta 3$, кПа	$\Delta 4$, кПа	$\Delta 5$, кПа	$\Delta 6$, кПа	Результат калиб- ровки, кПа	u_A , кПа	u_o , кПа	$U(k=2,$ $P=0.95)$, кПа	$U_o(k=2,$ $P=0.95)$, %
-0,123	-0,106	-0,123	-0,123	-0,123	-0,123	-0,120	0,003	0,048	0,22	0,05
0,115	0,118	0,013	0,115	0,115	0,115	0,099	0,017	0,048	0,20	0,05
0,078	-0,022	0,278	0,278	0,278	0,278	0,194	0,054	0,048	0,34	0,08
0,334	-0,066	0,334	0,334	0,334	0,334	0,267	0,067	0,048	0,43	0,11
0,394	-0,035	0,394	0,394	0,394	0,394	0,322	0,071	0,048	0,49	0,12
0,432	0,432	0,432	0,432	0,432	0,432	0,432	0,000	0,048	0,53	0,13
0,381	0,381	0,063	0,381	0,381	0,381	0,328	0,053	0,048	0,47	0,12
0,347	0,347	-0,653	0,347	0,347	0,347	0,181	0,167	0,048	0,53	0,13
0,229	0,229	-0,071	0,229	0,229	0,229	0,179	0,050	0,048	0,32	0,08
0,094	0,094	-0,206	0,094	0,094	0,094	0,044	0,050	0,048	0,18	0,05
-0,028	-0,028	-0,081	-0,028	-0,028	-0,028	-0,037	0,009	0,048	0,13	0,03

Таблица 2.57 - Результаты калибровки встроенного датчика давления Pascal 440

pref,1, МПа	pind,1, МПа	pref,2, МПа	pind,2, МПа	pref,3, МПа	pind,3, МПа	pref,4, МПа	pind,4, МПа	pref,5, МПа	pind,5, МПа	pref,6, МПа	pind,6, МПа
0,00	0,00	0,00	0,080	0,00	0,090	0,00	0,00	0,00	0,080	0,00	0,090
50,00	49,97	50,00	50,100	50,00	50,080	50,00	49,97	50,00	50,100	50,00	50,080
100,00	99,93	100,00	100,120	100,00	100,080	100,00	99,93	100,00	100,120	100,00	100,080
150,00	149,85	150,00	149,910	150,00	149,890	150,00	149,85	150,00	149,910	150,00	149,890
200,00	199,72	200,00	199,730	200,00	199,720	200,00	199,72	200,00	199,730	200,00	199,720
250,00	249,84	250,00	249,820	250,00	249,850	250,00	249,84	250,00	249,820	250,00	249,850
300,00	299,92	300,00	299,930	300,00	299,910	300,00	299,92	300,00	299,930	300,00	299,910
350,00	349,83	350,00	349,870	350,00	349,860	350,00	349,83	350,00	349,870	350,00	349,860
400,00	399,85	400,00	399,830	400,00	399,820	400,00	399,85	400,00	399,830	400,00	399,820

Таблица 2.58 - Обработка результатов калибровки встроенного датчика давления Pascal 440

$\Delta 1$, МПа	$\Delta 2$, МПа	$\Delta 3$, МПа	$\Delta 4$, МПа	$\Delta 5$, МПа	$\Delta 6$, МПа	Результат калибровки, МПа	u_A , МПа	u_o , МПа	$U(k=2, P=0.95)$, МПа	$U_o(k=2, P=0.95)$, %
0,000	0,080	0,090	0,000	0,080	0,090	0,057	0,018	0,03	0,13	0,03
-0,030	0,100	0,080	-0,030	0,100	0,080	0,050	0,026	0,055	0,17	0,04
-0,070	0,120	0,080	-0,070	0,120	0,080	0,043	0,037	0,08	0,22	0,05
-0,280	-0,270	-0,280	-0,280	-0,270	-0,280	-0,277	0,002	0,025	0,33	0,08
-0,160	-0,180	-0,150	-0,160	-0,180	-0,150	-0,163	0,006	0,005	0,18	0,04
-0,080	-0,070	-0,090	-0,080	-0,070	-0,090	-0,080	0,004	0,015	0,11	0,03
-0,170	-0,130	-0,140	-0,170	-0,130	-0,140	-0,147	0,008	0,01	0,17	0,04
-0,150	-0,170	-0,180	-0,150	-0,170	-0,180	-0,167	0,006	0,015	0,20	0,05

Примечания к обозначениям по таблицам 2.55-2.58: pref - показания эталонного датчика давления; pind - показания встроенного датчика давления; u_A - стандартная неопределенность типа A; u_o - стандартная неопределенность эталонного датчика давления; $U(k=2, P=0.95)$ - расширенная неопределенность измерений; $U_o(k=2, P=0.95)$ - расширенная неопределенность измерений, приведенная к верхнему диапазону измерений.

Таблица 2.59 - Результаты калибровки встроенного датчика объема Pascal 140

№	m ₂ , г	m ₁ , г	m ₃ , г	m ₄ , г	V(Hg), мм ³	u(m), г	u(V ₀), мм ³	Результаты измерений выходного сигнала емкостного датчика, мВ					Среднее, мВ	СКО, мВ
0	175,948	62,579	113,369	0	0	0,0017	0,1279	625,463	625,417	625,410	625,411	625,300	625,400	0,060
1	175,201	62,579	112,622	0,747	55,158	0,002	0,1809	498,574	498,525	498,553	498,587	498,589	498,566	0,027
2	174,284	62,579	111,705	1,664	122,870	0,002	0,1812	343,568	343,629	343,602	343,495	343,646	343,588	0,060
3	173,342	62,579	110,763	2,606	192,427	0,002	0,1817	187,642	187,650	187,558	187,547	187,516	187,583	0,060
4	172,314	62,579	109,735	3,634	268,334	0,002	0,1824	16,867	16,820	16,820	16,800	16,731	16,808	0,050
5	171,013	62,579	108,434	4,935	364,400	0,002	0,1837	-202,880	202,980	-202,990	-202,940	-202,960	-202,950	0,044

Таблица 2.60 - Обработка результатов калибровки встроенного датчика объема Pascal 140

№	u(y)МНК, мВ	V, мм ³	u(V), мм ³	u(V), %	U(V), k=2 %
0	0,54	0	0,24	0,05	0,10
1	0,51	50,000	0,22	0,04	0,09
2	0,48	100,000	0,21	0,04	0,08
3	0,47	200,000	0,21	0,04	0,08
4	0,52	300,000	0,23	0,05	0,09
5	0,61	400,000	0,27	0,05	0,11
6	0,73	500,000	0,32	0,06	0,13

Примечание: обозначения к таблицам 2.59-2.60: m₁ - масса дилатометра, г; m₂ - показания встроенного датчика давления; m₃ - общая масса ртути в дилатометре, г; m₄ - масса вдавненной ртути, г; V(Hg) - действительный объем вдавненной ртути, мм³; СКО – стандартное отклонение выходного сигнала емкостного датчика; u(y)МНК – стандартная неопределенность выходного сигнала емкостного датчика, мВ; U(V), k=2 % - расширенная неопределенность, приведенная к верхнему диапазону измерений при k=2 и P=0,95.

Таблица 2.61 - Результаты калибровки встроенного датчика объема Pascal 440

Масса кюветы, г	Масса кюветы со ртутью, г	Масса ртути, г	T, °C	Плотность ртути, г/см ³	Действительный объем ртути, мм ³	Результаты измерений объема ртути (k=0.4077), мм ³	E, мВ	Коэффициент после калибровки, мм ³ /мВ	Результаты измерений объема ртути (k=0.40477), мм ³	Δ, мм ³	Стандартная неопределенность действительного объема ртути, мм ³
1,516345	6,344485	4,82814	23,1	13,5387	356,62	359,97	882,929	0,40390	357,38	0,77	0,00064
1,46102	6,33873	4,87771	24,7	13,5347	360,39	363,50	891,575	0,40421	360,88	0,50	0,00064
1,45918	6,3327	4,87352	20,6	13,5448	359,81	361,14	885,798	0,40620	358,54	-1,26	0,00064
Средний коэффициент, мм ³ /мВ				0,40477							
Относительное СКО, %				0,31							
Результат калибровки, мм ³				0,00							
Стандартная неопределенность типа А, мм ³				1,10							
Стандартная неопределенность типа В, мм ³				0,0006							
Суммарная стандартная неопределенность, мм ³				1,10							
Расширенная неопределенность (k=2, P=0.95), мм ³				2,20							
Расширенная неопределенность, приведенная к верхнему диапазону измерений (k=2, P=0.95), %				0,44							

Таблица 2.62 - Сведения о неопределенности встроенных датчиков

Эталонное оборудование, применяемое для калибровки ртутного порозиметра	Встроенные датчики в ртутный порозиметр Pascal 140/440
Калибратор давления электронный LR-Cal LPC 200 в комплекте первичными преобразователями: - LPC-2-6 (диапазон от 0 до 0,6 МПа, целевая расширенная неопределенность, приведенная к верхнему значению диапазона измерений, при $k=2$ составляет 0,020 %); - - LPC-2-4000 (диапазон от 0 до 400 МПа, целевая расширенная неопределенность, приведенная к верхнему значению диапазона измерений, при $k=2$ составляет 0,05 %)	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 %.
Весы лабораторные XR Analytical XR205 (НмПВ=0,001 г, НПВ= 220 г, от 0,001 до 50 г $\Delta=\pm 0,00015$ г, св. 50 г до 200 г $\Delta=\pm 0,00020$ г, св. 200 г до 220 г $\Delta=\pm 0,00025$ г)	Емкостный датчик измерений объема ртути Pascal 140 в диапазоне (0-500) мм ³ расширенная неопределенность, приведенная к верхнему значению диапазона измерений, при $k=2$ и $P=0,95$ составляет 0,2 %. Емкостный датчик измерений объема ртути Pascal 440 в диапазоне (0-500) мм ³ расширенная неопределенность, приведенная к верхнему значению диапазона измерений, при $k=2$ и $P=0,95$ составляет 0,5 %.

Для проведения расчетов неопределенности выходных величин (удельный объем пор, размер пор) в дальнейших расчетах использованы значения неопределенности для входных величин, представленные в таблице 2.62.

2.3.2 Теоретический анализ источников неопределенности и алгоритм оценки неопределенности измерений удельного объема пор и размера пор методом ртутной порометрии

Алгоритм расчета характеристик пористости с помощью ртутного порозиметра Pascal заключается в том, что при получении кривой вдавливания (интрузии) и экструзии ртути вводятся дополнительные поправки к показаниям давления и объема.

Вычисление коррекции по давлению

Для оценки гидростатического давления H_2 , МПа в начальный момент эксперимента использовали уравнение

$$H_2 = \left(H_1 + \frac{V_{fil}}{\pi r_d^2} \right) \cdot 0,00013332 \quad (2.226)$$

где H_1 - высота (расстояние между основанием соединения внешнего конуса дилатометра и основанием трубки), мм;

V_{fil} - объем ртути в трубке после заполнения дилатометра под вакуумом, мм³;

r_d - радиус дилатометра, мм.

В процессе эксперимента давление начинает увеличиваться, и ртуть постепенно вдавливаются в материал, благодаря чему уровень ртути в капилляре уменьшается на соответствующий измеренный объем вдавленной ртути, и гидростатическое давление уменьшается

$$H_i^{cor} = \left(\frac{V_{fil} - V_i}{\pi r_d^2} + H_1 \right) \cdot 0,00013332, \quad (2.227)$$

где H_1 - высота (расстояние между основанием соединения внешнего конуса дилатометра и основанием трубки), мм;

V - объем ртути, вдавленной в образец в i -й точке кривой вдавливания ртути, мм³;

r_d - радиус дилатометра, мм.

Соответственно, формула для вычисления скорректированного давления имеет вид

$$P_i^{cor} = P_i + \left(\frac{V_{fil} - V_i}{\pi r_d^2} + H_1 \right) \cdot 0,00013332, \quad (2.228)$$

где P_i - показание давления в i -й точке кривой вдавливания ртути, МПа.

Соответствующую стандартную неопределенность оценивали по уравнению

$$u(P_i^{cor}) = \sqrt{u^2(P_i) + \left(\frac{0,00013332}{\pi r_d^2} \right)^2 (u^2(V_{fil}) + u^2(V_i)) + \left(-\frac{2 \cdot 0,00013332 (V_{fil} - V)}{\pi r_d^3} \right)^2 u^2(r_d) + (0,00013332)^2 u^2(H_1)}, \quad (2.229)$$

где $u(P_i)$ - стандартная неопределенность измерения давления в i -й точке кривой вдавливания ртути с помощью встроенных датчиков давления, МПа;

$u(V_{fil})$, $u(V)$ - стандартные неопределенности измерений объема ртутным порозиметром, мм³;

$u(r_d)$ - стандартная неопределенность измерений радиуса дилатометра, которая равна стандартной неопределенности измерений линейных размеров с помощью микроскопа, мм ($u(r_d) = \frac{3 \cdot 10^{-3}}{\sqrt{3}} = 0.0017$ мм);

$u(H_1)$ - стандартная неопределенность измерений радиуса дилатометра, которая равна стандартной неопределенности измерений линейных размеров с помощью штангенциркуля, мм ($u(H_1) = \frac{0,05}{\sqrt{3}} = 0.029$ мм).

Перед проведением измерений проводится холостой эксперимент (бланк) с использованием пустого дилатометра без пробы. Объемы ртути, которые получены при измерении бланка, потом вычитаются из каждого результата измерения пробы для компенсации эффектов, связанных с нагреванием ртути в процессе эксперимента. В связи с этим, корректировка значений давлений с учетом поправки на гидростатическое давление проводится как в бланке, так и при каждом анализе образца.

Вычисление коррекции по объему и его неопределенность

Рассчитывали коэффициент коррекции по уравнению

$$k = \frac{V_{\text{Hg}}^{\text{sample}}}{V_{\text{Hg}}^{\text{blank}}} = \left(\frac{m_3^b - m_2^b}{m_4^s - m_3^s} \right) \cdot \frac{\rho_{\text{Hg}}(T_s)}{\rho_{\text{Hg}}(T_b)}, \quad (2.230)$$

где $V_{\text{Hg}}^{\text{sample}}$, $V_{\text{Hg}}^{\text{blank}}$ - объемы ртути при измерении пробы и проведении холостого опыта, соответственно, см³;

m_1^b - масса дилатометра при измерении бланка, г;

m_2^b - масса дилатометра и силиконовой смазки при измерении бланка, г;

m_3^b - масса дилатометра, силиконовой смазки и ртути при измерении бланка, г;

m_1^s - масса дилатометра при измерении пробы, г;

m_2^s - масса дилатометра и пробы при измерении пробы, г;

m_3^s - масса дилатометра, пробы и силиконовой смазки при измерении пробы, г;

m_4^s - масса дилатометра, пробы, силиконовой смазки и ртути при измерении пробы, г;

$\rho_{\text{Hg}}(T_s)$, $\rho_{\text{Hg}}(T_b)$ - плотности ртути при измерении температуры пробы и температуры бланка, соответственно, г/см³, которые вычисляются на основе справочных данных программным обеспечением Solid Evo.

Далее в результаты измерений холостого опыта вносили поправку, связанную с неравенством объема ртути при анализе холостого опыта и пробы. Для этого все объемы холостого опыта первоначально умножали на коэффициент коррекции

$$V_i^{\text{blankcor}} = V_i^{\text{blank}} \cdot k = V_i^{\text{blank}} \left(\frac{m_3^b - m_2^b}{m_4^s - m_3^s} \right) \cdot \frac{\rho_{\text{Hg}}(T_s)}{\rho_{\text{Hg}}(T_b)}, \quad (2.231)$$

где V_i^{blank} - результат измерения объема ртути в i -точке кривой вдавливания ртути при измерении холостого опыта, мм³.

Стандартную неопределенность измерений скорректированного объема ртути холостого опыта рассчитывали по формуле

$$u(V_i^{\text{blankcor}}) = \sqrt{\left(\left(\frac{m_3^b - m_2^b}{m_4^s - m_3^s} \right) \cdot \frac{\rho_{\text{Hg}}(T_s)}{\rho_{\text{Hg}}(T_b)} \right)^2 u^2(V_i^{\text{blank}}) + \left(\frac{V_i^{\text{blank}} \rho_{\text{Hg}}(T_s)}{\rho_{\text{Hg}}(T_b)(m_4^s - m_3^s)} \right)^2 u^2(m_3^b) + \left(\frac{V_i^{\text{blank}} \rho_{\text{Hg}}(T_s)}{\rho_{\text{Hg}}(T_b)(m_4^s - m_3^s)} \right)^2 u^2(m_2^b) + \left(\frac{V_i^{\text{blank}} \rho_{\text{Hg}}(T_s)(m_3^b - m_2^b)}{\rho_{\text{Hg}}(T_b)(m_4^s - m_3^s)^2} \right)^2 u^2(m_4^s) + \left(\frac{-V_i^{\text{blank}} \rho_{\text{Hg}}(T_s)(m_3^b - m_2^b)}{\rho_{\text{Hg}}(T_b)(m_4^s - m_3^s)^2} \right)^2 u^2(m_3^s) + \left(\frac{V_i^{\text{blank}}(m_3^b - m_2^b)}{\rho_{\text{Hg}}(T_b)(m_4^s - m_3^s)^2} \right)^2 u^2(\rho_{\text{Hg}}(T_s)) + \left(\frac{-V_i^{\text{blank}} \rho_{\text{Hg}}(T_s)(m_3^b - m_2^b)}{\rho_{\text{Hg}}^2(T_b)(m_4^s - m_3^s)^2} \right)^2 u^2(\rho_{\text{Hg}}(T_b))} \quad (2.232)$$

где $u(\rho_{\text{Hg}}(T_b)) = u(\rho_{\text{Hg}}(T_s)) = u(\rho_{\text{Hg}}) = 0,0012$ г/см³ - стандартная неопределенность измерений плотности ртути, г/см³ (оценка выполнена по сравнению с данными, представленными в ГСССД 3-77 «Ртуть. Плотность ртути и коэффициент термического расширения при атмосферном давлении и температурах от 0 до 350 °С. Таблицы справочных данных» [274]);

$u(m_3^b) = u(m_2^b) = u(m_4^s) = u(m_3^s) = u(m)$ - стандартная неопределенность измерений массы, г;

$u(V_i^{blank})$ - стандартная неопределенность измерений объема ртути ртутным порозиметром, мм³.

Для вычитания результатов холостого опыта из результатов эксперимента с пробой проводится интерполяция данных бланка, т.к. значения давления в холостом опыте и в эксперименте при анализе образца различаются. Для проведения интерполяции данных бланка в программном обеспечении Solid Evo использовали следующее уравнение

$$\begin{aligned} \dot{V}_c^{blankcor} &= P_c \left(\frac{V_{i+1}^{blankcor} - V_i^{blankcor}}{P_{i+1}^{blankcor} - P_i^{blankcor}} \right) + V_i^{blankcor} - P_i^{blankcor} \left(\frac{V_{i+1}^{blankcor} - V_i^{blankcor}}{P_{i+1}^{blankcor} - P_i^{blankcor}} \right) = \\ &= \left(\frac{V_{i+1}^{blankcor} - V_i^{blankcor}}{P_{i+1}^{blankcor} - P_i^{blankcor}} \right) (P_c - P_i^{blankcor}) + V_i^{blankcor} \end{aligned} \quad (2.233)$$

где P_c - давление при анализе образца, скорректированное на гидростатическое давление, МПа. Давление P_c находится в интервале $P_i^{blankcor} < P_c < P_{i+1}^{blankcor}$, МПа;

$V_{i+1}^{blankcor}$, $V_i^{blankcor}$ - скорректированные объемы холостого опыта, соответствующие i и $i+1$ точкам на кривой вдавливания ртути, соответственно, мм³;

$P_{i+1}^{blankcor}$, $P_i^{blankcor}$ - скорректированные давления холостого опыта, соответствующие i и $i+1$ точкам на кривой вдавливания ртути, МПа.

$\dot{V}_c^{blankcor}$ - интерполированный объем холостого опыта, который вычитается из объема, полученного при анализе образца при соответствующем давлении P_c , мм³.

Стандартную неопределенность интерполированного объема ртути холостого опыта рассчитывали по формуле

$$u(\dot{V}_c^{blankcor}) = \sqrt{\left(\frac{P_i^{blankcor}}{P_i^{blankcor} - P_{i+1}^{blankcor}} - \frac{P_c}{P_i^{blankcor} - P_{i+1}^{blankcor}} \right)^2 u^2(V_{i+1}^{blankcor}) + \left(\frac{P_c}{P_i^{blankcor} - P_{i+1}^{blankcor}} - \frac{P_i^{blankcor}}{P_i^{blankcor} - P_{i+1}^{blankcor}} + 1 \right)^2 u^2(V_i^{blankcor}) + \left(\frac{P_i^{blankcor} (V_i^{blankcor} - V_{i+1}^{blankcor})}{(P_i^{blankcor} - P_{i+1}^{blankcor})^2} - \frac{(V_i^{blankcor} - V_{i+1}^{blankcor})}{P_i^{blankcor} - P_{i+1}^{blankcor}} \right)^2 u^2(P_i^{blankcor}) + \left(\frac{P_c (V_i^{blankcor} - V_{i+1}^{blankcor})}{(P_i^{blankcor} - P_{i+1}^{blankcor})^2} - \frac{P_i^{blankcor} (V_i^{blankcor} - V_{i+1}^{blankcor})}{P_i^{blankcor} - P_{i+1}^{blankcor}} \right)^2 u^2(P_{i+1}^{blankcor})} \quad (2.234)$$

Скорректированный удельный объем пор при анализе образца рассчитывали по уравнению

$$\dot{V}_i^s = \frac{V_i^s - \dot{V}_c^{blankcor}}{m_2^s - m_1^s}, \quad (2.235)$$

где V_i^s - результат измерения объема вдавленной ртути в i -й точке при анализе образца, мм³.

$$u(\dot{V}_i^s) = \sqrt{\left(\frac{1}{m_2^s - m_1^s}\right)^2 \left(u^2(V_i^s) + u^2(\dot{V}_c^{blankcor})\right) + \left(\frac{\dot{V}_c^{blankcor} - V_i^s}{(m_1^s - m_2^s)^2}\right)^2 \left(u^2(m_2^s) + u^2(m_1^s)\right)} \quad (2.236)$$

Величину размера (ширина или диаметр) пор рассчитывали по уравнению Уошберна

$$D = -\frac{4 \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{P}, \quad (2.237)$$

где P - скорректированное значение давление при анализе образца, Па

σ - поверхностное натяжение ртути, Н/м;

θ - контактный угол смачивания, рад.

В соответствии с международным стандартом ISO 15901-1 [27] предусмотрено использование для ртути постоянных величин поверхностного натяжения ртути (0,484 Н/м) и контактного угла смачивания (140°) вне зависимости от химической природы образца.

Стандартную неопределенность типа В размера пор рассчитывали по уравнению

$$u_B(D) = \sqrt{\left(\frac{4 \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{P^2}\right)^2 u^2(P) + \left(-\frac{4 \cdot \cos \theta}{P}\right)^2 u^2(\sigma) + \left(\frac{4 \cdot \sin \theta}{P}\right)^2 u^2(\theta)}, \quad (2.238)$$

где u_P – стандартная неопределенность скорректированного значения давления при анализе пробы, Па;

u_σ – стандартная неопределенность поверхностного натяжения ртути, Н/м (в расчетах принимается равной нулю);

u_θ – стандартная неопределенность контактного угла смачивания поверхности образца, рад (в расчетах принимается равной нулю).

Суммарную стандартную неопределенность рассчитывали по уравнению

$$u_C(D) = \sqrt{(u_B(D))^2 + (u_A(D))^2}. \quad (2.239)$$

Расширенную неопределённость при $k=2$ и $P=0,95$ рассчитывали по уравнению

$$U = k \cdot u_C(D) = 2 \cdot u_C(D). \quad (2.240)$$

Выбранная в работе модель для вычисления размера пор по модели Уошберна принята как достаточно обоснованная, так как приведена в международном стандарте ISO 15901-1 [27].

2.3.3 Экспериментальное исследование метрологических характеристик эталонной установки, реализующей метод ртутной порометрии

Экспериментальные исследования метрологических характеристик эталонной установки, реализующей метод ртутной порометрии, проводили с применением следующих веществ:

- сертифицированный стандартный образец ERM-FD122 (таблица 2.63);
- сертифицированный стандартный образец BAM-P125 (таблица 2.64);
- сертифицированный стандартный образец пористой плоской мембраны CRM BAM-P124;
- сертифицированный стандартный образец пористой плоской мембраны CRM BAM-P127;
- гранулированный оксид алюминия с размерами пор ~ 12 нм, выпускаемый по ТУ 2163-015-94262278-2009;
- керамическая макропористая мембрана с размерами пор ~ 2000 нм на основе оксида алюминия, выпускаемая по ТУ 3614-001-18985634-2006;

- керамическая макропористая мембрана с размерами пор ~ 8000 нм на основе оксида алюминия, выпускаемая по ТУ 3614-001-18985634-2006;
- керамическая макропористая мембрана с размерами пор ~ 60000 нм на основе оксида алюминия, выпускаемая по ТУ 3614-001-18985634-2006

Процедура измерений характеристик пористости на ЭУ, реализующей метод ртутной порометрии, состояла из нескольких стадий: термотренировка исследуемого образца; проведение холостого опыта (проведение измерений пустого дилатометра без помещения в него анализируемого образца) на станциях низкого и высокого давления; анализ пробы на станция низкого и высокого давления. На станции низкого давления вводилась ртуть в предварительно вакуумированный сосуд с образцом, и последовательно повышалось давление. Уровень ртути в сосуде по мере ее проникновения в поры убывал. Уровень ртути измеряли на основе измерений емкости конденсатора, а давление - с помощью датчика давления. В результате описанного эксперимента были построены графики зависимости объема вдуваемой ртути от ее давления.

На основе предварительных исследований были выбраны следующие условия термотренировки образцов: керамические мембраны на основе оксида алюминия перед измерениями высушивали при температуре 105 °С в течение 3 часов, гранулированный оксид алюминия - при температуре 150 °С в течение 3 часов (в качестве критерия выбора параметров сушки использовали выход на постоянную массу. Более подробно изложено в Главе 3). За рубежом сертифицированные стандартные образцы исследовали при параметрах, которые приведены в их сертификатах. После сушки навески анализируемых веществ охлаждали в эксикаторе до комнатной температуры и 5 раз проводили измерения плотности с помощью пикнометра газового Rusnomatic ATC при температуре измерительной камеры $20,0$ °С.

Для измерений холостого опыта проводили следующие операции: измеряли высоту конуса дилатометра штангенциркулем; задавали для дилатометра CD3/P параметры в программном обеспечении SOLID EVO: расстояние между электродами 5 мм, радиус дилатометра 1,5 мм; собирали пустой дилатометр и взвешивали его на весах лабораторных; дилатометр разбирали, и притёртые части тщательно смазывали силиконовой смазкой; собирали дилатометр, осторожно вращая притертые части дилатометра для равномерного распределения силиконовой смазки, и снова его взвешивали; на дилатометр помещали электрод, и эту конструкцию устанавливали на порт низкого давления Pascal 140, и запускали процесс измерения холостого опыта при 6-й скорости увеличения давления до 400 кПа (оптимальная скорость была установлена предварительными исследованиями, в качестве критерия оптимальности использовалось минимальное значение среднеквадратического отклонения результатов измерений преобладающего размера пор) и затем понижение давления до 100 кПа в автоматическом режиме; после проведения измерений и заполнения дилатометра ртутью его снова взвешивали; далее дилатометр помещали на порт высокого давления Pascal 440 и запускали процесс измерения холостого опыта при 6-й скорости увеличения давления до 400 МПа и затем понижения давления до 0,100 МПа в автоматическом режиме.

Для проведения измерений образца проводили операции, аналогичные холостому опыту, только с помещением в дилатометр исследуемого образца и регистрацией массы образца с помощью весов I (специального) класса точности. Оптимальную массу навески отбирали таким образом, чтобы обеспечивалось измерение удельного объема вдуваемой ртути при максимальном давлении свыше половины диапазона измерений объема ртутным порозиметром Pascal.

Таблица 2.63 - Метрологические характеристики стандартного образца пористых стекол ERM-FD 122

Наименование аттестованной характеристики	Аттестованное значение	Расширенная неопределенность аттестованного значения (k=2, P=0,95)
Удельный объем пор при 100 МПа, мм ³ /г	919,7	16,8
Удельный объем пор при 195 МПа, мм ³ /г	922,5	17,5
Удельный объем пор при 200 МПа, мм ³ /г	922,6	17,5
Удельный объем пор при 395 МПа, мм ³ /г	924,4	17,2
Медиана диаметров пор, нм	139,0	3,7
Преобладающая ширина пор, нм	140,2	3,9

Таблица 2.64 - Метрологические характеристики стандартного образца мембраны BAM-P 125

Наименование аттестованной характеристики	Аттестованное значение	Расширенная неопределенность аттестованного значения (k=2, P=0,95)
Удельный объем пор при 0,88 МПа (Y1), мм ³ /г	207,9	0,9
Давление, соответствующее 57,5 % удельного объема насыщения (Y2), МПа	0,2646	0,0011
Разность давлений, соответствующих 87,5 % и 25 % удельного объема насыщения (Y3), МПа	0,1366	0,0015
Давление, соответствующее 50 % удельного объема насыщения (P ₅₀), МПа	0,2554	0,0008
Медиана диаметров пор, мкм	5,797	0,180

Результаты измерений одной кривой вдавливания ртути на стандартном образце зарубежного производства ERM-FD122 приведены на рисунке 2.37 и таблице 2.65, а для стандартного образца BAM-P125 приведены в таблице 2.66. Анализ данных таблиц 2.65, 2.66 показывает, что эталонная установка удовлетворительно воспроизводит аттестованные значения зарубежных стандартных образцов. На рисунках 2.38, приведены зависимости относительной стандартной неопределенности размера (ширины) пор от размера пор, из которых видно, что неопределенность существенно зависит от диапазона измерений размеров пор. Имеется небольшой участок диапазона от 950 нм до 3667 нм, на котором наблюдается провал в обеспечении относительной стандартной неопределенности в заданном интервале от 0,01 % до 2,5 %. В связи с этим для передачи единиц величин используются стандартные образцы, у которых размер пор не лежит в интервале от 950 до 3667 нм.

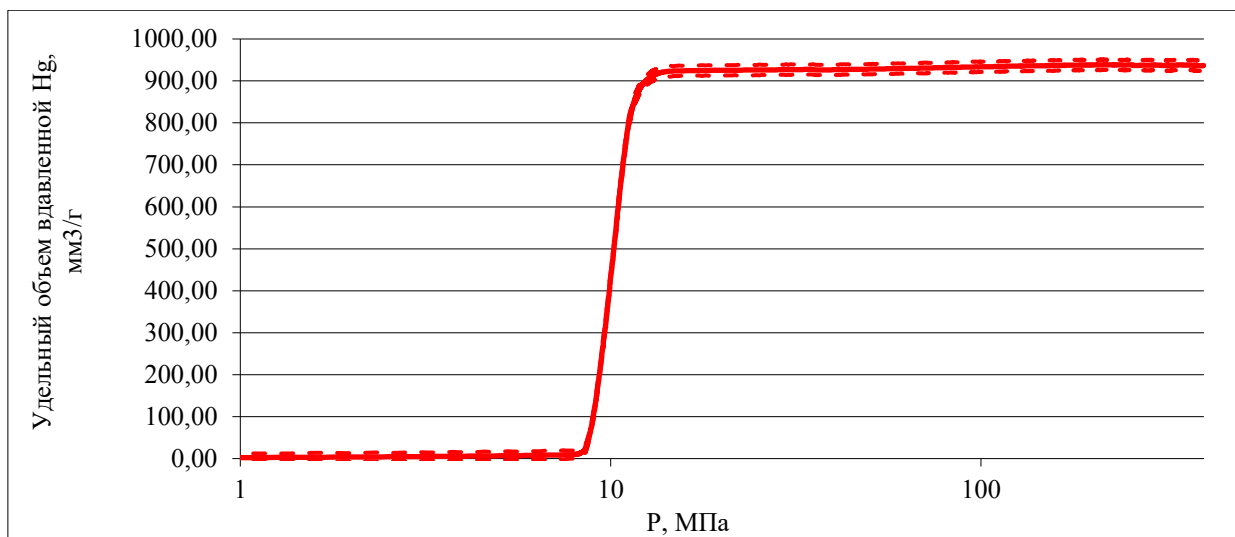


Рисунок 2.37 - Кривая вдавливания ртути на стандартном образце зарубежного производства ERM-FD122

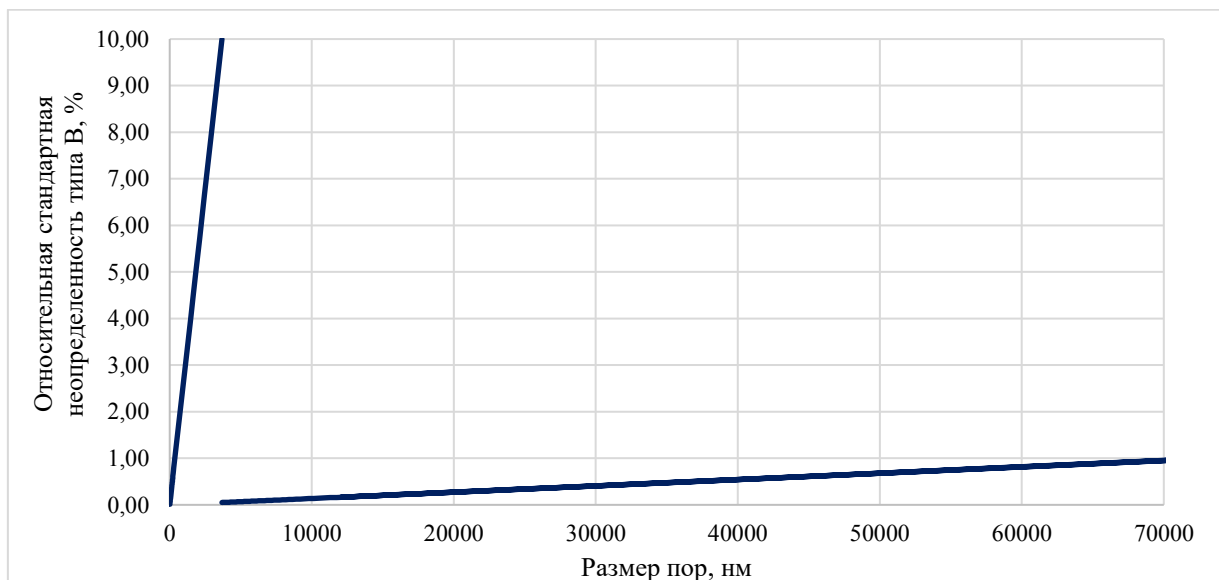


Рисунок 2.38 - Зависимости относительной стандартной неопределенности типа В от размера пор, которые построены для двух модулей: низкого давления Pascal 140 в диапазоне размеров пор от 3667 до 7000 нм и высокого давления Pascal 440 в диапазоне размеров пор от 3,7 нм до 3667 нм

Таблица 2.65 – Сводные данные по измерению характеристик пористости СО ERM-FD122

Характеристика	V(P=100 МПа), мм ³ /г	V(P=195 МПа), мм ³ /г	V(P=200 МПа), мм ³ /г	V(P=395 МПа), мм ³ /г	V, мм ³ /г	Средняя ширина пор, нм	Преобладающая ширина пор, нм
Среднее	922,8	925,3	925,3	925,7	927,7	140,4	141,8
u_A	5,2	5,8	5,8	5,7	4,5	2,6	1,7
u_B	12,0	12,1	12,6	12,1	12,6	2,9	2,9
u_C	13,1	13,4	13,9	13,4	13,4	3,9	3,4
U(k=2, P=0.95)	26,1	26,8	27,7	26,7	26,7	7,9	6,7
Uo(k=2, P=0.95), %	2,8	2,9	3,0	2,9	2,9	5,7	4,8
Аттестованное значение ERM-FD122	919,7	922,5	922,6	924,4	-	139	140,2
Расширенная неопределенность аттестованного значения ERM-FD122	16,8	17,5	17,5	17,2	-	3,7	3,9
E_p	0,1	0,1	0,1	0,0	-	0,2	0,2
Заключение	Уд.	Уд.	Уд.	Уд.	-	Уд.	Уд.

Примечание: в таблице использованы следующие сокращения: u_A – стандартная неопределенность типа А; u_B – стандартная неопределенность типа В; u_C – суммарная стандартная неопределенность; Uo(k=2) – относительная расширенная неопределенность при k=2; E_p – критерий качества результатов измерений; V(P=100 МПа) – удельный объем пор при давлении 100 МПа, V – удельный объем пор.

Таблица 2.66 – Сводные данные по измерению характеристик пористости СО ВAM-P125

Обозначение характеристики	Y2, МПа	Y3, МПа	P ₅₀ , МПа	Y1, мм ³ /г	Средняя ширина пор, нм
Среднее	0,2516	0,1289	0,2420	213,7	6032,4
u_A	0,0050	0,0026	0,0048	2	60
u_B	0,0005	0,0006	0,0002	7,0	12,1
u_C	0,0051	0,0026	0,0048	7,3	61,5
U(k=2, P=0.95)	0,0101	0,0053	0,0097	14,6	123,0
Uo(k=2, P=0.95), %	4,0	4,1	4,0	6,8	2,0
Аттестованное значение ERM-FD122	0,2646	0,1366	0,2554	207,9	5796
Расширенная неопределенность аттестованного значения ERM-FD122	0,0135	0,0179	0,00940	11,0	215
E_p	-0,8	-0,4	-1,0	0,3	1,0
Заключение	Уд.	Уд.	Уд.	Уд.	Уд.

Примечание: в таблице использованы следующие сокращения: u_A – стандартная неопределенность типа А; u_B – стандартная неопределенность типа В; u_C – суммарная стандартная неопределенность; Uo(k=2) – относительная расширенная неопределенность при k=2; E_p – критерий качества результатов измерений; Y1 – удельный объем пор при 0,88 МПа (величина удельного объема насыщения); Y2 – давление, соответствующее 57,5 % от удельного объема насыщения; Y3 – разность давлений, соответствующих 87,5 % и 25 % от удельного объема насыщения; P₅₀ – давление соответствующие 50 % от удельного объема насыщения.

Сводные результаты исследований метрологических характеристик эталонной установки, реализующей метод ртутной порометрии, приведены в таблице 2.67.

Таблица 2.67 - Результаты исследований метрологических характеристик ГЭТ 210 при воспроизведении единиц удельного объема пор и размера пор твердых веществ и материалов с применением эталонной установки на основе метода ртутной порометрии

Объекты исследований	Наименование величины	Значение величины	Метрологические характеристики эталонной установки						
			$u_{A0}, \%$	$u_{B0}, \%$	$u_{C0}, \%$	$U_0(k=2), \%$	$S_0, \%$	$\theta_0, \%$	$\delta_0, \%$
Гранулированный оксид алюминия (размер пор 10 нм)	Удельный объем пор, мм ³ /г	622,6	0,23	1,14	1,2	2,3	0,2	2,2	2,3
	Преобладающий диаметр пор, нм	14,24	0,43	0,31	0,5	1,1	0,4	0,6	1,1
	Медиана диаметров пор, нм	13,76	0,43	0,31	0,5	1,1	0,4	0,6	1,1
Макропористая керамическая мембрана №1 (размер пор 9000 нм)	Удельный объем пор, мм ³ /г	220,8	0,34	1,14	1,2	2,4	0,34	2,2	2,4
	Преобладающий диаметр пор, нм	8704	0,90	0,13	1,0	2,0	0,90	0,2	2,0
	Медиана диаметров пор, нм	8383	0,76	0,13	0,8	1,6	0,76	0,2	1,6
Макропористая керамическая мембрана №2 (размер пор 60000 нм)	Удельный объем пор, мм ³ /г	197,7	0,23	1,01	1,0	2,1	0,23	1,9	2,1
	Преобладающий диаметр пор, нм	57985	0,28	0,77	0,8	1,6	0,28	1,5	1,6
	Медиана диаметров пор, нм	56368	0,52	0,77	0,9	1,8	0,52	1,5	1,8
Сертифицированный стандартный образец пористой плоской мембраны CRM BAM-P125	Удельный объем пор, мм ³ /г	213,3	0,40	0,66	0,8	1,5	0,40	1,3	1,5
	Медиана диаметров пор, нм	5928	0,79	0,20	0,8	1,6	0,79	0,4	1,6
Сертифицированный стандартный образец пористой плоской мембраны CRM ERM-FD122	Удельный объем пор, мм ³ /г	926,7	0,29	0,77	0,8	1,6	0,29	1,5	1,6
	Преобладающий диаметр пор, нм	141,8	1,20	0,20	1,2	2,4	1,20	0,4	2,4
	Медиана диаметров пор, нм	140,2	1,05	0,20	1,1	2,1	1,05	0,4	2,1
Сертифицированный стандартный образец пористой плоской мембраны CRM BAM-P124	Удельный объем пор, мм ³ /г	157,7	0,87	1,27	1,5	3,1	0,87	2,4	3,1
	Медиана диаметров пор, нм	3065,9	0,94	2,60	2,8	5,5	0,94	5,0	5,5
Сертифицированный стандартный образец пористой плоской мембраны CRM BAM-P127	Удельный объем пор, мм ³ /г	634,1	0,34	1,13	1,2	2,4	0,34	2,2	2,4
	Преобладающий диаметр пор, нм	24,3	0,27	0,10	0,3	0,6	0,27	0,2	0,6
	Медиана диаметров пор, нм	24,1	0,19	0,10	0,2	0,4	0,19	0,2	0,4

Графический анализ сводных результатов оценки характеристик неопределенности представлен на рис.2.39.

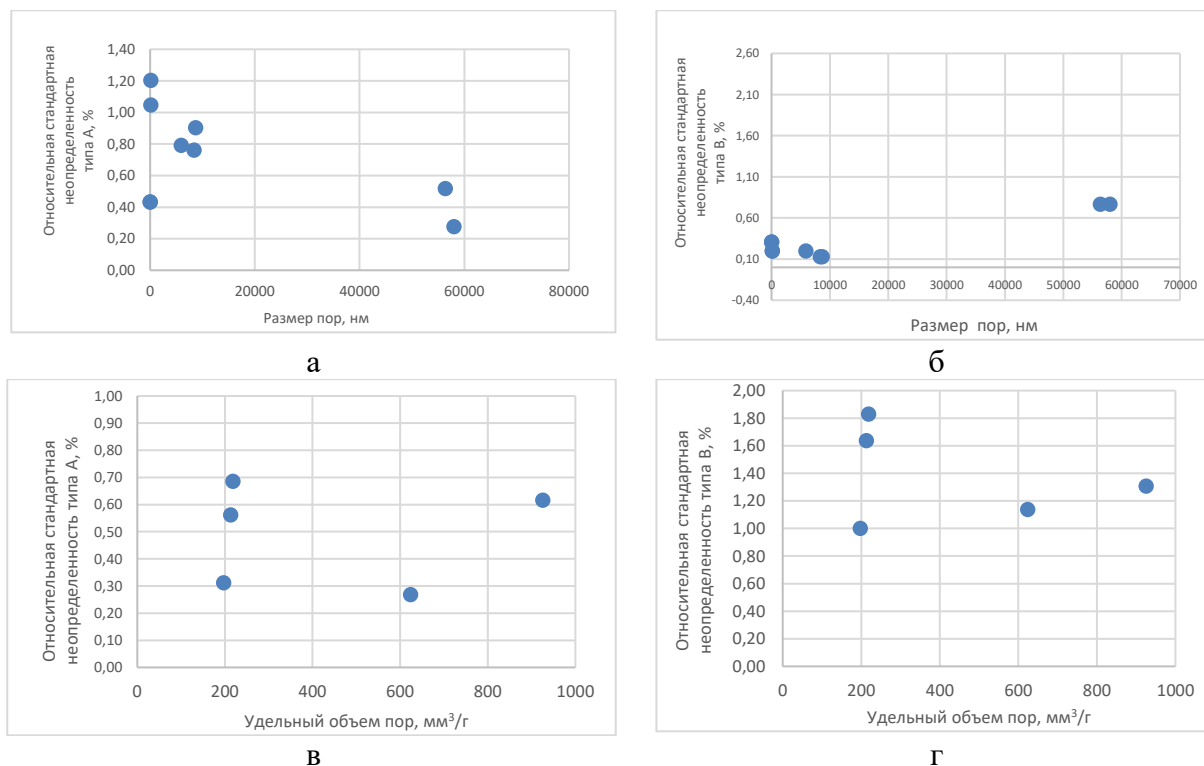


Рисунок 2.39 - Зависимость стандартных неопределенностей типа А (а, в) и типа В (б, г) от размера пор и удельного объема пор, соответственно

В результате выполненных исследований были определены метрологические характеристики для эталонной установки, реализующей метод ртутной порометрии (таблица 2.68).

Таблица 2.68 – Метрологические характеристики эталонной установки, реализующей метод ртутной порометрии, при воспроизведении единиц удельного объема и размера пор

Наименование характеристики	Значение характеристики	
	Удельный объем пор	Размер пор
Диапазон	от 0,2 до 1,0 см ³ /г	от 4 до 70000 нм
Относительное СКО результата измерений, S_0 , % ($n=5$)	от 0,3 до 1,0	от 0,5 до 2,0
Границы относительной неисключённой систематической погрешности, θ_0 , % ($P=0,95$)	от 1,9 до 4,4	от 0,25 до 5,0
Относительная стандартная неопределённость типа А (для 5 независимых измерений), u_{A0} , %	от 0,3 до 1,0	от 0,5 до 2,0
Относительная стандартная неопределённость типа В, u_{B0} , %	от 1,0 до 2,3	от 0,13 до 2,6

2.4 Исследование метрологических характеристик эталонной установки, реализующей метод гидростатического взвешивания

Внешний вид ЭУ, реализующей метод гидростатического взвешивания, используемой для воспроизведения единицы открытой пористости твердых веществ (цилиндры из нержавеющей стали) представлен на рис.2.41. Блок-схема представлена на рис.2.40.



Рисунок 2.41 - Внешний вид ЭУ, реализующей метод гидростатического взвешивания

Как видно из рис.2.41, основным измерительным блоком являются весы I (специального) класса точности СРА225D; измеритель плотности жидкостей вибрационный ВИП-2МР используются только для контроля плотности деионизованной воды в термостате жидкостном низкотемпературном КРИО-ВТ-08. Метрологические характеристики применяемого оборудования известны и подтверждаются при его поверках/калибровках.

2.4.1 Теоретический анализ источников неопределенности и алгоритм оценки неопределенности измерений открытой пористости методом гидростатического взвешивания

Метод гидростатического взвешивания, основанный на измерении массы тела в воздухе и в деионизованной воде, реализуется для нержавеющей цилиндров до и после высверливания отверстий. При погружении тела в жидкость его масса уменьшается на величину силы Архимеда. Так как сила Архимеда равна массе вытесненной жидкости, то, зная плотность деионизованной воды, можно определить объем полностью погруженного тела. Для вычисления открытой пористости проводят определение объема цельного металлического цилиндра. Затем в цилиндре высверливается отверстие и вновь определяется его объем. Открытую пористость вычисляют путем нахождения отношения объема пор $V_{пор}$ к объему пористого тела V_o по формуле

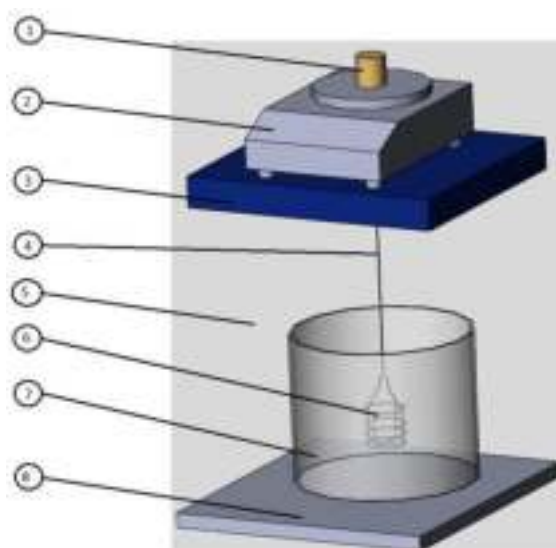


Рисунок 2.40 - Блок-схема ЭУ, реализующей метод гидростатического взвешивания: 1 – измеряемый образец; 2 – весы лабораторные электронные СРА225D; 3 – столик для весов; 4 – леска; 5 – окружающая среда, параметры которой контролируются (атмосферное давление, температура и относительная влажность воздуха); 6 – корзинка; 7 – термостат жидкостный низкотемпературный КРИО-ВТ-08, заполненный деионизованной водой; 8 – столик

$$A = \frac{V_{pore}}{V} \cdot 100 = \frac{V - V_{solid}}{V} \cdot 100 = \left[\frac{\frac{(m_1 - m_2) \left(1 - \frac{\rho_1}{D}\right)}{(\rho_1 - \rho_2)} - \frac{(m'_1 - m'_2) \left(1 - \frac{\rho'_1}{D}\right)}{(\rho'_1 - \rho'_2)}}{\frac{(m_1 - m_2) \left(1 - \frac{\rho_1}{D}\right)}{(\rho_1 - \rho_2)}} \right] \cdot 100 \quad (2.241)$$

где V – объем образца, мм³;

V_{solid} – объем твердой фазы, мм³;

V_{pore} – объем пор, мм³;

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, г;

ρ_1, ρ'_1 – плотности окружающего воздуха при измерениях цельного и полого цилиндра, соответственно, г/см³, рассчитанные по формуле (2.46) ;

ρ_2, ρ'_2 – плотности деионизованной воды при измерениях цельного и полого с учетом фактической температуры воды, соответственно, г/см³, рассчитанные по формуле (2.45) ;

D – плотность гири, используемая для калибровки весов, F1 класса точности массой 200 г по ГОСТ OIML R 111-1-2009, составляет от 7,39 до 8,73, г/см³. В расчетах принималась равной 8,0 г/см³.

Коэффициенты чувствительности рассчитывали по формулам:

$$c_{m_1} = -c_{m_2} = \frac{\partial A}{\partial m_1} = -\frac{\partial A}{\partial m_2} = 100 \frac{(\rho_1 - \rho_2)(m'_1 - m'_2)(\rho'_1 - D)}{(m_1 - m_2)^2 (\rho'_1 - \rho'_2)(\rho_1 - D)}, \quad (2.242)$$

$$c_{\rho_1} = \frac{\partial A}{\partial \rho_1} = -100 \frac{(\rho'_1 - D)(m'_1 - m'_2)(\rho_2 - D)}{(m_1 - m_2)(\rho'_1 - \rho'_2)(\rho_1 - D)^2}, \quad (2.243)$$

$$c_{\rho'_1} = \frac{\partial A}{\partial \rho'_1} = 100 \frac{(\rho_1 - \rho_2)(m'_1 - m'_2)(\rho'_2 - D)}{(m_1 - m_2)(\rho'_1 - \rho'_2)^2 (\rho_1 - D)}, \quad (2.244)$$

$$c_{m'_1} = -c_{m'_2} = \frac{\partial A}{\partial m'_1} = -\frac{\partial A}{\partial m'_2} = -100 \frac{(\rho_1 - \rho_2)(\rho'_1 - D)}{(m_1 - m_2)(\rho'_1 - \rho'_2)(\rho_1 - D)}, \quad (2.245)$$

$$c_{\rho_2} = \frac{\partial A}{\partial \rho_2} = 100 \frac{(m'_1 - m'_2)(\rho'_1 - D)}{(m_1 - m_2)(\rho'_1 - \rho'_2)(\rho_1 - D)}, \quad (2.246)$$

$$c_{\rho'_2} = \frac{\partial A}{\partial \rho'_2} = -100 \frac{(\rho_1 - \rho_2)(m'_1 - m'_2)(\rho'_1 - D)}{(m_1 - m_2)(\rho'_1 - \rho'_2)^2 (\rho_1 - D)}, \quad (2.247)$$

$$c_D = \frac{\partial A}{\partial D} = -100 \frac{(\rho_1 - \rho_2)(\rho_1 - \rho'_1)(m'_1 - m'_2)}{(m_1 - m_2)(\rho'_1 - \rho'_2)(\rho_1 - D)^2}. \quad (2.248)$$

Суммарную стандартную неопределенность оценивали по формуле

$$u(A) = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i^2 (u_{Ai}^2 + u_{Bi}^2)}, \quad (2.249)$$

где C_i - коэффициенты чувствительности, которые вычисляли по уравнениям, приведенным выше; u_{Ai} , u_{Bi} - стандартные неопределенности типа А и В для соответствующих величин.

Полученную в работе модель, для высокоточных определений открытой пористости имитаторов на основе нержавеющей металлом гидростатического взвешивания принимали как обоснованную, т.к. она базируется на известном законе Архимеда с введением поправок на выталкивающую силу воздуха.

2.4.2 Экспериментальное исследование метрологических характеристик эталонной установки, реализующей метод гидростатического взвешивания

Экспериментальные исследования метрологических характеристик эталонной установки, реализующей метод гидростатического взвешивания, проводили с применением образцов - имитаторов открытой пористости, представляющих собой цилиндры из нержавеющей стали, диаметром 30 и высотой 30 мм. Проводили измерения массы металлического цилиндра в воздухе на установке для гидростатического взвешивания, собранной в соответствии с рисунком 2.41, не менее 5 раз. Осторожно доставали корзинку из емкости с деионизованной водой, чтобы не допустить разбрызгивания и потерь деионизованной воды, и помещали в термостат при температуре $(20,0 \pm 0,1)$ °С. После стабилизации показаний записывали массу металлического образца в деионизованной воде не менее 5 раз. В процессе проведения измерений массы металлических цилиндров контролировали температуру деионизованной воды в термостате с помощью измерителя температуры прецизионного МИТ 2.05 с выносным термометром сопротивления ПТСВ-2К-1. Проводили измерения внешних условий окружающей среды с помощью термогигрометра электронного «CENTER 313» и государственного эталона единицы давления 1-го разряда в диапазоне значений от 100 до 113300 Па. Далее в цилиндре высверливали отверстие и повторяли процедуры по взвешиванию в воздухе и в деионизованной воде. Типичные бюджеты неопределенности, реализуемые данным методом, представлены в таблицах 2.69-2.71. Расширенная неопределенность измерений открытой пористости эталонов сравнения данным способом составляет $(0,02-0,03)$ %.

Таблица 2.69 – Бюджет неопределенности аттестованного значения эталона сравнения ЭС 251-210-13

Источник	Значение	Стандартная неопределенность, u		Коэффициент чувствительности, c	$c \cdot u$	Вклад
		u_a	u_b			
$m_1, \text{ г}$	168,5727	u_a	0,00004	2,15	0,0001	0%
		u_b	0,00100		0,0022	2%
$m_2, \text{ г}$	147,3113	u_a	0,00025	-2,15	-0,0005	0%
		u_b	0,00100		-0,0022	2%
$P_{\text{вод1}}, \text{ г/см}^3$	0,9982	u_b	0,00002	-94,93	-0,0019	2%
$P_{\text{возд1}}, \text{ г/см}^3$	0,0012	u_b	0,00009	83,10	0,0075	27%
$m_3, \text{ г}$	159,8012	u_a	0,00122	-4,70	-0,0057	16%
		u_b	0,00100		-0,0047	11%
$m_4, \text{ г}$	139,6777	u_a	0,00035	4,70	0,0017	1%
		u_b	0,00100		0,0047	11%
$P_{\text{вод2}}, \text{ г/см}^3$	0,9982	u_b	0,00002	94,93	0,0019	2%
$P_{\text{возд2}}, \text{ г/см}^3$	0,0011	u_b	0,00009	-83,10	-0,0075	27%
$D, \text{ г/см}^3$	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 2.70 – Бюджет неопределенности аттестованного значения эталона сравнения ЭС 251-210-15

Источник	Значение	u		c	$c \cdot u$	Вклад
		u_a	u_b			
$m_1, \text{ г}$	167,5353	u_a	0,00004	3,77	0,0002	0%
		u_b	0,00100		0,0038	8%
$m_2, \text{ г}$	146,4118	u_a	0,00052	-3,77	-0,0020	2%
		u_b	0,00100		-0,0038	8%
$P_{\text{вод1}}, \text{ г/см}^3$	0,9982	u_b	0,00002	-79,80	-0,0016	1%
$P_{\text{возд1}}, \text{ г/см}^3$	0,0012	u_b	0,00009	69,85	0,0063	23%
$m_3, \text{ г}$	133,5431	u_a	0,00035	-4,73	-0,0017	2%
		u_b	0,00100		-0,0047	13%
$m_4, \text{ г}$	116,7373	u_a	0,00057	4,73	0,0027	4%
		u_b	0,00100		0,0047	13%
$P_{\text{вод2}}, \text{ г/см}^3$	0,9982	u_b	0,00002	79,80	0,0016	1%
$P_{\text{возд2}}, \text{ г/см}^3$	0,0011	u_b	0,00009	-69,85	-0,0063	23%
$D, \text{ г/см}^3$	8,0000	u_b	0,42000	0,00003	0,00001	0%
Открытая пористость, %						20,442
Стандартная неопределенность типа А, u_a , %						0,004
Стандартная неопределенность типа В, u_b , %						0,013
Суммарная стандартная неопределенность, u_c , %						0,013
Расширенная неопределенность при $k=2$, $U(k=2)$, %						0,026

Таблица 2.71 – Бюджет неопределенности аттестованного значения эталона сравнения ЭС 251-210-17

Источник	Значение	u		c	c·u	Вклад
		u _a	u _b			
m ₁ , г	167,9800	u _a	0,00005	2,33	0,0001	0%
		u _b	0,00100		0,0023	6%
m ₂ , г	146,8033	u _a	0,00070	-2,33	-0,0016	3%
		u _b	0,00100		-0,0023	6%
P _{вод1} , г/см ³	0,9982	u _b	0,00002	-49,45	-0,0010	1%
P _{возд1} , г/см ³	0,0012	u _b	0,00009	43,28	0,0039	17%
m ₃ , г	82,9168	u _a	0,00034	-4,72	-0,0016	10%
		u _b	0,00100		-0,0047	12%
m ₄ , г	72,4745	u _a	0,00047	4,72	0,0022	16%
		u _b	0,00100		0,0047	12%
P _{вод2} , г/см ³	0,9982	u _b	0,00002	49,44	0,0010	1%
P _{возд2} , г/см ³	0,0011	u _b	0,00009	-43,28	-0,0039	17%
D, г/см ³	8,0000	u _b	0,42000	0,00002	0,00001	0%
Открытая пористость, %						50,703
Стандартная неопределенность типа A, u _a , %						0,003
Стандартная неопределенность типа B, u _b , %						0,009
Суммарная стандартная неопределенность, u _c , %						0,010
Расширенная неопределенность при k=2, U(k=2), %						0,020

Таблица 2.72 – Сводные данные по измерению характеристик открытой пористости цилиндров из нержавеющей стали

Наименование образца	Действительное значение открытой пористости, %	Метрологические характеристики(отн.)						
		u_{A_0} , %	u_{B_0} , %	u_{C_0} , %	$U_0(k=2)$, %	S_0 , %	θ_0 , %	δ_0 , %
Цилиндры из нержавеющей стали (ОПТВ-1)	5,150	0,073	0,283	0,29	0,58	0,073	0,539	0,58
	5,257	0,106	0,290	0,31	0,62	0,106	0,552	0,62
	5,207	0,025	0,281	0,28	0,56	0,025	0,535	0,56
	5,086	0,029	0,286	0,29	0,58	0,029	0,545	0,58
	5,117	0,009	0,285	0,28	0,57	0,009	0,543	0,57
	5,056	0,053	0,289	0,29	0,59	0,053	0,551	0,59
	5,049	0,049	0,289	0,29	0,59	0,049	0,551	0,59
Цилиндры из нержавеющей стали (ОПТВ-2)	9,988	0,046	0,141	0,15	0,30	0,046	0,268	0,30
	10,059	0,050	0,155	0,16	0,33	0,050	0,295	0,33
	10,287	0,009	0,140	0,14	0,28	0,009	0,267	0,28
	10,118	0,021	0,141	0,14	0,29	0,021	0,269	0,29
	10,107	0,013	0,141	0,14	0,28	0,013	0,268	0,28
	10,249	0,033	0,140	0,14	0,29	0,033	0,267	0,29
	10,249	0,022	0,138	0,14	0,28	0,022	0,263	0,28
Цилиндры из нержавеющей стали (ОПТВ-3)	20,297	0,043	0,074	0,09	0,17	0,043	0,140	0,17
	20,360	0,010	0,069	0,07	0,14	0,010	0,132	0,14
	20,574	0,011	0,067	0,07	0,14	0,011	0,128	0,14
	20,350	0,005	0,068	0,07	0,14	0,005	0,130	0,14
	20,475	0,004	0,067	0,07	0,14	0,004	0,128	0,14
	20,456	0,004	0,068	0,07	0,14	0,004	0,130	0,14
	20,364	0,005	0,068	0,07	0,14	0,005	0,129	0,14
Цилиндры из нержавеющей стали (ОПТВ-4)	30,025	0,015	0,046	0,05	0,10	0,015	0,088	0,10
	30,351	0,014	0,050	0,05	0,10	0,014	0,095	0,10
	30,262	0,004	0,046	0,05	0,09	0,004	0,087	0,09
	30,513	0,005	0,044	0,04	0,09	0,005	0,084	0,09
	30,566	0,004	0,044	0,04	0,09	0,004	0,084	0,09
	30,482	0,009	0,046	0,05	0,09	0,009	0,087	0,09
	30,475	0,003	0,044	0,04	0,09	0,003	0,084	0,09
Цилиндры из нержавеющей стали (ОПТВ-5)	50,652	0,002	0,028	0,03	0,06	0,002	0,054	0,06
	49,838	0,004	0,029	0,030	0,06	0,004	0,056	0,06
	49,893	0,003	0,027	0,028	0,06	0,003	0,052	0,06
	50,439	0,003	0,027	0,028	0,06	0,003	0,052	0,06
	50,700	0,008	0,027	0,028	0,06	0,008	0,052	0,06
	50,243	0,003	0,028	0,028	0,06	0,003	0,053	0,06
	50,219	0,002	0,027	0,027	0,05	0,002	0,052	0,05

Графический анализ сводных результатов оценки характеристик неопределенности представлен на рис.2.42. На основе проведенных исследований были определены метрологические характеристики по измерениям открытой пористости эталонной установки на основе метода гидростатического взвешивания, которые представлены в таблице 2.73.

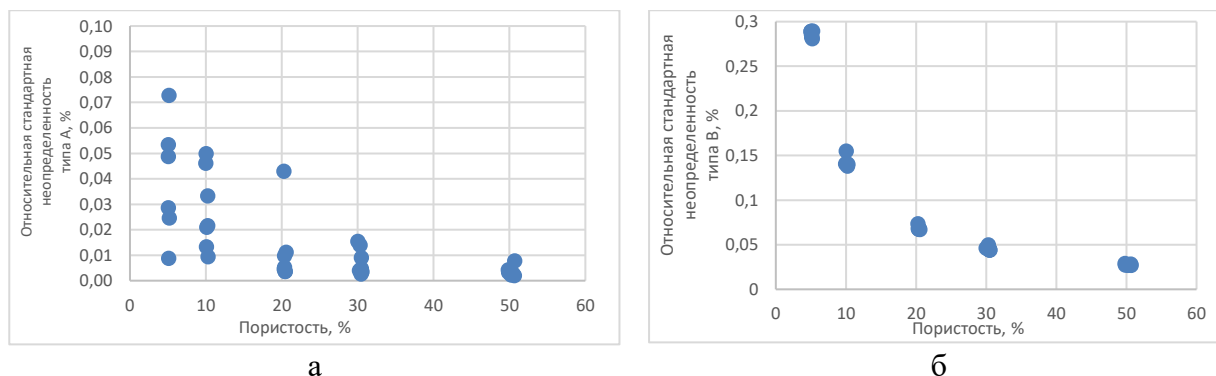


Рисунок 2.42 - Зависимость стандартных неопределенностей типа А (а) и типа В (б) от открытой пористости, соответственно

Таблица 2.73 - Метрологические характеристики эталонной установки, реализующей метод гидростатического взвешивания при воспроизведении открытой пористости при атмосферном давлении

Наименование характеристики	Значение характеристики
Диапазон открытой пористости	от 3 до 50 %
Относительное СКО результата измерений, S_0 , % ($n=5$)	от 0,002 до 0,10
Границы относительной неисключенной систематической погрешности, θ_0 , % ($P=0,95$)	от 0,06 до 0,6
Относительная стандартная неопределённость типа А (для 5 независимых измерений), u_{A0} , %	от 0,002 до 0,10
Относительная стандартная неопределённость типа В, u_{B0} , %	от 0,03 до 0,3

2.5 Исследование метрологических характеристик эталонных установок, реализующих метод гелиевой пикнометрии

Внешний вид ЭУ, реализующей метод гелиевой пикнометрии, используемой для воспроизведения единицы открытой пористости твердых веществ (цилиндры из оксида алюминия), представлен на рис.2.43. Как видно из рис.2.43, основным измерительным блоком являются пикнометр газовый Русномат АТС, который периодически калибруется по объему с помощью эталонов сравнения открытой пористости, которые аттестованы методом гидростатического взвешивания (данные по эталонам сравнения открытой пористости представлены в таблицах 2.69-2.71).



Рисунок 2.43 - Внешний вид ЭУ, реализующей метод гелиевой пикнометрии для воспроизведения открытой пористости при атмосферном давлении

2.5.1 Теоретический анализ источников неопределенности и алгоритм оценки неопределенности измерений открытой пористости методом гелиевой пикнометрии при атмосферных условиях

Метод измерений открытой пористости горных пород с помощью газового пикнометра в атмосферных условиях основан на изменении давления газа в измерительной камере пикнометра в результате расширения этого газа из вспомогательной камеры в измерительную камеру с исследуемым образцом.

В ходе эксперимента автоматически снимались показания датчика давления пикнометра, из которых программное обеспечение пикнометра производило расчет объема твердой фазы исследуемого образца V_{solid} , измерения объема твердой фазы проводили не менее 5 раз. С помощью микрометра цифрового 293-241-30 измеряли длину и диаметр образца и находили его внешний объем V . Измерения диаметра проводили не менее чем в 6 точках по всей длине образца, измерения длины проводили не менее чем в 5 точках в соответствии с рисунком 2.44.

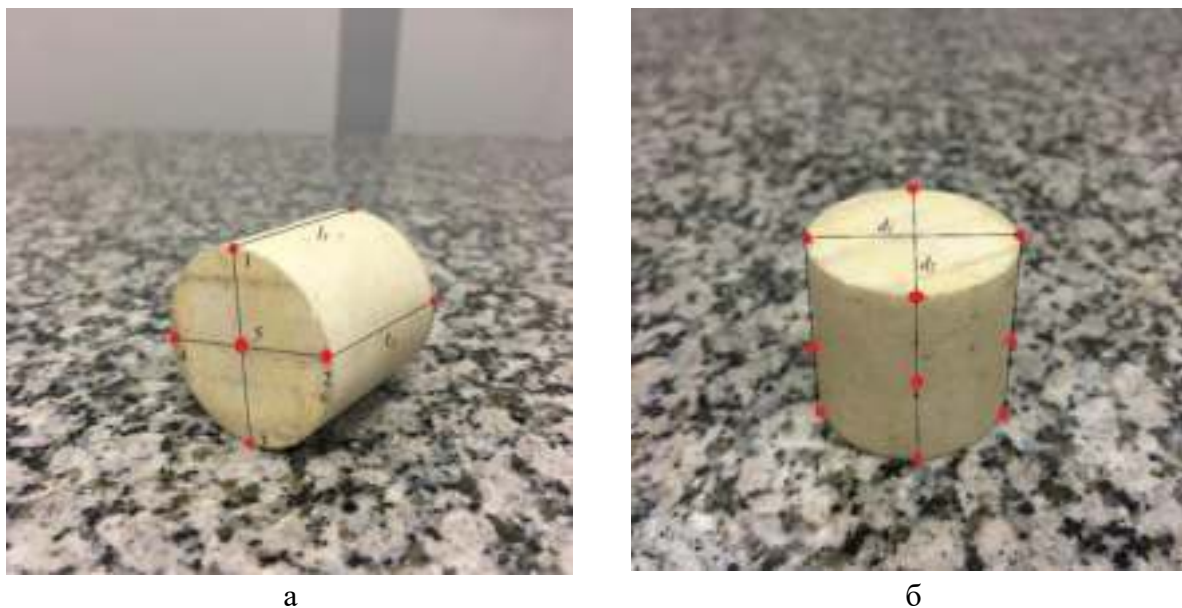


Рисунок 2.44 - Схематическое изображение точек, в которых производили измерение длины (а) и диаметра (б) исследуемого образца

При вычитании из внешнего объема образца V объема его твердой фазы V_{solid} находят объем пор V_{pore} . Открытую пористость A , %, вычисляли путем нахождения отношения объема пор V_{pore} к объему образца V по формуле

$$A = \frac{V_{pore}}{V} \cdot 100 = \frac{V - V_{solid}}{V} \cdot 100 = \frac{\frac{\pi d^2 l}{4} - V_{solid}}{\frac{\pi d^2 l}{4}} \cdot 100, \quad (2.250)$$

где V – объем образца, мм^3 ;

V_{solid} – объем твердой фазы, мм^3 ;

V_{pore} – объем пор, мм^3 ;

d – диаметр образца, мм^3 ;

l – длина образца, мм^3 .

Помимо неопределенности типа В, связанной с калибровкой микрометра, при каждом воспроизведении оценивали стандартную неопределенность типа А по многократным измерениям, которая связана с неидеальностью формы стальных и корундовых цилиндрических образцов. Суммарную стандартную неопределенность оценивали как комбинацию стандартных неопределенностей типа А и типа В.

Коэффициенты чувствительности рассчитывали по формулам:

$$c_d = \frac{\partial A}{\partial d} = \frac{200}{d} + \frac{2(400 \cdot V_{solid} - 100\pi d^2 l)}{\pi d^3 l} \quad (2.251)$$

$$c_l = \frac{\partial A}{\partial l} = \frac{100}{l} + \frac{400 \cdot V_{solid} - 100\pi d^2 l}{\pi d^2 l^2} \quad (2.252)$$

$$c_{V_{solid}} = \frac{\partial A}{\partial V_{solid}} = -\frac{400}{\pi d^2 l} \quad (2.253)$$

Суммарную стандартную неопределенность оценивали по формуле

$$u(A) = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i^2 (u_{Ai}^2 + u_{Bi}^2)}, \quad (2.254)$$

где c_i - коэффициенты чувствительности, которые вычисляются по уравнениям, представленным выше.

u_{Ai} , u_{Bi} - стандартные неопределенности типа А и В для соответствующих величин. Стандартную неопределенность типа В для объема твердой фазы оценивали с применением комплекта эталонов сравнения открытой пористости, МХ которых представлены в таблицах 2.69-2.71, охарактеризованные методом гидростатического взвешивания.

Полученную в работе модель, для высокоточных определений открытой пористости цилиндрических образцов методом гелиевой пикнометрии принимали как обоснованную, т.к. она базируется на непосредственной реализации определения открытой пористости при температуре 20 °С.

2.5.2 Экспериментальное исследование метрологических характеристик эталонной установки, реализующей метод гелиевой пикнометрии при атмосферных условиях

Экспериментальные исследования метрологических характеристик проводили с применением эталонов сравнения - имитаторов горных пород, представляющих собой керамические цилиндры из оксида алюминия диаметром 30 и высотой 30 мм. Ниже приведены характерные бюджеты неопределенности измерения открытой пористости при атмосферных условиях в таблицах 2.74-2.75. Как видно из представленных бюджетов неопределенности, основной вклад вносится за счет результатов измерений геометрических параметров, а именно, ввиду неидеальности цилиндрической формы, что выражается в больших значениях стандартной неопределенности типа А линейных размеров. В случае измерения на эталонной установке, которая реализует метод гелиевой пикнометрии при атмосферных условиях, влияющие факторы убывают в ряду: диаметр образца > длина образца > объем твердой фазы.

Таблица 2.74 - Бюджет неопределенности аттестованного значения открытой пористости, полученного при атмосферном давлении для эталона сравнения ЭС 251-210-06

Источник	Значение	u		c	c·u	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 А, u _a , %						0,13
Стандартная неопределенность типа В, u _b , %						0,02
Суммарная стандартная неопределенность, u _c , %						0,13
Расширенная неопределенность при k=2, U(k=2), %						0,25

Таблица 2.75 - Бюджет неопределенности аттестованного значения открытой пористости, полученного при атмосферном давлении для эталона сравнения ЭС 251-210-10

Источник	Значение	u		c	c·u	Вклад
		u _a	u _b			
Объем твердой фазы (см ³)	12,7452	u _a	0,0001	-5,0083	-0,0006	0%
		u _b	0,0029		-0,0145	3%
Диаметр (мм)	29,877	u _a	0,018	4,273	0,0754	77%
		u _b	0,001		0,0043	0%
Длина (мм)	28,480	u _a	0,017	2,241	0,0378	19%
		u _b	0,001		0,0022	0%
Открытая пористость, %						36,17
Стандартная неопределенность типа А, u _a , %						0,08
Стандартная неопределенность типа В, u _b , %						0,02
Суммарная стандартная неопределенность, u _c , %						0,09
Расширенная неопределенность при k=2, U(k=2), %						0,17

Расширенная неопределенность открытой пористости при атмосферных условиях для керамических образцов на основе оксида алюминия составляет (0,15-0,30) %. Сводные данные по измерениям открытой пористости при атмосферных условиях представлены в таблице 2.76.

Таблица 2.76 - Сводные данные по измерению характеристик открытой пористости при атмосферных условиях для керамических образцов на основе оксида алюминия

Наименование образца	Действительное значение открытой пористости, %	Метрологические характеристики						
		u _{A0} , %	u _{B0} , %	u _{c0} , %	U ₀ (k=2), %	S ₀ , %	θ ₀ , %	δ ₀ , %
ОПГП-5, 1	4,81	1,46	0,83	1,66	3,33	1,46	1,58	3,35
ОПГП-5, 2	3,74	1,01	1,07	1,47	2,94	1,01	2,04	2,94
ОПГП-15, 1	16,53	1,03	0,24	1,03	2,06	1,03	0,46	2,11
ОПГП-15, 2	19,29	0,48	0,08	0,49	0,98	0,48	0,16	0,98
ОПГП-30, 1	29,64	0,37	0,13	0,37	0,78	0,37	0,26	0,79
ОПГП-30, 2	28,25	0,47	0,14	0,50	0,99	0,47	0,27	0,99
ОПГП-30, 3	28,33	0,40	0,14	0,42	0,85	0,40	0,27	0,85
ОПГП-30, 4	30,71	0,07	0,02	0,07	0,14	0,07	0,04	0,14
ОПГП-30, 5	22,58	0,25	0,07	0,26	0,52	0,25	0,14	0,52
ОПГП-45, 1	43,36	0,23	0,09	0,25	0,48	0,23	0,18	0,50
ОПГП-45, 2	42,61	0,24	0,09	0,26	0,52	0,24	0,18	0,52

Графический анализ сводных результатов оценки характеристик неопределенности представлен на рис.2.45. На основе проведенных исследований были определены метрологические характеристики по измерениям открытой пористости эталонной установки на основе метода гелиевой пикнометрии при атмосферном давлении, которые представлены в таблице 2.77.

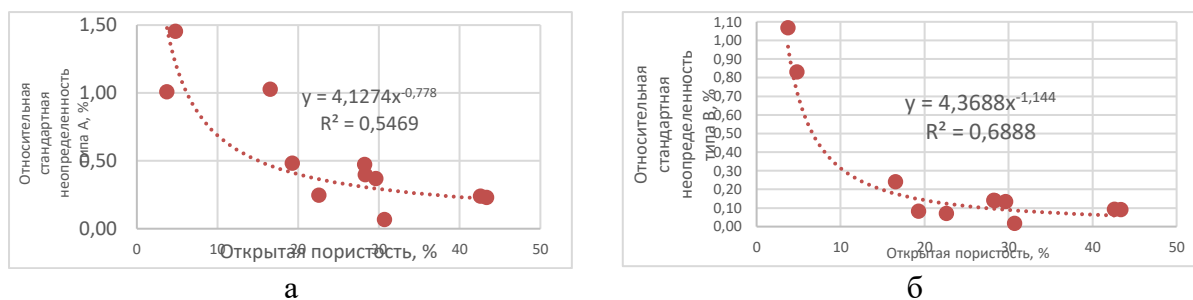


Рисунок 2.45 - Зависимость стандартных неопределенностей типа А (а) и типа В (б) от открытой пористости при ее измерении методом гелиевой пикнометрии при атмосферном давлении, соответственно

Таблица 2.77 - Метрологические характеристики эталонной установки, реализующей метод гелиевой пикнометрии при воспроизведении открытой пористости при атмосферном давлении

Наименование характеристики	Значение характеристики
Диапазон открытой пористости, %	от 3 до 50
Относительное СКО результата измерений, S_0 , % ($n=5$)	от 0,07 до 1,5
Границы относительной неисключённой систематической погрешности, θ_0 , % ($P=0,95$)	от 0,04 до 2,1
Относительная стандартная неопределённость типа А (для 5 независимых измерений), u_{A0} , %	от 0,07 до 1,5
Относительная стандартная неопределённость типа В, u_{B0} , %	от 0,02 до 1,1

2.6 Исследование метрологических характеристик эталонной установки, реализующей метод гелиевой пикнометрии в пластовых условиях

Внешний вид ЭУ, реализующей метод гелиевой пикнометрии, используемой для воспроизведения единиц коэффициента газопроницаемости и открытой пористости твердых веществ в пластовых условиях при давлении (2-3) МПа твердых веществ (керамические цилиндры из оксида алюминия) представлен на рис.2.46.



Рисунок 2.46 - Внешний вид ЭУ, реализующей метод стационарной фильтрации и гелиевой пикнометрии для воспроизведения коэффициента газопроницаемости и открытой пористости твердых веществ в пластовых условиях при давлении (2-3) МПа

На рис.2.46 представлен внешний вид ЭУ. Для реализации метода гелиевой пикнометрии в данной установке используется массивный кернодержатель, расположенный в центре фотографии. Данная установка была существенно модернизирована по сравнению с серийно выпускаемыми средствами измерений ввиду низкой стабильности датчиков давления, плохой герметичности системы и ее нестабильности во встроенном объеме ввиду наличия пластиковых соединительных трубок. Модернизация установки была направлена на монтаж более высокоточного датчика давления, замену всех соединительных трубок на металлические, оптимизацию встроенного объема, а также разработку алгоритмов по расчету открытой пористости и связанной с ней неопределенности для создания специализированного программного обеспечения.

2.6.1 Теоретический анализ источников неопределенности и алгоритм оценки неопределенности измерений открытой пористости методом гелиевой пикнометрии в пластовых условиях

Метод измерений открытой пористости горных пород с помощью анализатора пористости и газопроницаемости горных пород MG2P500 **в пластовых условиях** аналогичен реализации данного метода в пикнометре газовом Руспоматус АТС и основан на измерении изменения давления газа в кернодержателе в результате расширения этого газа из вспомогательной камеры в кернодержатель с исследуемым образцом, который обжат боковым давлением, создаваемым маслом в диапазоне (2-3) МПа.

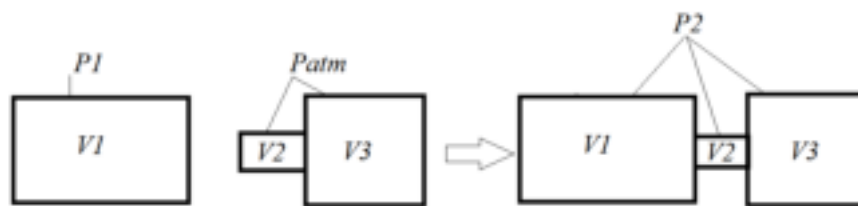


Рисунок 2.47 – Графическая схема работы эталонной установки, реализующей метод гелиевой пикнометрии в пластовых условиях

Для проведения измерений необходима предварительная калибровка объемов V_1 и V_2 , которые схематично представлены на рисунке 2.47. Для этого использовали несколько эталонов сравнения, охарактеризованных методом гидростатического взвешивания (один, имеющий нулевую пористость, т.е. цельный цилиндр, и другой, имеющий максимальную пористость $\sim 50\%$). Опыт проводили в несколько этапов, как при измерении объемов для калибровки, так и в случае проведения измерений исследуемого образца, и заключался он в следующем. При измерении первого эталона сравнения многократно фиксировали первоначально атмосферное давление (P_{at}), равное примерно 1 атм. Затем в объеме 1 создавали абсолютное давление (P_1), равное примерно 2 атм, путем напуска чистого гелия, которое многократно фиксировали одновременно с начальной температурой (T_1). Далее открывали кран, все объемы соединялись, и после установления равновесия в системе, давление (P_2) также многократно фиксировали совместно с установившемся значением температуры (T_2). Так как число молей газа является постоянным в системе, то на основе массового баланса можно записать следующее уравнение для данного процесса:

$$\frac{P_1 V_1 + P_{at} V_2}{T_1} = \frac{P_2 (V_1 + V_2 + V_{3o})}{T_2}, \quad (2.255)$$

где V_1 - встроенный эталонный объем 1, мм³;

V_2 - объем 2, который состоит из соединительных трубок, мм³;

P_1 - абсолютное давление, создаваемое в эталонном встроенном объеме 1 при измерении первого эталона сравнения, Па;

P_2 - абсолютное давление после установления равновесия при измерении первого эталона сравнения, Па;

P_{at} - атмосферное давление при измерении первого стандартного образца ГСО 10583-2015, Па;

V_{3o} - объем пор первого эталона сравнения, мм³.

Аналогичные измерения проводили для второго эталона сравнения, а далее для исследуемого образца. Можно составить несколько уравнений для этих случаев:

$$\frac{P_3 V_1 + P_{a2} (V_2 + V_{3st})}{T_3} = \frac{P_4 (V_1 + V_2 + V_{3st})}{T_4}, \quad (2.256)$$

где P_3 - абсолютное давление, создаваемое в эталонном встроенном объеме 1 при измерении второго эталона сравнения, Па;

P_4 - абсолютное давление после установления равновесия при измерении второго эталона сравнения, Па;

P_{a2} - атмосферное давление при измерении второго эталона сравнения, Па;

V_{3st} - объем пор второго эталона сравнения, см³.

$$\frac{P_5 V_1 + P_{a3} (V_2 + V_{pore})}{T_5} = \frac{P_6 (V_1 + V_2 + V_{pore})}{T_6}, \quad (2.257)$$

где 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;

V_{pore} - объем пор исследуемого образца, мм³.

Совместное решение системы уравнений (2.259)-(2.261) позволяет получить формулы для вычислений встроенных объемов V_1 и V_2 :

$$V_1 = \frac{(T_3 P_4 - T_4 P_{a2})(V_{3st} T_1 P_2 - V_{3o} T_1 P_2 - V_{3st} T_2 P_{a1})}{(P_3 T_4 - P_4 T_3)(P_2 T_1 - P_{a1} T_2) - (P_1 T_2 - P_2 T_1)(P_4 T_3 - P_{a2} T_4)}, \quad (2.258)$$

$$V_2 = \frac{V_{3o} P_2 T_1 (P_4 T_3 - P_3 T_4) - (P_4 T_3 - P_{a2} T_4)(V_{3st} T_1 P_2 - V_{3st} T_2 P_{a1})}{(P_3 T_4 - P_4 T_3)(P_2 T_1 - P_{a1} T_2) - (P_1 T_2 - P_2 T_1)(P_4 T_3 - P_{a2} T_4)}. \quad (2.259)$$

Так как проводились многократные измерения одними и теми же датчиками температуры и давления, а также ввиду взаимосвязи параметров через уравнения идеального газа, ожидается существенная корреляция между входными величинами. Экспериментальными данными подтверждена существенная корреляция между входными величинами (см. следующий раздел 2.6.2). В связи с этим выполняли расчет стандартных неопределенностей типа А и типа В с учетом корреляции входных величин по уравнениям:

$$u_A = \sqrt{\sum_{i=1}^n c^2(x_i) \cdot u_A^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n c(x_i) \cdot c(x_j) \cdot u_A(x_i) \cdot u_A(x_j) \cdot r(x_i, x_j)}, \quad (2.260)$$

$$u_B = \sqrt{\sum_{i=1}^n c^2(x_i) \cdot u_B^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n c(x_i) \cdot c(x_j) \cdot u_B(x_i) \cdot u_B(x_j) \cdot r(x_i, x_j)}, \quad (2.261)$$

где $r(x, y)$ - коэффициент корреляции Пирсона между величинами x_i, x_j , который рассчитывали по уравнению:

$$r(x_i, x_j) = \frac{\sum_{k=1}^T ((x_{i,k} - \bar{x}_i)(x_{j,k} - \bar{x}_j))}{\sqrt{\sum_{k=1}^T (x_{i,k} - \bar{x}_i)^2 \cdot \sum_{k=1}^T (x_{j,k} - \bar{x}_j)^2}}, \quad (2.262)$$

где T - число измерений каждой из входных величин;

$u_A(x_i), u_A(x_j)$ - 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, которые для каждой входной величины рассчитывали по формулам, как частные производные в программном обеспечении PTC MathCAD Prime 4.0 и не приведены ввиду их громоздкости.

Когда встроенные объемы и их стандартные неопределенности известны, проводили вычисление объема пор и пористости исследуемого образца в соответствии с уравнениями:

$$V_{pore} = \frac{T_6 P_5 V_1 - T_6 P_{a3} V_1}{T_5 P_6 - T_6 P_{a3}} - V_1 - V_2 \quad (2.263)$$

$$A = \frac{V_{pore}}{V} \cdot 100 = \frac{\left(\frac{T_6 P_5 V_1 - T_6 P_{a3} V_1}{T_5 P_6 - T_6 P_{a3}} - V_1 - V_2 \right)}{\pi d^2 l} \cdot 100 \quad (2.264)$$

Коэффициенты чувствительности рассчитывали по уравнениям:

$$c_{V1} = \frac{\partial A}{\partial V_1} = - \frac{100(T_5 P_6 - T_6 P_5)}{\pi d^2 l (T_5 P_6 - T_6 P_{a3})} \quad (2.265)$$

$$c_{V2} = \frac{\partial A}{\partial V_2} = - \frac{100}{\pi d^2 l} \quad (2.266)$$

$$c_{T6} = \frac{\partial A}{\partial T_6} = \frac{100 T_5 P_6 V_1 (P_5 - P_{a3})}{\pi d^2 l (T_5 P_6 - T_6 P_{a3})^2} \quad (2.267)$$

$$c_{T5} = \frac{\partial A}{\partial T_5} = - \frac{P_6 (100 T_6 V_1 P_5 - 100 T_6 V_1 P_{a3})}{\pi d^2 l (T_5 P_6 - T_6 P_{a3})^2} \quad (2.268)$$

$$c_{P6} = \frac{\partial A}{\partial P_6} = - \frac{T_5 (100 T_6 V_1 P_5 - 100 T_6 V_1 P_{a3})}{\pi d^2 l (T_5 P_6 - T_6 P_{a3})^2} \quad (2.269)$$

$$c_{P5} = \frac{\partial A}{\partial P_5} = \frac{100 T_6 V_1}{\pi d^2 l (T_5 P_6 - T_6 P_{a3})} \quad (2.270)$$

$$c_{Pa3} = \frac{\partial A}{\partial P_{a3}} = \frac{100 T_6^2 P_5 V_1 - 100 T_5 T_6 P_6 V_1}{\pi d^2 l (T_5 P_6 - T_6 P_{a3})^2} \quad (2.271)$$

$$c_d = \frac{\partial A}{\partial d} = - \frac{\left(\frac{T_6 P_5 V_1 - T_6 P_{a3} V_1}{T_5 P_6 - T_6 P_{a3}} - V_1 - V_2 \right)}{\pi d^3 l} \cdot 200, \quad (2.272)$$

$$c_l = \frac{\partial A}{\partial l} = - \frac{\left(\frac{T_6 P_5 V_1 - T_6 P_{a3} V_1}{T_5 P_6 - T_6 P_{a3}} - V_1 - V_2 \right)}{\pi d^2 l^2} \cdot 100. \quad (2.273)$$

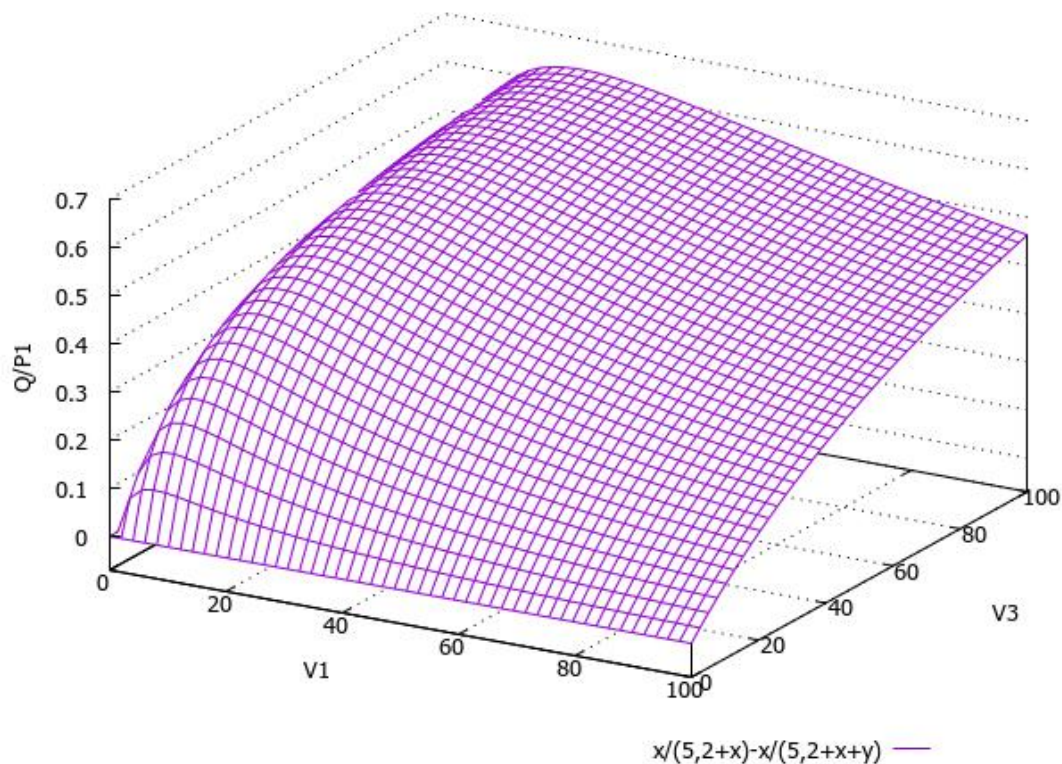


Рисунок 2.48 - Зависимость чувствительности эталонной установки от встроенного (V_1) и измеряемого объемов (V_2)

В процессе модернизации было разработано техническое задание, которое включало замену встроенного датчик давления на высокоточный датчик давления на 10 атм, производства фирмы Keller, а также оптимизацию объемов встроенного и паразитного для уменьшения неопределенности путем увеличения чувствительности регистрации изменений объема по результатам измерений давления. Предварительными оценки объема соединительных трубок был оценен паразитный объем $V_2=5,2 \text{ см}^3$, который был максимально уменьшен, т.к. при устремлении данного объема к нулю точность измерений увеличивается. Очевидно, что при одинаковой точности измерений давления, чувствительность системы при регистрации объема будет выше, если диапазон изменений давления максимальный. Учтем, что открытая пористость может лежать в диапазоне от 0 до 50 %. При этом диаметр образцов составляет $d=30 \text{ мм}$, а максимальная длина составляет $l=70 \text{ мм}$. При данных габаритных

размерах объем образца $\frac{\pi d^2 l}{4}$ составляет $49,5 \text{ см}^3$, а максимальный объем, в который будет происходить расширение газа с учетом максимальной пористости $\Pi=50 \%$ составит

$V_3 = \frac{\pi d^2 l \Pi}{400} = 24,7 \text{ см}^3$. Исходя из принципа работы эталонной установки очевидно, что при

создании в объеме V_1 в избыточного давления, а затем открытия соединяющего крана газ будет распределяться между паразитным объемом и объемом пор в образце. Найдем разность давлений, для случая, когда газ расширяется вначале в камеру с образцом с пористостью равной нулю, а затем в камеру с образцом с максимальной пористостью. Тогда в случае открытия крана при измерении образца с нулевой пористостью избыточное давление

равняется $P_2^{изб(0)} = P_1^{изб} \frac{V_1}{V_1 + V_2} = P_1^{изб} \frac{V_1}{V_1 + 5,2}$, а в случае открытия крана при измерении образца с максимальной пористостью (50 %) избыточное давление равняется $P_2^{изб(50)} = P_1^{изб} \frac{V_1}{V_1 + V_2 + V_3} = P_1^{изб} \frac{V_1}{V_1 + 5,2 + V_3}$. В этом случае, при одном и том же начальном избыточном давлении, равном 1 атм, чувствительность эталонной установки может быть представлена как

$$\frac{Q}{P_1^{изб}} = \frac{P_2^{изб(0)} - P_2^{изб(50)}}{P_1^{изб}} = P_1^{изб} \left(\frac{V_1}{V_1 + 5,2} - \frac{V_1}{V_1 + 5,2 + V_3} \right). \quad (2.274)$$

Зависимость чувствительности эталонной установки от встроенного и измеряемого объемов представлена на рис.2.48, из которой видно, что имеется экстремум функции в зависимости от измеряемого и встроенного объема. 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 вмонтирован в эталонную установку для увеличения точности измерений.

2.6.2 Экспериментальное исследование метрологических характеристик эталонной установки, реализующей метод гелиевой пикнометрии при пластовых условиях

Метрологические характеристики встроенных в ЭУ датчиков давления и температуры исследованы (таблицы 2.86, 2.87) и представлены в таблице 2.85. Первоначально проводили калибровку внутренних объемов эталонной установки с применением эталонов сравнения в виде цилиндров из нержавеющей стали, которые охарактеризованы методом гидростатического взвешивания. При проведении экспериментальных исследований габаритные размеры (диаметр и длина) образца измеряли аналогично тому, как описано для предыдущей эталонной установки. Все остальные операции проводили в полуавтоматическом режиме в следующей последовательности: образец помещали в кернодержатель, в котором создавали обжимное давление ~3 МПа, в результате чего резиновая манжета плотно прижималась к образцу. После этого открывали краны: V1, V3, V4, V6. Краны V7 и V9 переводили в положение, указанное на рисунке 2.49. Все остальные краны находились в закрытом положении. С помощью регулятора расхода в системе создавали давление P₁, примерно равное 2 атм. После стабилизации давления в системе кран V6 закрывали. В результате объём V₁, заключенный между краном V6 и краном V9 находился под давлением P₁, которое фиксировали в ПО анализатора. В оставшейся части системы (объём соединительных трубок V₂ и объём пор V₃) сохранялось атмосферное давление. Затем с помощью крана V9 соединяли внутренний объём анализатора и кернодержатель с исследуемым образцом. После стабилизации давления в ПО, фиксировали значение давления P₂.



Рисунок 2.49 – Внешний вид кранов для управления анализатором при измерении открытой пористости на ЭУ

В таблице 2.78 представлена матрица коэффициентов корреляций входных величин, из которых видно, что часть значений является отрицательными, а также имеются значимые коэффициенты корреляций. Ниже приведены характерные бюджеты неопределенности при калибровке внутренних объемов ЭУ (таблица 2.79), из которой видно, что суммарная стандартная неопределенность без учета корреляций превышает в 20-40 раз суммарную стандартную неопределенность, вычисленную с учетом корреляций.

После калибровки проводили измерения коллекции эталонов сравнения для валидации процедуры калибровки (таблица 2.80), анализ результатов показал, что оценки расширенной неопределенности с учетом корреляций адекватно описывают наблюдаемые отклонения результатов открытой пористости на ЭУ в пластовых условиях от результатов ЭУ на основе гидростатического взвешивания. При этом результаты расширенной неопределенности без учета корреляций между входными величинами приводят к тому, что оценки расширенной неопределенности превышают фактические отклонения более чем на несколько порядков. В связи с этим очевидно, что учет корреляций входных величин является необходимым в данном случае, т.к. оценки расширенной неопределенности с учетом корреляций являются сопоставимыми с наблюдаемыми расхождениями. Также в таблице 2.80 приведены результаты измерений открытой пористости для данных эталонов сравнения на эталонной установке, реализующей метод гелиевой пикнометрии при атмосферных условиях, которые показывают хорошую сходимость с эталонной установкой, реализующей метод гелиевой пикнометрии в пластовых условиях, и, следовательно, для стальных образцов не наблюдается эффекта сжимаемости при боковом обжиге до 3 МПа. Бюджеты измерений открытой пористости в пластовых условиях для эталонов сравнения на основе керамических образцов из оксида алюминия представлены в таблицах 2.74-2.75. Как видно из представленных бюджетов неопределенности, основной вклад вносится за счет результатов измерений геометрических параметров, а именно, из-за неидеальности цилиндрической формы, что выражается в больших значениях стандартной неопределенности типа А линейных размеров. В случае измерения на эталонной установке, которая реализует метод гелиевой пикнометрии в пластовых условиях, основные влияющие факторы убывают в ряду:

диаметр образца > начальное избыточное давление > давление в состоянии равновесия (порядок может меняться в зависимости от точки диапазона и неидеальности цилиндрической формы образца).

В таблице 2.83 представлены сводные результаты исследований метрологических характеристик двух эталонных установок, реализующих метод гелиевой пикнометрии в различных условиях, которые показывают, что при значениях открытой пористости до 25 % между результатами наблюдается хорошее согласие с учетом величин расширенной неопределенности. При открытой пористости свыше 25 % результаты открытой пористости, полученные в пластовых условиях, ниже, чем результаты измерений открытой пористости, полученные методом гелиевой пикнометрии при атмосферных условиях. Высокоточными измерениями показано, что эффект сжимаемости внутренних пор наблюдается даже для таких эталонов сравнения на основе керамических образцов из оксида алюминия. Для реальных образцов из керна такой эффект будет еще более существенным и должен учитываться на практике. Следовательно, для реализации метрологического обеспечения анализаторов пористости на основе керамических образцов из оксида алюминия необходимы различные коллекции стандартных образцов для приборов, работающих при атмосферном давлении и пластовых условиях.

По результатам проведенных исследований были определены метрологические характеристики эталонной установки, реализующей метод гелиевой пикнометрии в пластовых условиях, которые оказались не хуже, чем для эталонной установки, реализующей метод гелиевой пикнометрии при атмосферных условиях, и приняты одинаковыми для данных установок.

Таблица 2.78 – Матрица коэффициентов корреляции при калибровке внутренних объемов эталонной установки, реализующей метод гелиевой пикнометрии в пластовых условиях

Коэффициенты корреляций входных величин												
	p1	p2	p3	p4	pa1	pa2	T1	T2	T3	T4	v30	v3st
p1	1,0000	0,9999	-0,0456	-0,0330	0,0148	0,0148	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
p2	0,9999	1,0000	-0,0491	-0,0365	0,0131	0,0131	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
p3	-0,0456	-0,0491	1,0000	0,9994	0,1289	0,1289	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
p4	-0,0330	-0,0365	0,9994	1,0000	0,1162	0,1162	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
pa1	0,0148	0,0131	0,1289	0,1162	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
pa2	0,0148	0,0131	0,1289	0,1162	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
T1	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
T2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
T3	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000
T4	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000
v30	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,5000
v3st	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,5000	1,0000

Таблица 2.79 – Типичный бюджет неопределенности калибровки внутренних объемов эталонной установки, реализующей метод гелиевой пикнометрии в пластовых условиях

Величина			x	u(x)	Тип	V1		V2	
Наименование	Обозначение	Единица				c(x)	$c^2u^2 + 2 \cdot \sum r_{ij} \cdot c_i c_j \cdot u_i u_j$	c(x)	$c^2u^2 + 2 \cdot \sum r_{ij} \cdot c_i c_j \cdot u_i u_j$
Давление в камере 1	p1	10 ⁵ ·Па	2.0089	0.0001	B	18.27	-3.7E-07	16.44	-2.8E-07
			2.0089	0.0002	A	18.27	-2.1E-06	16.44	-1.7E-06
Давление в камерах 1 и 2 с vst1	p2	10 ⁵ ·Па	1.4324	0.0001	B	-25.62	5.2E-07	-23.06	4.0E-07
			1.4324	0.0002	A	-25.62	2.5E-06	-23.06	2.0E-06
Давление в камере 1	p3	10 ⁵ ·Па	1.9993	0.0001	B	-24.87	-1.3E-06	-10.01	-2.3E-07
			1.9993	0.0002	A	-24.87	-6.7E-06	-10.01	-1.1E-06
Давление в камерах 1 и 2 с vst2	p4	10 ⁵ ·Па	1.0524	0.0001	B	47.25	2.5E-06	19.02	4.3E-07
			1.0524	0.0001	A	47.25	8.8E-06	19.02	1.5E-06
Атмосферное давление при p1 p2	pa1	10 ⁵ ·Па	0.0000	0.0001	B	7.35	-2.4E-07	6.62	-2.5E-08
			0.0000	0.0000	A	7.35	0.0E+00	6.62	0.0E+00
Атмосферное давление при p3 p4	pa2	10 ⁵ ·Па	0.0000	0.0001	B	-22.38	7.2E-07	-9.01	3.4E-08
			0.0000	0.0000	A	-22.38	0.0E+00	-9.01	0.0E+00
Температура в системе при p1	T1	К	299.55	0.05	B	-0.12	9.8E-19	-0.11	2.1E-19
			299.55	1.7E-15	A	-0.12	8.8E-32	-0.11	1.3E-32
Температура в системе при p2	T2	К	299.55	0.05	B	0.12	-9.8E-19	0.11	-2.1E-19
			299.55	1.7E-15	A	0.12	-8.8E-32	0.11	-1.3E-32
Температура в системе при p3	T3	К	299.55	0.05	B	0.05	-4.0E-19	0.07	-1.3E-19
			299.55	1.7E-15	A	0.05	-3.6E-32	0.07	-7.8E-33
Температура в системе при p4	T4	К	299.55	0.05	B	-0.05	4.0E-19	-0.07	1.3E-19
			299.55	1.7E-15	A	-0.05	3.6E-32	-0.07	7.8E-33
Объем пор стандартного образца 1	vst1	см ³	0	0.0011	B	-2.01	0.0E+00	-1.81	2.0E-06
Объем пор стандартного образца 2	vst2	см ³	6.4733	0.0021	B	2.01	1.4E-05	0.81	1.3E-06
Результаты оценок объемов и суммарной стандартной неопределенности									
						Суммарная стандартная неопределенность с учетом корреляций		Суммарная стандартная неопределенность без учета корреляций	
Объем камеры 1	V1	см ³	13.016			0.004		0,19	
Объем камеры 2	V2	см ³	5.2390			0.0021		0,079	

Таблица 2.80 – Сводные результаты измерений открытой пористости, полученные на эталонах сравнения из нержавеющей стали с помощью эталонных установок, реализующих методы: гидростатического взвешивания, гелиевой пикнометрии при атмосферных условиях и в пластовых условиях

№	Открытая пористость методом гидростатического взвешивания, %	U, %	Длина, мм	Диаметр, мм	Результат измерения открытой пористости ¹ , %	Расширенная неопределенность с учетом корреляций ¹ , U(k=2), %	Разность результатов ЭУ ¹ и гидростатического взвешивания, d, %	Расширенная неопределенность без учета корреляций ¹ , U(k=2), %	Расширенная неопределенность для разности ЭУ ¹ и гидростатического взвешивания, Ud, %	Результат измерения открытой пористости ² , %	Расширенная неопределенность ² , U(k=2), %	Разность результатов ЭУ ² и гидростатического взвешивания, d, %	Расширенная неопределенность для разности ЭУ ² и гидростатического взвешивания, Ud, %
Цельный цилиндр	0	0,030	29,98	30,03	-0,01	0,04	-0,01	0,83	0,05	0,01	0,04	0,01	0,05
ЭС 251-210-14	5,26	0,030	30,05	30,05	5,26	0,05	0,00	0,87	0,06	5,31	0,05	0,05	0,06
ЭС 251-210-15	10,06	0,030	29,82	30,12	10,02	0,04	-0,04	0,91	0,05	10,05	0,05	-0,01	0,06
ЭС 251-210-16	20,36	0,030	30,02	29,97	20,39	0,05	0,03	1,01	0,06	20,38	0,05	0,02	0,06
ЭС 251-210-17	30,35	0,030	30,07	30,02	30,36	0,06	0,01	1,15	0,07	30,40	0,05	0,05	0,06
ЭС 251-210-18	50,65	0,030	29,98	30,04	50,63	0,11	-0,02	1,36	0,11	50,68	0,05	0,03	0,06
Примечания: 1 - результаты, полученные ЭУ, реализующей метод гелиевой в пластовых условиях (давление обжима ~3,0 МПа) 2 – результаты, полученные ЭУ, реализующей метод гелиевой при атмосферном давлении;													

Таблица 2.81 - Бюджет неопределенности аттестованного значения открытой пористости, полученного в пластовых условиях для эталона сравнения ЭС 251-210-06

Величина			x	u(x)	Тип	c(x)	$c_i^2 u_i^2 + 2 \cdot \sum_{ij} c_i c_j \cdot u_i u_j$	Вклад, %
Наименование	Обозначение	Единица						
Давление в камере 1	p5	10 ⁵ ·Па	1.010	0.0001	B	106.19	-1.4E-04	3.0%
			1.010	0.0008	A		-9.4E-04	20.4%
Давление в камерах 1 и 2 с образцом	p6	10 ⁵ ·Па	0.613	0.0001	B	-174.95	2.8E-04	6.1%
			0.758	0.0005	A		2.1E-03	46.4%
Атмосферное давление при p5 p6	pa3	10 ⁵ ·Па	0.000	0.0001	B	68.77	0.0E+00	0.0%
			0.000	0.0000	A		0.0E+00	0.0%
Температура в системе при p5	T5	К	296.136	0.0250	B	-0.36	1.5E-04	3.3%
			296.136	0.0143	A		1.4E-04	3.0%
Температура в системе при p6	T6	К	296.150	0.0250	B	0.36	0.0E+00	0.0%
			296.150	0.0000	A		0.0E+00	0.0%
Объем камеры 1	v1	см ³	13.016	0.0042	B	3.24	1.9E-04	4.1%
Объем камеры 2	v2	см ³	5.2390	0.0021	B	-5.00	1.1E-04	2.3%
Диаметр образца	d	см	2.9358	0.0001	B	-10.87	1.2E-06	0.0%
Диаметр образца	d	см	2.9358	0.0021	A	-10.87	5.2E-04	11.3%
Длина образца	h	см	2.953	0.0015	B	-1.08	2.6E-06	0.1%
Длина образца	h	см	2.953	0.0001	A	-1.08	1.2E-08	0.0%
Объем пор в образце vз, см ³								3,190
Открытая пористость образца А, %								15,96
Стандартная неопределенность типа А, %								0,05
Стандартная неопределенность типа В, %								0,03
Суммарная стандартная неопределенность, %								0,06
Расширенная неопределенность (k=2; p=0.95), %								0,12

Таблица 2.82 - Бюджет неопределенности аттестованного значения открытой пористости, полученного в пластовых условиях для эталона сравнения ЭС 251-210-10

Величина			x	u(x)	Тип	c(x)	$c_i^2 u_i^2 + 2 \cdot \sum_{ij} c_i c_j \cdot u_i u_j$	Вклад, %
Наименование	Обозначение	Единица						
Давление в камере 1	p5	10 ⁵ ·Па	1.065	0.0001	B	119.52	-0.0002	4.7%
			1.065	0.0017	A		-0.0002	6.5%
Давление в камерах 1 и 2 с образцом	p6	10 ⁵ ·Па	0.546	0.0001	B	-233.41	0.0003	9.2%
			0.546	0.0009	A		0.0002	6.6%
Атмосферное давление при p5 p6	pa3	10 ⁵ ·Па	0	0.0001	B	113.93	0	0.0%
			0	0.0000	A		0	0.0%
Температура в системе при p5	T5	К	295.110	0.0250	B	-0.43	0.0001	2.9%
			295.110	0.0245	A		-0.000001	0.0%
Температура в системе при p6	T6	К	295.150	0.0250	B	0.43	0.0000	0.2%
			295.150	0.0316	A		0.0001	3.0%
Объем камеры 1	v1	см ³	13.016	0.004	B	4.77	0.0004	11.3%
Объем камеры 2	v2	см ³	5.2390	0.0021	B	-5.01	0.0001	3.0%
Диаметр образца	d	см	2.9877	0.0018	A	-24.03	0.0019	51.8%
Диаметр образца	d	см	2.9877	0.0001	B	-24.03	0.0000	0.2%
Длина образца	h	см	2.848	0.0017	A	-2.52	0.0000	0.5%
Длина образца	h	см	2.848	0.0001	B	-2.52	0.0000	0.0%
Объем пор в образце v _з , см ³								7,168
Открытая пористость образца A, %								35,90
Стандартная неопределенность типа A, %								0,05
Стандартная неопределенность типа B, %								0,03
Суммарная стандартная неопределенность, %								0,06
Расширенная неопределенность (k=2; p=0.95), %								0,12

Таблица 2.83 – Результаты исследования метрологических характеристик эталонных установок, реализующие методы гелиевой пикнометрии при атмосферном давлении и в пластовых условиях при воспроизведении открытой пористости керамических цилиндров на основе оксида алюминия

Наименование характеристики	ЭС 251-210-06		ЭС 251-210-07		ЭС 251-210-08		ЭС 251-210-09		ЭС 251-210-10	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Действительные значения открытой пористости, %	15,93	15,96	20,49	20,59	25,92	25,92	30,28	30,13	36,17	35,90
Суммарная стандартная неопределенность, u_c	0,13	0,06	0,08	0,04	0,05	0,03	0,13	0,06	0,09	0,06
Расширенная неопределенность при $k=2$, $U(k=2)$	0,25	0,12	0,16	0,08	0,10	0,07	0,25	0,13	0,17	0,12
Относительная суммарная стандартная неопределенность u_{co} , %	0,8	0,4	0,4	0,2	0,2	0,1	0,4	0,2	0,2	0,2
Относительная расширенная неопределенность при $k=2$, $U_o(k=2)$, %	1,6	0,7	0,8	0,4	0,4	0,3	0,8	0,4	0,5	0,3
Доверительные границы относительной погрешности при $P=0,95$, δ , %	1,6	0,7	0,8	0,4	0,4	0,3	0,8	0,4	0,5	0,3
Примечания: 1 – результаты, полученные ЭУ, реализующей метод гелиевой при атмосферном давлении; 2 - результаты, полученные ЭУ, реализующей метод гелиевой в пластовых условиях (давление обжима ~3,0 МПа)										

2.7 Исследование метрологических характеристик эталонной установки, реализующей метод стационарной фильтрации

Внешний вид ЭУ, реализующей метод стационарной фильтрации, используемой для воспроизведения единиц коэффициента газопроницаемости и открытой пористости твердых веществ (керамические цилиндры из оксида алюминия) в пластовых условиях (2-3) МПа, представлен на рис.2.46. Для реализации стационарной фильтрации в данной установке используется кернодержатель, который расположен на фотографии слева. Данная установка была существенно модернизирована по сравнению с серийно выпускаемыми средствами измерений ввиду проблемы с проницаемостью собственно установки, а именно:

- были заменены соединительные трубки с внутреннего диаметра 3 мм на трубки с диаметром 6 мм;
- проведен заказ нового кернодержателя;
- приобретены высокоточные датчики давления,
- разработаны алгоритмы расчета коэффициента газопроницаемости при заданных условиях, а также абсолютного коэффициента газопроницаемости и связанных с ними неопределенностей для создания специализированного программного обеспечения (алгоритмы приведены в разделе с теоретическим рассмотрением).

2.7.1 Теоретический анализ источников неопределенности и алгоритм для оценки неопределенности измерений коэффициента газопроницаемости

Коэффициент газопроницаемости рассчитывается на основе закона Дарси:

$$k = \frac{Q \cdot \mu \cdot l}{\Delta P \cdot F} = \frac{\frac{m^3}{c} \cdot \frac{H \cdot c}{m^2} \cdot m}{m^2 \cdot \frac{H}{m^2}} = m^2, \quad (2.275)$$

где Q – расход, m^3/c ;

l – длина образца, м;

μ – вязкость газа, $Pa \cdot c = H \cdot c / m^2$;

ΔP – перепад давления, $Pa = H / m^2$;

F – площадь фильтрации, m^2 .

Таким образом, в системе СИ за единицу проницаемости в $1 m^2$ принимается проницаемость такой пористой среды, площадью $1 m^2$ и длиной $1 m$, при фильтрации через которую жидкости вязкостью $1 H \cdot c / m^2$ перепад давления составляет $1 H / m^2$, а расход равен $1 m^3 / c$. Физический смысл коэффициента k заключается в том, что проницаемость характеризует величину площади сечения каналов пористой среды, по которым происходит фильтрация.

Для оценки проницаемости на практике обычно пользуются единицей Дарси [Д], которая приблизительно в 10^{12} раз меньше, чем проницаемость в $1 m^2$, т.е. $1 Д \approx 1 мкм^2$. Согласно ГОСТ 26450.2-85 [104], $1 Д = 0,9869 \cdot 10^{-12} m^2 \approx 1 мкм^2$. Проницаемость пород нефтяных и газовых пластов изменяется от $1 мД$ до $3 Д$ и редко бывает выше.

Коэффициент газопроницаемости в каждой точке обратного давления с учетом конструктивных особенностей эталонной установки, реализующей метод стационарной фильтрации, и с учетом того, что измерения проводятся для цилиндрических образцов, рассчитывали по уравнению

$$K = \frac{Q \cdot l \cdot \mu \cdot p_a}{\pi \cdot \frac{d^2}{8} \cdot (p_2^2 - p_1^2)}, \quad (2.276)$$

где: K – коэффициент газопроницаемости, $\cdot 10^{-3} мкм^2$;

Q – расход, $дм^3/мин$;

l – длина образца, мм;

μ – вязкость газа, $мкПа \cdot c$;

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 осуществляется по уравнению

$$Q = C \cdot Q_n \cdot \frac{p_0}{p_a} \cdot \frac{t_1}{t_0}, \quad (2.277)$$

где: Q_n – расход, н.дм³/мин;

p_0 – нормальное давление, 1,01325 бар;

t_1 – текущая температура, К;

t_0 – нормальная температуры, 273,15 К;

C – коэффициент для поправки на теплопроводность газа при нормальных условиях, который в зависимости от используемого газа рассчитывали по формулам:

- для азота (температура в кельвинах, давление в МПа):

$$C_{N_2} = 0,999367 - 4,389 \cdot 10^{-6} \cdot t_1 + 0,0111011 \cdot p_2, \quad (2.278)$$

- для гелия (температура в кельвинах, давление в МПа)

$$C_{He} = 1,406984 + 5,545 \cdot 10^{-7} \cdot t_1 + 2,337 \cdot 10^{-4} \cdot p_2, \quad (2.279)$$

Формулы для расчета поправочных коэффициентов были рассчитаны на основе руководства по эксплуатации на расходомеры газа тепловые, которые встроены в эталонную установку, реализующую метод стационарной фильтрации по формулам:

$$C = \frac{c_{p1} \cdot \rho_1}{c_{p2} \cdot \rho_2}, \quad (2.280)$$

где индекс (1) относится к калибровочному газу; индекс (2) относится к измеряемому газу;

c_p - теплоемкость при постоянном давлении, Дж/кг·К;

ρ - плотность при нормальных условиях, кг/м³.

Поправочные коэффициенты были рассчитаны на основе Государственных стандартных справочных данных ГСССД 228 [275], ГСССД 133 [276] и базы данных NIST, которая находится в открытом доступе на сайте <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>, кроме того дополнительно валидированы в специализированном программном обеспечении, разработанном производителем данных расходомеров, которое размещено в открытом доступе на сайте www.fluidat.com. Разброс поправочного коэффициента от среднего значения в рабочих диапазонах измерений температуры (18-25) °С и давления (0,1-0,8) МПа для азота составил порядка 0,3 %, а для гелия менее 0,01 %. В связи с этим в качестве относительной расширенной неопределенности для поправочных коэффициентов при k=2 и P=0,95 была принята максимальная оценка, равная 0,3 %.

Расчет вязкости газов в соответствии с ГСССД 228 [275] (для азота) проведен по формулам (подробнее обоснование расчетов и соответствующих неопределенностей для данных расчетов приведено ниже):

- для азота (температура в кельвинах, давление в МПа):

$$\mu_{N_2} = 4,0487 + 0,046105 \cdot t_1 + 0,1606 \cdot p_2, \quad (2.281)$$

- для гелия (температура в кельвинах, давление в МПа)

$$\mu_{He} = 6,2865 + 0,045464 \cdot t_1 + 0,03615 \cdot p_2, \quad (2.282)$$

Итоговая формула для коэффициента газопроницаемости, мкм^2 , имеет вид:

$$K = 10000 \cdot \frac{C \cdot \frac{Q_n}{60} \cdot \frac{p_0}{p_a} \cdot \frac{t_1}{t_0} \cdot l \cdot \mu \cdot p_a}{\pi \cdot \frac{d^2}{8} \cdot (p_2^2 - p_1^2)} = \frac{4000 \cdot \mu \cdot p_0 \cdot t_1 \cdot Q_n \cdot C \cdot l}{3 \cdot \pi \cdot t_0 \cdot d^2 \cdot (p_2^2 - p_1^2)} \quad (2.283)$$

В данном случае измерения происходят в установившемся стационарном режиме, в котором фиксируются многократно показания датчиков давления, температуры и расхода. Экспериментальными данными подтверждена существенная корреляция между входными величинами. В связи с этим расчет стандартных неопределенностей типа А и В проводили с учетом корреляции входных величин по уравнениям:

$$u_A = \sqrt{\sum_{i=1}^n c^2(x_i) \cdot u_A^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n c(x_i) \cdot c(x_j) \cdot u_A(x_i) \cdot u_A(x_j) \cdot r(x_i, x_j)}, \quad (2.284)$$

$$u_B = \sqrt{\sum_{i=1}^n c^2(x_i) \cdot u_B^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n c(x_i) \cdot c(x_j) \cdot u_B(x_i) \cdot u_B(x_j) \cdot r(x_i, x_j)}, \quad (2.285)$$

где $r(x, y)$ - коэффициент корреляции Пирсона между величинами x_i, x_j , который рассчитывали по уравнению:

$$r(x_i, x_j) = \frac{\sum_{k=1}^T ((x_{i,k} - \bar{x}_i)(x_{j,k} - \bar{x}_j))}{\sqrt{\sum_{k=1}^T (x_{i,k} - \bar{x}_i)^2 \cdot \sum_{k=1}^T (x_{j,k} - \bar{x}_j)^2}}, \quad (2.286)$$

где T - число измерений каждой из входных величин при одном значении порового давления;

$u_A(x_i), u_A(x_j)$ - 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, которые для каждой входной величины рассчитывали по формулам:

$$c_Q = \frac{\partial K}{\partial Q_n} = \frac{4000 \cdot \mu \cdot p_0 \cdot t_1 \cdot C \cdot l}{3 \cdot \pi \cdot t_0 \cdot d^2 \cdot (p_2^2 - p_1^2)}, \quad (2.287)$$

$$c_{t_1} = \frac{\partial K}{\partial t_1} = \frac{4000 \cdot \mu \cdot p_0 \cdot Q_n \cdot C \cdot l}{3 \cdot \pi \cdot t_0 \cdot d^2 \cdot (p_2^2 - p_1^2)}, \quad (2.288)$$

$$c_l = \frac{\partial K}{\partial l} = \frac{4000 \cdot \mu \cdot p_0 \cdot t_1 \cdot Q_n \cdot C}{3 \cdot \pi \cdot t_0 \cdot d^2 \cdot (p_2^2 - p_1^2)}, \quad (2.289)$$

$$c_\mu = \frac{\partial K}{\partial \mu} = \frac{4000 \cdot p_0 \cdot t_1 \cdot Q_n \cdot C \cdot l}{3 \cdot \pi \cdot t_0 \cdot d^2 \cdot (p_2^2 - p_1^2)}, \quad (2.290)$$

$$c_d = \frac{\partial K}{\partial d} = -\frac{8000 \cdot \mu \cdot p_0 \cdot t_1 \cdot Q_n \cdot C \cdot l}{3 \cdot \pi \cdot t_0 \cdot d^3 \cdot (p_2^2 - p_1^2)}, \quad (2.291)$$

$$c_{p_2} = \frac{\partial K}{\partial p_2} = -\frac{8000 \cdot \mu \cdot p_0 \cdot p_2 \cdot t_1 \cdot Q_n \cdot C \cdot l}{3 \cdot \pi \cdot t_0 \cdot d^2 \cdot (p_2^2 - p_1^2)^2}, \quad (2.292)$$

$$c_{p_1} = \frac{\partial K}{\partial p_1} = \frac{8000 \cdot \mu \cdot p_0 \cdot p_1 \cdot t_1 \cdot Q_n \cdot C \cdot l}{3 \cdot \pi \cdot t_0 \cdot d^2 \cdot (p_2^2 - p_1^2)^2}, \quad (2.293)$$

$$c_c = \frac{\partial K}{\partial C} = \frac{4000 \cdot \mu \cdot p_0 \cdot t_1 \cdot Q_n \cdot l}{3 \cdot \pi \cdot t_0 \cdot d^2 \cdot (p_2^2 - p_1^2)}, \quad (2.294)$$

В случае газов наблюдается отклонение от закона Дарси, которое было объяснено для газов эффектом проскальзывания газа (поправка Клинкенберга), в соответствии с которой уравнение для расчёта абсолютного коэффициента газопроницаемости имеет вид:

$$K_{abs} = \frac{K}{1 + \frac{b}{P_{pore}}}, \quad (2.295)$$

где K - коэффициент газопроницаемости при заданном поровом давлении
 $P_{pore} = \frac{P_1 + P_2}{2}$;

p_2 и p_1 - давление над и под образцом, бар;

b - коэффициент скольжения, который зависит от природы образца и газа.

Для определения значения абсолютного коэффициента газопроницаемости проводили измерения при нескольких значениях обратного порового давления $x = \frac{1}{P_{pore}} = \frac{2}{P_1 + P_2}$:

0.9, 0.8, 0.7, 0.6, 0.5, 0.4, 0.3, 0.2. Строили зависимость $K = f(1/P_{pore}) = f(x)$ и находили K_{abs} при $1/P_{pore} \rightarrow 0$ (предварительно выбирали точки, которые обеспечивают максимальный коэффициент корреляции).

Стандартную неопределенность для абсолютного коэффициента газопроницаемости рассчитывали методом Монте-Карло.

Для этого предварительно рассчитывали расширенную неопределенность для каждой точки абсцисс x по формуле:

$$U(x) = \sqrt{(c_{p_1} U_{p_1})^2 + (c_{p_2} U_{p_2})^2} = \left| \frac{c_{p_1} = c_{p_2} = c_p}{U_{p_1} = U_{p_2} = U_p} \right| = \sqrt{2 \left(-\frac{2}{(p_1 + p_2)} U_p \right)^2}. \quad (2.296)$$

Затем оценивали неопределенные коэффициенты a и b и связанные с ними неопределенности модели $K = a + b \cdot (1/P_{pore}) = a + b \cdot x$ по уравнениям:

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}) K_i}{\sum_{i=1}^n \left(x_i - \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \right)^2}, \quad (2.297)$$

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n K_i}{n} - \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}) K_i}{\sum_{i=1}^n x_i} \cdot \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}, \quad (2.298)$$

$$u(b) = \frac{\sum_{i=1}^n \left(K_i - a - b_i \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \right)^2}{(n-2) \sum_{i=1}^n \left(x_i - \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \right)^2}, \quad (2.299)$$

$$u(a) = \frac{\sum_{i=1}^n \left(K_i - a - b_i \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \right)^2 \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2}{n(n-2) \sum_{i=1}^n \left(x_i - \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \right)^2}. \quad (2.300)$$

Далее генерировали случайные числа (50000) для каждой абсциссы (x) и соответствующих ординат (K) в ПО MathCad Prime 4.0 с параметрами распределений входных величин, приведенных в таблице 2.84, и получали выборку из $N=50000$ значений для выходной величины - абсолютного коэффициента газопоницаемости - по уравнению:

$$K_{abs} = \frac{\sum_{i=1}^n K_i}{n} - \frac{\sum_{i=1}^n \left(x_i - \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \right) K_i}{\sum_{i=1}^n \left(x_i - \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \right)^2} \cdot \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} + r_a, \quad (2.301)$$

где r_a - поправка на нелинейность модели (введена только для включения дополнительного источника неопределенности, в расчетах абсолютного коэффициента газопоницаемости принималась равной нулю).

Стандартную неопределенность для абсолютного коэффициента газопоницаемости рассчитывали, как стандартное отклонение полученного трансформированного распределения по уравнению (2.301).

Таблица 2.84 - Источники неопределенности измерения абсолютного коэффициента газопроницаемости

Наименование величины	Вид распределения	Оценки величин и их неопределенности для составления бюджета неопределенности измерений	Сведения о неопределенности входных величин
$x = \frac{1}{P_{pore}}$ – поровое давление	Равномерное $x \pm U$	$U(x) = \sqrt{2 \left(\frac{2}{(p_1 + p_2)} U_p \right)^2}$	Оценивание в каждой точке при каждом измерении
K	Нормальное $\bar{X} = K$; СКО	u – стандартная неопределенность для коэффициента газопроницаемости при заданном поровом давлении, оценивается, как комбинация стандартных неопределенностей типа А и В, рассчитываемых по формулам (2.284) -(2.285)	Оценивание в каждой точке при каждом измерении
r_a	Нормальное $\bar{X} = 0$; СКО	$u(a) = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n \left(K_i - a - b_i \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \right)^2 \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2}}{n(n-2) \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(x_i - \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \right)^2}}$	Оценивание при каждом измерении

Выбранные в работе модели для вычисления коэффициента газопроницаемости и абсолютного коэффициента газопроницаемости приняты как достаточно обоснованные, т.к. были уточнены на основе межгосударственного стандарта [104].

2.7.2 Экспериментальное исследование метрологических характеристик эталонной установки, реализующей метод стационарной фильтрации

Для оценки неопределенности входных величин эталонной установки, реализующей метод стационарной фильтрации, проводили исследование метрологических характеристик встроенных датчиков давления, температуры и расхода. Применяемые эталоны для исследований метрологических характеристик датчиков приведены в таблице 2.85.

Таблица 2.85 - Сведения о неопределенности встроенных датчиков в эталонную установку, реализующую метод стационарной фильтрации, а также сведения об эталонном оборудовании, которое применялось для исследования ее метрологических характеристик

Эталонное оборудование, применяемое для калибровки эталонной установки, реализующей метод стационарной фильтрации	Встроенные датчики в эталонную установку, реализующую метод стационарной фильтрации
Калибратор давления электронный LR-Cal LPC 200 в комплекте с первичным преобразователем LPC-2-6 (диапазон от 0 до 0,6 МПа, целевая расширенная неопределенность, приведенная к верхнему значению диапазона измерений, при $k=2$ составляет 0,025 %)	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 %.
Государственный эталон температуры	Датчик температуры в диапазоне от 15 до 25 °С, расширенная неопределенность составляет при $k=2$ и $P=0,95$ 0,2 °С.

Эталонное оборудование, применяемое для калибровки эталонной установки, реализующей метод стационарной фильтрации	Встроенные датчики в эталонную установку, реализующую метод стационарной фильтрации
1-го разряда в диапазоне от 0 до 60°C, расширенная неопределенность при $k=2$ и $P=0,95$ составляет 0,002 °C. (Термометр ПТСВ-2К-1, производства ФГУП «ВНИИФТРИ», г. Москва).	
<p>Эталоны:</p> <ul style="list-style-type: none"> - СПИ-01 (FPP T-916-TD) (max=1000 н.см³/мин, относительная расширенная неопределенность при $k=2$ и $P=0,95$ 0,2 %); - СПИ-01 (FPP T-950-TD) (max=10 н.дм³/мин, относительная расширенная неопределенность при $k=2$ и $P=0,95$ 0,2 %); - СПИ-01 (FRM-025-TD) (max=25 н.дм³/мин, относительная расширенная неопределенность при $k=2$ и $P=0,95$ 0,3 %); 	<p>Датчики расхода:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Расходомер газа тепловой EL-FLOW F111B-050-AGD-22-V, диапазон измерений расхода от 0 до 40 н.см³/мин, целевая расширенная неопределенность при $k=2$ и $P=0,95$ $(0,001 \cdot V_{max} + 0,005 \cdot V)$ н.см³/мин; - Расходомер газа тепловой EL-FLOW F111B-2K0-AGD-22-V, диапазон измерений расхода от 0 до 1 н.дм³/мин, целевая расширенная неопределенность при $k=2$ и $P=0,95$ $(0,001 \cdot V_{max} + 0,005 \cdot V)$ н.дм³/мин; - Расходомер газа тепловой EL-FLOW F112AC-M.10-AGD-22-V, диапазон измерений расхода от 0 до 28 н.дм³/мин, целевая расширенная неопределенность при $k=2$ и $P=0,95$ $(0,001 \cdot V_{max} + 0,005 \cdot V)$ н.дм³/мин

2.7.2.1 Исследование инструментальных метрологических характеристик встроенных датчиков

Калибровка датчика температуры, встроенного в эталонную установку в один из датчиков давления, проведена в одной точке, соответствующей комнатной температуре, при которой проводятся измерения, с использованием государственного эталона единицы температуры 1 разряда (измеритель прецизионный МИТ 2.05 в комплекте с термометром ПТСВ-2К-1). Для этого эталонный термометр ПТСВ-2К-1 помещали в непосредственной близости к датчику давления, в которой встроен датчик температуры, и дополнительно для обеспечения лучшего теплового контакта оборачивали фольгой. Обработку результатов проводили в соответствии с алгоритмами, изложенными в разделе 2.1. Результаты одной из калибровок представлены в таблице 2.86. Анализ ежегодных калибровок показал, что расширенная неопределенность датчика температуры не превышает 0,12 °C, в расчетах для оценивания неопределенности коэффициента газопроницаемости использовали расширенную неопределенность измерений температуры при $k=2$ и $P=0,95$, равную 0,20 °C.

Таблица 2.86 - Результаты калибровки датчика температуры, встроенного в эталонную установку, реализующую метод стационарной фильтрации

№	Результат измерений температуры встроенным датчиком температуры, T, °C	Результат измерений температуры эталоном, Tref, °C	T-Tref, °C
1	19,58	19,582	-0,002
2	19,59	19,583	0,007
3	19,59	19,596	-0,006
4	19,60	19,611	-0,011
5	19,61	19,628	-0,018
Среднее расхождение, °C			-0,0060

№	Результат измерений температуры встроенным датчиком температуры, T, °С	Результат измерений температуры эталоном, Tref, °С	T-Tref, °С
Стандартная неопределенность расхода, °С			0,0094
Стандартная неопределенность ПТСВ-2К-1, °С			0,0005
Стандартная неопределенность МИТ 2.05, °С			0,0025
Суммарная стандартная неопределенность, °С			0,010
Расширенная неопределенность (k=2, P=0,95), °С			0,021

Датчики расхода были калиброваны с использованием эталонов единицы расхода газа 1 разряда в 2016 и 2018 гг. компанией ООО «СИГМ ПЛЮС ИНЖИНИРИНГ», г. Москва. Анализ полученных сертификатов калибровки за 2016 г. и 2018 г, подтверждает, что неопределенность для расходомеров не превышает целевые значения неопределенности, которые установлены изготовителем расходомеров (рисунки 2.50-2.52):

- расходомер газа тепловой EL-FLOW F111B-050-AGD-22-V, диапазон измерений расхода от 0 до 40 н.см³/мин, целевая расширенная неопределенность при k=2 и P=0,95 ($0,001 \cdot V_{\max} + 0,005 \cdot V$) н.см³/мин;

- расходомер газа тепловой EL-FLOW F111B-2K0-AGD-22-V, диапазон измерений расхода от 0 до 1 н.дм³/мин, целевая расширенная неопределенность при k=2 и P=0.95 ($0,001 \cdot V_{\max} + 0,005 \cdot V$) н.дм³/мин;

- расходомер газа тепловой EL-FLOW F112AC-M.10-AGD-22-V, диапазон измерений расхода от 0 до 28 н.дм³/мин, целевая расширенная неопределенность при k=2 и P=0.95 ($0,001 \cdot V_{\max} + 0,005 \cdot V$) н.дм³/мин.

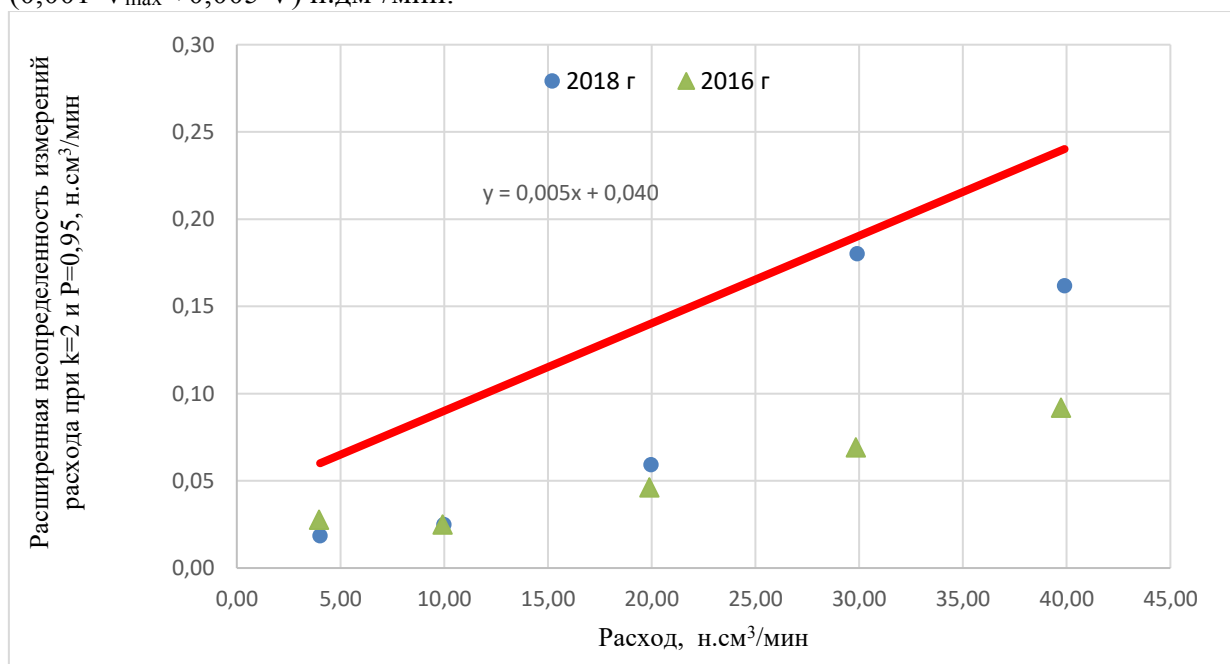


Рисунок 2.50 - Результаты калибровки расходомера газа теплового EL-FLOW F111B-050-AGD-22-V, выполненные в 2016 г. и 2018 г., красная линия – целевая неопределенность, рассчитанная по уравнению ($0,001 \cdot V_{\max} + 0,005 \cdot V$) н.см³/мин

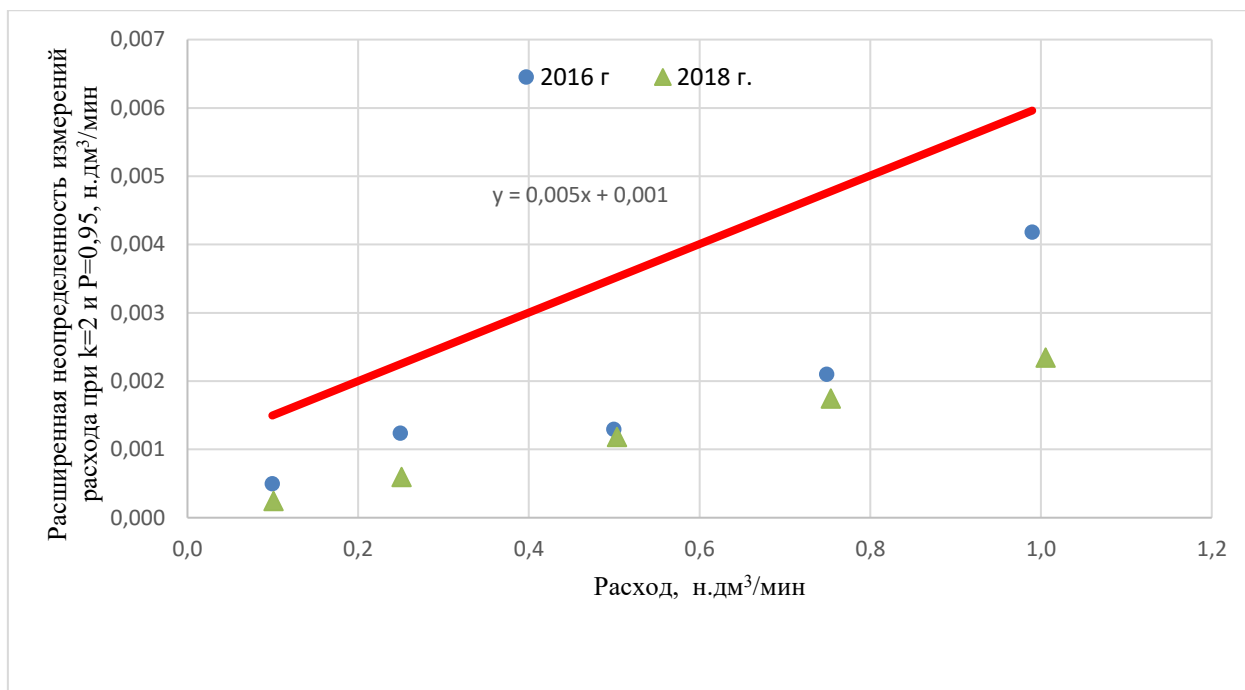


Рисунок 2.51 - Результаты калибровки расходомера газа теплового EL-FLOW F111B-2K0-AGD-22-V, выполненные в 2016 г. и 2018 г., красная линия – целевая неопределенность, рассчитанная по уравнению $(0,001 \cdot V_{\max} + 0,005 \cdot V)$ н.дм³/мин

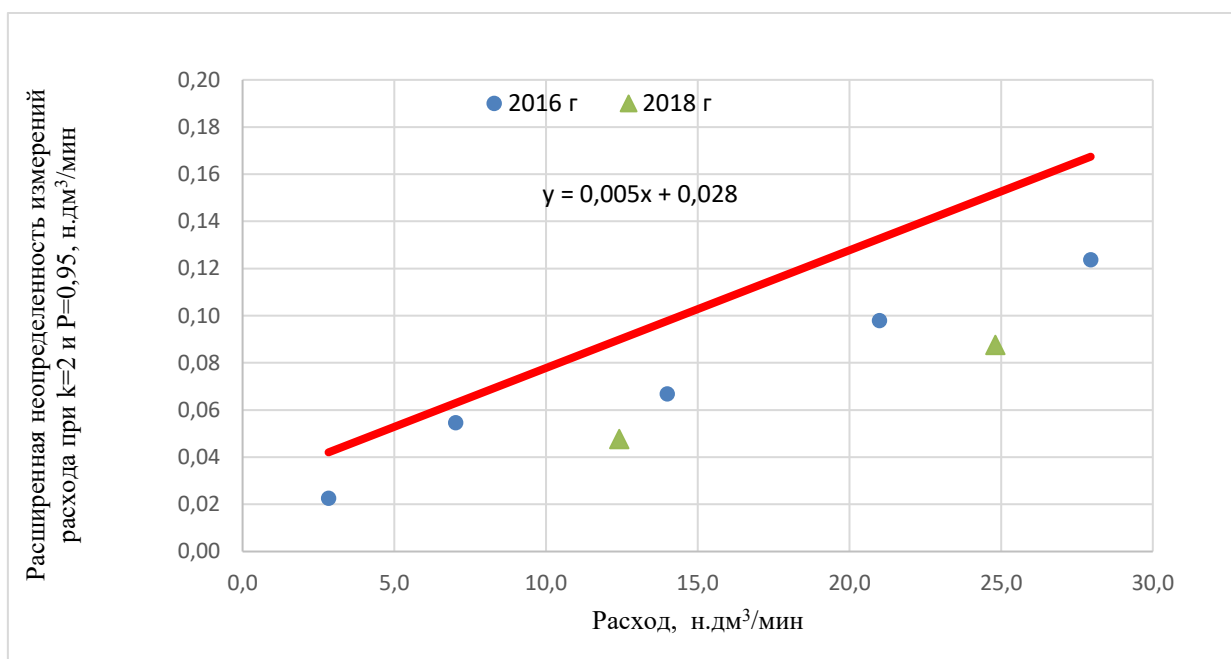


Рисунок 2.52 - Результаты калибровки расходомера газа теплового EL-FLOW F112AC-M.10-AGD-22-V, выполненные в 2016 г. и 2018 г., красная линия – целевая неопределенность, рассчитанная по уравнению $(0,001 \cdot V_{\max} + 0,005 \cdot V)$ н.дм³/мин

Калибровка датчиков давления над и под образцом, встроенных в эталонную установку, реализующую метод стационарной фильтрации, проведена с использованием государственного эталона единицы давления 2 разряда в диапазоне от 0 до 0,6 МПа (калибратор давления электронный LR-Cal LPC 200 в комплекте первичным преобразователем LPC-2-6, диапазон от 0 до 0,6 МПа, целевая расширенная неопределенность, приведенная к верхнему значению диапазона измерений при $k=2$ составляет 0,025 %). Для этого эталонный

датчик давления подсоединяли при помощи переходников в газовый тракт эталонной установки, а давление от атмосферного и выше создавали, как и при измерениях с помощью баллона с чистым гелием и вентилями точной настройки, входящими в данную эталонную установку. Обработку результатов проводили в соответствии с алгоритмами, изложенными в разделе 2.1.2. Результаты одной из калибровок датчиков давления представлены в таблицах 2.87-2.88. Анализ ежегодных калибровок показал, что расширенная неопределенность при $k=2$ и $P=0,95$, приведенная к верхнему диапазону измерений датчиков давления, не превышает (0,010-0,013) %. В расчетах для оценивания неопределенности коэффициента газопроницаемости использовали расширенную неопределенность измерений давления, приведенную к верхнему диапазону измерений при $k=2$ и $P=0,95$, равную 0,015 %.

Таблица 2.87 – Результаты калибровки датчика давления, встроенного в эталонную установку, реализующую метод стационарной фильтрации над образцом

№	Встроенный датчик давления (измерение давления над образцом), кПа						Эталонный датчик давления (калибратор давления электронный LR-Cal LPC 200 в комплекте первичным преобразователем LPC-2-6), кПа						Поправка к показаниям эталона, кПа	u _A , кПа	u _o , кПа	u _c , кПа	U _o (k=2, P=0,95), %	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12						
1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,048	0,050	0,010
2	60,000	60,000	60,000	60,000	60,000	60,000	60,000	60,000	60,000	60,000	60,000	60,000	60,000	0,000	0,000	0,048	0,050	0,010
3	120,070	120,070	120,070	120,070	120,070	120,070	120,079	120,078	120,063	120,055	120,047	120,047	-0,009	0,014	0,048	0,052	0,010	
4	181,210	181,180	181,170	181,150	181,130	181,130	181,212	181,184	181,164	181,152	181,127	181,127	-0,001	0,004	0,048	0,050	0,010	
5	240,700	240,690	240,680	240,680	240,670	240,660	240,668	240,660	240,652	240,648	240,643	240,631	-0,030	0,002	0,048	0,053	0,011	
6	300,780	300,770	300,760	300,750	300,750	300,730	300,750	300,748	300,743	300,741	300,732	300,722	-0,017	0,008	0,048	0,051	0,010	
7	361,140	361,140	361,120	361,130	361,120	361,120	361,126	361,121	361,117	361,112	361,106	361,101	-0,014	0,006	0,048	0,051	0,010	
8	421,120	421,100	421,110	421,100	421,090	421,080	421,090	421,087	421,084	421,076	421,069	421,060	-0,022	0,006	0,048	0,052	0,010	
9	481,170	481,150	481,150	481,140	481,130	481,120	481,113	481,097	481,087	481,079	481,071	481,054	-0,060	0,005	0,048	0,061	0,012	
10	542,270	542,220	542,190	542,180	542,150	542,100	542,210	542,166	542,133	542,122	542,085	542,048	-0,058	0,005	0,048	0,060	0,012	
11	602,460	602,440	602,430	602,400	602,390	602,370	602,409	602,381	602,374	602,360	602,333	602,326	-0,051	0,008	0,048	0,058	0,012	
<p>Сокращения в таблице: u_A – стандартная неопределённость типа А, Па; u_o – стандартная неопределённость типа В, Па; u_c – суммарная стандартная неопределённость, Па U_o – расширенная неопределённость, приведенная к верхнему пределу измерения при k=2 и P=0,95, %</p>																		

Таблица 2.88 – Результаты калибровки датчика давления, встроенного в эталонную установку, реализующую метод стационарной фильтрации под образцом

№	Встроенный датчик давления (измерение давления под образцом), кПа						Эталонный датчик давления (калибратор давления электронный LR-Cal LPC 200 в комплекте первичным преобразователем LPC-2-6), кПа						Поправка к показаниям эталона, кПа	u _A , кПа	u _o , кПа	u _c , кПа	U _o , %	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12						
1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,048	0,050	0,010
2	60,000	60,000	60,000	60,000	60,000	60,000	60,000	60,000	60,000	60,000	60,000	60,000	60,000	0,000	0,000	0,048	0,050	0,010
3	120,050	120,050	120,050	120,050	120,050	120,050	120,079	120,078	120,063	120,055	120,047	120,047	0,011	0,014	0,048	0,052	0,010	
4	181,190	181,160	181,140	181,130	181,100	181,100	181,212	181,184	181,164	181,152	181,127	181,127	0,024	0,002	0,048	0,052	0,010	
5	240,670	240,670	240,670	240,660	240,650	240,640	240,668	240,660	240,652	240,648	240,643	240,631	-0,010	0,005	0,048	0,050	0,010	
6	300,750	300,750	300,750	300,740	300,730	300,720	300,750	300,748	300,743	300,741	300,732	300,722	-0,001	0,003	0,048	0,050	0,010	
7	361,130	361,140	361,110	361,110	361,110	361,110	361,126	361,121	361,117	361,112	361,106	361,101	-0,004	0,009	0,048	0,051	0,010	
8	421,100	421,100	421,100	421,080	421,080	421,070	421,090	421,087	421,084	421,076	421,069	421,060	-0,011	0,004	0,048	0,050	0,010	
9	481,180	481,160	481,160	481,150	481,140	481,130	481,113	481,097	481,087	481,079	481,071	481,054	-0,070	0,005	0,048	0,064	0,013	
10	542,260	542,220	542,180	542,170	542,140	542,100	542,210	542,166	542,133	542,122	542,085	542,048	-0,051	0,003	0,048	0,058	0,012	
11	602,450	602,430	602,410	602,400	602,380	602,370	602,409	602,381	602,374	602,360	602,333	602,326	-0,043	0,005	0,048	0,056	0,011	
Сокращения в таблице: u _A – стандартная неопределённость типа A, Па; u _o – стандартная неопределенность типа B, Па; u _c – суммарная стандартная неопределенность, Па U _o –расширенная неопределенность, приведенная к верхнему пределу измерения при k=2 и P=0,95, %																		

2.7.2.2 Исследование неопределённости справочных данных по динамической вязкости азота

Справочные данные по вязкости азота были взяты из следующих источников (таблица 2.89):

- ГСССД МР 228-2014 Методика расчетного определения термодинамических свойств, коэффициентов динамической вязкости и теплопроводности азота при температурах 65...1000 К и давлениях до 200 МПа на основе ГСССД 283 [275]. Согласно ГСССД МР 228 [275] относительная расширенная неопределенность при $k=2$ и $P=0,95$ для газовой фазы и при атмосферном давлении составляет 0,5 %;

- база данных NIST, которая находится в открытом доступе на сайте <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>. Согласно базе данных NIST относительная расширенная неопределенность при $k=2$ и $P=0,95$ для газовой фазы и при атмосферном давлении составляет 0,5 %;

- ГОСТ 24650.2 Породы горные. Метод определения коэффициента абсолютной газопроницаемости при стационарной и нестационарной фильтрации [104].

Справочные данные ГСССД МР 228 [275] и базы данных NIST согласуются между собой на уровне 0,05 % и менее, данные ГОСТ 24650.2 согласуются с ГСССД МР 228 [275] лучше, чем 0,5 %, что сравнимо с неопределенностью данных ГСССД МР 228 [275] и базы данных NIST. На основе данных ГСССД 228-2014 в настоящей работе было получено упрощенное уравнение в рабочем диапазоне температур (18-25) °С и давлений (0,07-1,0) МПа, которое представлено формулой (2.281), т.к. алгоритм расчета, изложенный в ГСССД 228, является достаточно громоздким, и его автоматизация затруднена. Для расчетов динамической вязкости, выполненной по формуле (2.281), принимали в качестве относительной расширенной неопределенности 0,5 %, т.к. расчет по формуле не приводит к дополнительному увеличению неопределенности.

Таблица 2.89 – Сравнение справочных значений динамической вязкости азота из различных литературных источников

ГСССД 228 [275]						https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/		ГОСТ 24650.2 [104]	
T, К	P, МПа	μ , мкПа·с	T, °С	μ^1 , мкПа·с	δ^2 , %	μ , мкПа·с	δ^2 , %	μ , мкПа·с	δ , %
291,15	0,07	17,47554	18,0	17,483	0,045	17,482	0,038	17,560	0,483
291,15	0,08	17,47688	18,0	17,485	0,047	17,484	0,040	17,560	0,476
291,15	0,09	17,47822	18,0	17,487	0,048	17,485	0,041	17,560	0,468
291,15	0,1	17,47957	18,0	17,488	0,050	17,487	0,043	17,560	0,460
291,15	0,11	17,48091	18,0	17,490	0,051	17,489	0,044	17,560	0,452
291,15	0,12	17,48226	18,0	17,491	0,053	17,490	0,046	17,560	0,445
292,15	0,07	17,52218	19,0	17,530	0,042	17,529	0,038	17,610	0,501
292,15	0,08	17,52352	19,0	17,531	0,043	17,530	0,039	17,610	0,494
292,15	0,09	17,52486	19,0	17,533	0,045	17,532	0,041	17,610	0,486
292,15	0,1	17,52619	19,0	17,534	0,046	17,534	0,042	17,610	0,478
292,15	0,11	17,52754	19,0	17,536	0,048	17,535	0,044	17,610	0,470
292,15	0,12	17,52888	19,0	17,538	0,049	17,537	0,045	17,610	0,463
293,15	0,07	17,56876	20,0	17,576	0,039	17,575	0,038	17,660	0,519
293,15	0,08	17,57009	20,0	17,577	0,041	17,577	0,039	17,660	0,512
293,15	0,09	17,57142	20,0	17,579	0,042	17,579	0,041	17,660	0,504
293,15	0,1	17,57276	20,0	17,580	0,044	17,580	0,042	17,660	0,496
293,15	0,11	17,57409	20,0	17,582	0,045	17,582	0,044	17,660	0,489
293,15	0,12	17,57543	20,0	17,584	0,047	17,583	0,045	17,660	0,481
294,15	0,07	17,61527	21,0	17,622	0,037	17,622	0,037	17,680	0,367

ГСССД 228 [275]						https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/		ГОСТ 26450.2 [104]	
T, K	P, МПа	μ , мкПа·с	T, °C	μ^1 , мкПа·с	δ^2 , %	μ , мкПа·с	δ^2 , %	μ , мкПа·с	δ , %
294,15	0,08	17,6166	21,0	17,623	0,038	17,623	0,039	17,680	0,360
294,15	0,09	17,61792	21,0	17,625	0,040	17,625	0,040	17,680	0,352
294,15	0,1	17,61925	21,0	17,627	0,041	17,627	0,042	17,680	0,345
294,15	0,11	17,62058	21,0	17,628	0,043	17,628	0,043	17,680	0,337
294,15	0,12	17,62191	21,0	17,630	0,045	17,630	0,045	17,680	0,330
295,15	0,07	17,66172	22,0	17,668	0,035	17,668	0,037	17,710	0,273
295,15	0,08	17,66304	22,0	17,669	0,036	17,670	0,039	17,710	0,266
295,15	0,09	17,66436	22,0	17,671	0,038	17,671	0,040	17,710	0,258
295,15	0,1	17,66568	22,0	17,673	0,039	17,673	0,041	17,710	0,251
295,15	0,11	17,667	22,0	17,674	0,041	17,675	0,043	17,710	0,243
295,15	0,12	17,66833	22,0	17,676	0,043	17,676	0,044	17,710	0,236
296,15	0,07	17,7081	23,0	17,714	0,033	17,715	0,037	17,730	0,124
296,15	0,08	17,70941	23,0	17,716	0,035	17,716	0,038	17,730	0,116
296,15	0,09	17,71073	23,0	17,717	0,036	17,718	0,040	17,730	0,109
296,15	0,1	17,71204	23,0	17,719	0,038	17,719	0,041	17,730	0,101
296,15	0,11	17,71336	23,0	17,720	0,040	17,721	0,043	17,730	0,094
296,15	0,12	17,71468	23,0	17,722	0,041	17,722	0,044	17,730	0,086
297,15	0,07	17,75441	24,0	17,760	0,032	17,761	0,037	17,760	0,031
297,15	0,08	17,75572	24,0	17,762	0,033	17,762	0,038	17,760	0,024
297,15	0,09	17,75703	24,0	17,763	0,035	17,764	0,039	17,760	0,017
297,15	0,1	17,75834	24,0	17,765	0,037	17,766	0,041	17,760	0,009
297,15	0,11	17,75965	24,0	17,766	0,038	17,767	0,042	17,760	0,002
297,15	0,12	17,76096	24,0	17,768	0,040	17,769	0,044	17,760	-0,005
298,15	0,07	17,80066	25,0	17,806	0,031	17,807	0,036	17,780	-0,116
298,15	0,08	17,80196	25,0	17,808	0,033	17,809	0,038	17,780	-0,123
298,15	0,09	17,80326	25,0	17,809	0,034	17,810	0,039	17,780	-0,131
298,15	0,1	17,80457	25,0	17,811	0,036	17,812	0,041	17,780	-0,138
298,15	0,11	17,80587	25,0	17,813	0,038	17,813	0,042	17,780	-0,145
298,15	0,12	17,80718	25,0	17,814	0,039	17,815	0,044	17,780	-0,153

Примечания:
1) расчет динамической вязкости азота на основе упрощенной формулы (2.281) , используемой в данной работе;
2) отклонение в процентах от ГСССД 228

2.7.2.3 Исследование неопределённости справочных данных по динамической вязкости гелия

Справочные данные по вязкости гелия были взяты из следующих источников (таблица 2.90):

- ГСССД 133-89 Гелий, неон, аргон, криптон, ксенон. Динамическая вязкость и теплопроводность при атмосферном давлении (0,101325) в диапазоне температур от нормальных точек кипения до 5000 К [276]. Согласно ГСССД 133-89, относительная расширенная неопределенность при $k=2$ и $P=0,95$ для газовой фазы и при атмосферном давлении составляет 1,0 %;

- ГСССД 98-86 Таблицы стандартных справочных данных Гелий-4. Коэффициенты динамической вязкости и теплопроводности при температурах 2,2...1000 К и давлениях от

соответствующих разреженному газу до 100 МПа [277]. Согласно ГСССД 98-86 относительная расширенная неопределенность динамической вязкости при $k=2$ и $P=0.95$ составляет 1,0 %

- база данных NIST, которая находится в открытом доступе на сайте <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/> [278]. Согласно базе данных NIST относительная расширенная неопределенность при $k=2$ и $P=0,95$ составляет (1-10) %;

Справочные данные ГСССД 133-89 и ГСССД 98-86 практически совпадают и хорошо согласуются с базой данных NIST на уровне 0,03 % и менее. На основе данных ГСССД 133-89 в настоящей работе было получено упрощенное уравнение в рабочем диапазоне температур (18-25) °С и давлений (0,07-1,0) МПа, которое представлено формулой (2.282), т.к. алгоритм расчета, изложенный в ГСССД 133-89, является достаточно громоздким, и его автоматизация затруднена. Для расчетов динамической вязкости, выполненной по формуле (2.282), принимали в качестве относительной расширенной неопределенности 1,0 %, т.к. расчет по формуле не приводит к дополнительному увеличению неопределенности.

Таблица 2.90 – Сравнение справочных значений динамической вязкости гелия из различных литературных источников

ГСССД 138-89			https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/	δ^1 , %
Т, К	Р, МПа	μ , мкПа·с	μ , мкПа·с	
291,15	0,07	19,522	19,52488	-0,014
291,15	0,08	19,522	19,52526	-0,016
291,15	0,09	19,522	19,52564	-0,018
291,15	0,1	19,522	19,52602	-0,020
291,15	0,11	19,522	19,5264	-0,021
291,15	0,12	19,522	19,52678	-0,023
292,15	0,07	19,568	19,57066	-0,016
292,15	0,08	19,568	19,57104	-0,018
292,15	0,09	19,568	19,57142	-0,019
292,15	0,1	19,568	19,5718	-0,021
292,15	0,11	19,568	19,57218	-0,023
292,15	0,12	19,568	19,57255	-0,025
293,15	0,07	19,613	19,61641	-0,017
293,15	0,08	19,613	19,61678	-0,019
293,15	0,09	19,613	19,61716	-0,021
293,15	0,1	19,613	19,61753	-0,023
293,15	0,11	19,613	19,61791	-0,025
293,15	0,12	19,613	19,61828	-0,027
294,15	0,07	19,658	19,66211	-0,019
294,15	0,08	19,658	19,66248	-0,021
294,15	0,09	19,658	19,66285	-0,023
294,15	0,1	19,658	19,66322	-0,025
294,15	0,11	19,658	19,66359	-0,026
294,15	0,12	19,658	19,66396	-0,028
295,15	0,07	19,704	19,70777	-0,020
295,15	0,08	19,704	19,70814	-0,022
295,15	0,09	19,704	19,70851	-0,024
295,15	0,1	19,704	19,70887	-0,026
295,15	0,11	19,704	19,70924	-0,028

ГСССД 138-89			https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/	
Т, К	Р, МПа	μ, мкПа·с	μ, мкПа·с	δ ¹ , %
295,15	0,12	19,704	19,70961	-0,029
296,15	0,07	19,749	19,75339	-0,021
296,15	0,08	19,749	19,75375	-0,023
296,15	0,09	19,749	19,75412	-0,025
296,15	0,1	19,749	19,75448	-0,027
296,15	0,11	19,749	19,75484	-0,029
296,15	0,12	19,749	19,75521	-0,030
297,15	0,07	19,795	19,79897	-0,022
297,15	0,08	19,795	19,79933	-0,024
297,15	0,09	19,795	19,79969	-0,026
297,15	0,1	19,795	19,80004	-0,027
297,15	0,11	19,795	19,8004	-0,029
297,15	0,12	19,795	19,80076	-0,031
298,15	0,07	19,840	19,8445	-0,023
298,15	0,08	19,840	19,84486	-0,024
298,15	0,09	19,840	19,84521	-0,026
298,15	0,1	19,840	19,84557	-0,028
298,15	0,11	19,840	19,84592	-0,030
298,15	0,12	19,840	19,84628	-0,032

Примечание:
1) отклонение в процентах от ГСССД 138-89

2.7.2.4 Исследование неопределённости измерений коэффициента газопроницаемости

Исследование метрологических характеристик ЭУ, реализующей метод стационарной фильтрации, также проведено на эталонах сравнения из керамических цилиндров на основе оксида алюминия, размерами 30×30 мм, которые были измерены методом стационарной фильтрации с помощью азота и гелия. С помощью микрометра проводили измерения габаритных размеров (диаметр и длина) цилиндрического корундового образца в точках, указанных в предыдущем разделе. Образец помещали в кернодержатель и создавали обжимное давление ~ 1 МПа. Проводили по три измерения коэффициента газопроницаемости K при следующих значениях обратного порового давления $\frac{1}{P_{pore}} = \frac{2}{P_1 + P_2}$: 0,9, 0,8, 0,7,

0,6, 0,5, 0,4, 0,3, 0,2, где P_1 и P_2 - давление над и под образцом, бар (атм). Результаты измерений первичных датчиков фиксировали с помощью программного обеспечения в соответствии с РЭ на анализатор пористости и газопроницаемости горных пород MG2P500. Анализ первичных результатов измерений, которые в стационарном режиме могут быть получены многократно, показывает, что между входными данными существуют значимые корреляции, что обусловлено тем, что фиксация происходит одними и теми же датчиками, а сами входные величины связаны между собой уравнениям Дарси и Менделеева-Клапейрона. Для подтверждения необходимости учета корреляций между входными данными в таблице 2.91 представлена матрица коэффициентов корреляций, которые, как видно, являются значимыми, некоторые имеют отрицательный знак, что в итоге после перемножения с соответствующими коэффициентами чувствительности приводит к тому, что получаются как положительные, так и отрицательные вклады в бюджет неопределенности с учетом перекрестных членов, и как следствие, приводит во всех случаях к получению более низких оценок

неопределённости, что подтверждается для примера в некоторых точках данными в таблице 2.92, и что действительно соответствует корректной оценке неопределенности на практике. Отношение расширенной неопределенности без учета корреляций к расширенной неопределенности с учетом корреляций составляет от 2,3 до 13,7 раза. Дополнительным подтверждением необходимости учета корреляций являются адекватные оценки расширенной неопределенности с учетом корреляций, что продемонстрировано далее по результатам пилотных сличений КООМЕТ 754/RU/18 (Глава 5).

Таблица 2.91 – 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 2.92 – Оценки неопределенности при измерении коэффициента газопроницаемости керамических образцов из оксида алюминия с учетом и без учета корреляций

№ образца	K, 10^{-3} мкм ²	U, 10^{-3} мкм ²	U _{corr} , 10^{-3} мкм ²	U/ U _{corr}
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;
 U_{corr} – оценка расширенной неопределенности с учетом корреляций.

Типичные бюджеты неопределенности результатов измерений коэффициента газопроницаемости при заданном обратном поровом давлении представлены в таблицах 2.93-2.95. Анализ данных таблиц 2.93-2.95 показывает, что основными источниками неопределенности являются: расход газа, давление газа над и под образцом, поправочный коэффициент для природы газа, вязкость газа, диаметр и длина образца (степень влияния данных факторов может быть различной, что зависит от конкретных образцов, условий проведения измерений, т.е. какие использованы перепады давлений и на каком датчике расхода каждый из них фиксируется, поэтому однозначный порядок определить затруднительно, т.к. это порядок переменный). Влияние неидеальности формы образцов, что выражается в существенном вкладе случайной составляющей от диаметра и длины образца, можно исключить, если использовать просто их номинальные значения, которые непосредственно указывать, чтобы они же и использовались при дальнейшем применении эталонов сравнения и стандартных образцов. Керамические образцы на основе оксида алюминия являются хрупкими, а также для контроля полного процесса проведения измерений при передаче единицы коэффициента газопроницаемости, например, с помощью стандартных образцов, было решено не исключать из рассмотрения линейные размеры образцов, но указывать их

в сопроводительной документации, для косвенного контроля стабильности коэффициента газопроницаемости по стабильности габаритных размеров образца, а также возможности пересчета коэффициента газопроницаемости к одинаковым значениям габаритных размеров, если стоит задача вычисления только инструментальных источников неопределённости.

В качестве типичных результатов представлены результаты (таблица 2.96) измерения коэффициента газопроницаемости в различных точках диапазона при заданных обратных давлениях с применением в качестве фильтрующего газа – азота и гелия, на основе которых были оценены метрологические характеристики эталонной установки, реализующей метод стационарной фильтрации (таблица 2.97).

Таблица 2.93 - Бюджет неопределенности измерений коэффициента газопроницаемости по гелию (эталон сравнения на основе Al_2O_3 №29, обратное поровое давление $5,085 \text{ МПа}^{-1}$)

Величина			x	u(x)	Тип	c(x)	$\frac{c_i^2 \cdot u_i^2 + 2 \sum r_{ij} \cdot c_i \cdot c_j \cdot u_i \cdot u_j}{c_j}$	Вклад, %
Наименование	Обозначение	Единица						
Коэффициент для вида газа	C	1	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	$10^5 \cdot \text{Па}$	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	$10^5 \cdot \text{Па}$	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	$10^{-3} \cdot \text{мкм}^2$	1,778	0,012				
		мД	1,801	0,012				
Стандартная неопределенность типа А		$10^{-3} \cdot \text{мкм}^2$	0,003	0,1%				
Стандартная неопределенность типа В		$10^{-3} \cdot \text{мкм}^2$	0,012	0,7%				
Суммарная стандартная неопределенность		$10^{-3} \cdot \text{мкм}^2$	0,012	0,7%				
Расширенная неопределенность (k=2; p=0,95)		$10^{-3} \cdot \text{мкм}^2$	0,025	1,4%				

Таблица 2.94 - Бюджет неопределенности измерений коэффициента газопроницаемости по гелию (эталон сравнения на основе Al_2O_3 образец №32, обратное поровое давление $3,018 \text{ МПа}^{-1}$)

Величина			x	u(x)	Тип	c(x)	$c_i^2 \cdot u_i^2 + 2 \sum r_{ij} \cdot c_i \cdot c_j \cdot u_i \cdot u_j$	Вклад, %
Наименование	Обозначение	Единица						
Коэффициент для вида газа	C	l	1,407	2,1E-03	B	284,25	1,6E+00	11.1%
			1,407	7,4E-08	A		-9,1E-08	0.0%
Расход газа	Qn	н.дм ³ /мин	0,969	2,9E-03	B	413	3,3E+00	22.2%
			0,969	1,6E-03	A		2,1E-03	0.0%
Динамическая вязкость газа	μ	мкПа·с	19,772	4,9E-02	B	20,23	2,7E+00	18.4%
			19,772	1,1E-05	A		-1,0E-06	0.0%
Температура газа	t	К	296,350	1,0E-01	B	1,35	1,8E-02	0.1%
			296,350	0,0E+00	A		0,0E+00	0.0%
Длина образца	l	мм	29,763	5,0E-03	B	13,44	4,5E-03	0.0%
			29,763	1,2E-02	A		2,6E-02	0.2%
Диаметр образца	d	мм	30,068	5,0E-03	B	-26,60	1,8E-02	0.1%
			30,068	7,2E-03	A		3,6E-02	0.2%
Давление над образцом	p1	10 ⁵ ·Па	3,235	5,0E-04	B	2499,21	3,4E+00	23.0%
			3,235	3,0E-03	A		-3,5E-02	0.2%
Давление под образцом	p2	10 ⁵ ·Па	3,391	5,0E-04	B	-2619,94	-3,6E+00	24.1%
			3,391	3,2E-03	A		3,6E-02	0.2%
Коэффициент газопроницаемости	K	10 ⁻³ ·мкм ²	399,976	2,759				
		мД	405,276	2,795				
Стандартная неопределенность типа А		10 ⁻³ ·мкм ²	0,26					
Стандартная неопределенность типа В		10 ⁻³ ·мкм ²	2,75					
Суммарная стандартная неопределенность		10 ⁻³ ·мкм ²	2,76					
Расширенная неопределенность (k=2; P=0,95)		10 ⁻³ ·мкм ²	5,52					

Таблица 2.95 - Бюджет неопределенности измерений коэффициента газопроницаемости по гелию (эталон сравнения на основе Al_2O_3 образец №33, обратное поровое давление $7,019 \text{ МПа}^{-1}$)

Величина			x	u(x)	Тип	c(x)	$c_i^2 \cdot u_i^2 + 2 \sum_{i,j} c_i c_j \cdot u_i u_j$	Вклад, %
Наименование	Обозначение	Единица						
Коэффициент для вида газа	C	1	1,407	2,1E-03	B	2497,60	1,2E+02	14.4%
			1,407	1,9E-08	A		-2,6E-05	0.0%
Расход газа	Qn	н.дм ³ /мин	7,869	2,4E-02	B	447	2,3E+02	28.3%
			7,869	9,1E-03	A		1,8E-01	0.0%
Динамическая вязкость газа	μ	мкПа·с	19,770	4,9E-02	B	177,76	2,0E+02	24.0%
			19,770	3,0E-06	A		-2,8E-04	0.0%
Температура газа	t	К	296,450	1,0E-01	B	11,85	1,4E+00	0.2%
			296,450	0,0E+00	A		0,0E+00	0.0%
Длина образца	l	мм	28,480	5,0E-03	B	123,40	3,8E-01	0.0%
			28,480	1,7E-02	A		4,3E+00	0.5%
Диаметр образца	d	мм	29,877	5,0E-03	B	-235,25	1,4E+00	0.2%
			29,877	1,8E-02	A		1,7E+01	2.1%
Давление над образцом	p1	$10^5 \cdot \text{Па}$	1,262	5,0E-04	B	9562,08	1,1E+02	12.8%
			1,262	5,9E-04	A		-3,6E+00	0.4%
Давление под образцом	p2	$10^5 \cdot \text{Па}$	1,587	5,0E-04	B	12028,89	-1,3E+02	16.4%
			1,587	8,2E-04	A		5,3E+00	0.6%
Коэффициент газопроницаемости	K	$10^{-3} \cdot \text{мкм}^2$	3514,29	23,327				
		мД	3560,85	23,636				
Стандартная неопределенность типа А		$10^{-3} \cdot \text{мкм}^2$	5					
Стандартная неопределенность типа В		$10^{-3} \cdot \text{мкм}^2$	23					
Суммарная стандартная неопределенность		$10^{-3} \cdot \text{мкм}^2$	23					
Расширенная неопределенность (k=2; p=0.95)		$10^{-3} \cdot \text{мкм}^2$	47					

Таблица 2.96 – Результаты исследований метрологических характеристик эталонной установки, реализующей метод стационарной фильтрации

Наименование образца	Газ	Значение коэффициента газопроницаемости, 10^{-3} мкм ²		Метрологические характеристики						
		$1/P_{mean}$, 10/МПа	K	u_{A_0} , %	u_{B_0} , %	u_{co} , %	$U_0(k=2)$, %	S_0 , %	θ_0 , %	δ_0 , %
Корундовый цилиндр, диаметром 30 мм, длиной 30 мм, № 34	He	0,3	1,47	0,13	0,94	0,94	1,89	0,128	1,783	1,89
		0,4	1,60	0,12	0,86	0,86	1,73	0,123	1,63	1,73
		0,5	1,73	0,16	0,86	0,87	1,75	0,164	1,634	1,75
		0,6	1,85	0,18	0,93	0,94	1,88	0,179	1,763	1,88
		0,7	1,97	0,29	0,99	1,03	2,07	0,285	1,894	2,07
		0,8	1,89	1,03	0,53	1,16	2,32	1,034	1,002	2,32
	N ₂	0,3	1,19	0,17	0,18	0,24	0,49	0,168	0,340	0,49
		0,4	1,23	0,13	0,24	0,28	0,55	0,132	0,461	0,55
		0,5	1,28	0,22	0,45	0,50	1,00	0,222	0,849	1,00
		0,6	1,32	0,20	0,53	0,57	1,13	0,197	1,010	1,13
		0,7	1,37	0,54	0,66	0,85	1,70	0,539	1,251	1,70
		0,8	1,38	0,75	0,85	1,13	2,26	0,747	1,619	2,26
Корундовый цилиндр, диаметром 30 мм, длиной 30 мм, №30-601	He	0,2	2,81	0,04	0,12	0,12	0,25	0,041	0,224	0,25
		0,3	3,49	0,04	0,60	0,60	1,20	0,041	1,139	1,20
		0,4	4,10	0,04	0,25	0,26	0,51	0,043	0,479	0,51
		0,5	4,74	0,05	0,22	0,22	0,44	0,047	0,411	0,44
		0,6	5,32	0,04	0,85	0,85	1,71	0,041	1,626	1,71
		0,7	5,94	0,05	0,79	0,79	1,59	0,046	1,511	1,59
	N ₂	0,20	1,93	0,12	0,52	0,53	1,06	0,123	0,987	1,06
		0,31	2,15	0,1	0,63	0,64	1,28	0,105	1,204	1,28
		0,40	2,33	0,11	0,40	0,42	0,84	0,113	0,771	0,84

Наименование образца	Газ	Значение коэффициента газопроницаемости, 10^{-3} мкм ²		Метрологические характеристики						
		$1/P_{mean},$ 10/МПа	K	$u_{A_0}, \%$	$u_{B_0}, \%$	$u_{C_0}, \%$	$U_0(k=2),$ %	$S_0, \%$	$\theta_0, \%$	$\delta_0, \%$
		0,51	2,56	0,11	0,45	0,46	0,92	0,109	0,856	0,92
		0,60	2,76	0,10	0,56	0,57	1,14	0,102	1,072	1,14
		0,70	2,95	0,15	0,34	0,30	0,60	0,151	0,641	0,74
		0,80	3,16	0,10	0,59	0,47	0,93	0,098	1,128	1,20
		0,41	7,90	0,11	0,85	0,86	1,72	0,107	1,628	1,72
		0,51	8,36	0,10	0,87	0,88	1,75	0,097	1,66	1,75
Корундовый цилиндр, диа- метром 30 мм, длиной 30 мм, №1	He	0,71	9,19	0,11	0,38	0,4	0,79	0,107	0,725	0,79
		0,59	8,71	0,10	0,65	0,66	1,32	0,097	1,243	1,32
		0,2	31,76	0,05	0,83	0,83	1,66	0,047	1,581	1,66
		0,3	33,01	0,05	0,93	0,93	1,86	0,046	1,769	1,86
Корундовый цилиндр, диа- метром 30 мм, длиной 30 мм, № 35	He	0,4	34,37	0,04	0,89	0,90	1,79	0,044	1,703	1,79
		0,5	35,94	0,06	0,92	0,92	1,84	0,064	1,753	1,84
		0,6	37,43	0,07	0,53	0,53	1,07	0,067	1,007	1,07
		0,7	38,69	0,06	0,32	0,33	0,66	0,061	0,615	0,66
		0,8	39,77	0,05	0,83	0,83	1,66	0,055	1,574	1,66
		0,2	30,49	0,04	0,66	0,66	1,33	0,045	1,26	1,33
		0,3	30,81	0,07	0,63	0,63	1,26	0,067	1,194	1,26
	N ₂	0,4	31,25	0,04	0,63	0,63	1,26	0,042	1,201	1,26
		0,5	31,68	0,06	0,67	0,67	1,34	0,059	1,272	1,34
		0,6	32,15	0,04	0,27	0,27	0,54	0,045	0,508	0,54
		0,7	32,62	0,05	0,64	0,65	1,29	0,052	1,228	1,29
		0,8	32,98	0,04	0,19	0,20	0,40	0,045	0,37	0,40
		0,40	53,31	0,84	1,36	1,6	3,19	0,836	2,59	3,19

Наименование образца	Газ	Значение коэффициента газопроницаемости, 10^{-3} мкм ²		Метрологические характеристики						
		$1/P_{mean}$, 10/МПа	K	u_{A0} , %	u_{B0} , %	u_{C0} , %	$U_0(k=2)$, %	S_0 , %	θ_0 , %	δ_0 , %
Корундовый цилиндр, диаметром 30 мм, длиной 30 мм, №2		0,50	54,76	0,10	0,87	0,87	1,75	0,097	1,652	1,75
		0,60	57,39	0,10	0,91	0,92	1,84	0,097	1,739	1,84
		0,70	59,68	0,10	1,00	1,01	2,02	0,102	1,911	2,02
Корундовый цилиндр, диаметром 30 мм, длиной 30 мм, 3	He	0,40	80,82	0,10	0,87	0,88	1,76	0,097	1,666	1,76
		0,51	83,01	0,10	0,86	0,87	1,74	0,098	1,644	1,74
		0,61	85,22	0,10	0,84	0,84	1,69	0,097	1,599	1,69
		0,70	87,46	0,10	0,87	0,88	1,75	0,098	1,657	1,75
Корундовый цилиндр, диаметром 30 мм, длиной 30 мм, №36	He	0,2	235,09	0,19	0,10	0,22	0,43	0,191	0,19	0,43
		0,3	240,47	0,19	0,93	0,95	1,89	0,19	1,768	1,89
		0,4	246,15	0,19	0,28	0,34	0,67	0,189	0,530	0,67
		0,5	251,82	0,19	0,32	0,37	0,74	0,188	0,612	0,74
		0,6	256,92	0,19	0,27	0,33	0,66	0,190	0,515	0,66
Корундовый цилиндр, диаметром 30 мм, длиной 30 мм, №5	He	0,7	261,57	0,19	0,83	0,86	1,71	0,191	1,589	1,71
		0,8	267,47	0,20	0,74	0,77	1,53	0,200	1,409	1,53
		0,9	274,56	0,19	0,55	0,58	1,16	0,191	1,043	1,16
		0,2	231,59	0,19	0,72	0,74	1,49	0,188	1,372	1,49
		0,3	232,62	0,19	0,19	0,27	0,54	0,192	0,360	0,54
Корундовый цилиндр, диаметром 30 мм, длиной 30 мм, №6	N ₂	0,4	234,55	0,19	0,39	0,43	0,86	0,189	0,739	0,86
		0,5	236,34	0,19	0,16	0,25	0,50	0,188	0,308	0,5
		0,6	238,28	0,19	0,66	0,68	1,37	0,19	1,251	1,37
		0,7	240,22	0,19	0,65	0,68	1,35	0,188	1,236	1,35
		0,8	241,94	0,19	0,60	0,63	1,26	0,189	1,147	1,26
		0,9	243,65	0,19	0,72	0,74	1,48	0,189	1,367	1,48

Наименование образца	Газ	Значение коэффициента газопроницаемости, 10^{-3} мкм ²		Метрологические характеристики						
		$1/P_{mean}$, 10/МПа	K	u_{A0} , %	u_{B0} , %	u_{C0} , %	$U_0(k=2)$, %	S_0 , %	θ_0 , %	δ_0 , %
37	He	0,2	1100,1	0,13	0,51	0,53	1,06	0,126	0,977	1,06
		0,3	1109,1	0,13	0,91	0,92	1,84	0,128	1,738	1,84
		0,4	1124,7	0,13	0,64	0,65	1,29	0,125	1,210	1,29
		0,5	1139,0	0,19	0,17	0,25	0,50	0,187	0,322	0,50
		0,6	1154,6	0,16	0,78	0,79	1,58	0,157	1,478	1,58
		0,7	1183,9	0,16	0,91	0,92	1,84	0,162	1,729	1,84
		0,8	1217,7	0,13	0,95	0,96	1,91	0,128	1,808	1,91
		0,9	1237,7	0,12	0,10	0,15	0,31	0,116	0,192	0,31
38	He	0,2	2145,2	0,16	0,13	0,21	0,42	0,164	0,244	0,42
		0,3	2160,1	0,15	0,61	0,63	1,26	0,155	1,160	1,26
		0,4	2181,8	0,11	0,54	0,55	1,11	0,109	1,036	1,11
		0,5	2195,9	0,13	0,53	0,54	1,08	0,131	1,001	1,08
		0,6	2217,3	0,13	0,35	0,37	0,74	0,127	0,664	0,74
		0,7	2244,4	0,11	0,64	0,65	1,31	0,109	1,227	1,31
		0,8	2293,7	0,11	0,9	0,91	1,82	0,108	1,722	1,82
		0,9	2353,2	0,10	0,94	0,95	1,89	0,103	1,792	1,89
Корундовый цилиндр, диа- метром 30 мм, длиной 30 мм, №6	He	0,40	3585,5	0,10	0,86	0,87	1,74	0,10	1,646	1,74
		0,51	3612,5	0,10	0,82	0,82	1,65	0,101	1,559	1,65
		0,61	3635,0	0,10	0,86	0,86	1,73	0,102	1,635	1,73
		0,71	3668,6	0,10	0,85	0,86	1,71	0,098	1,623	1,71
		0,81	3710,8	0,13	0,86	0,87	1,73	0,133	1,633	1,73

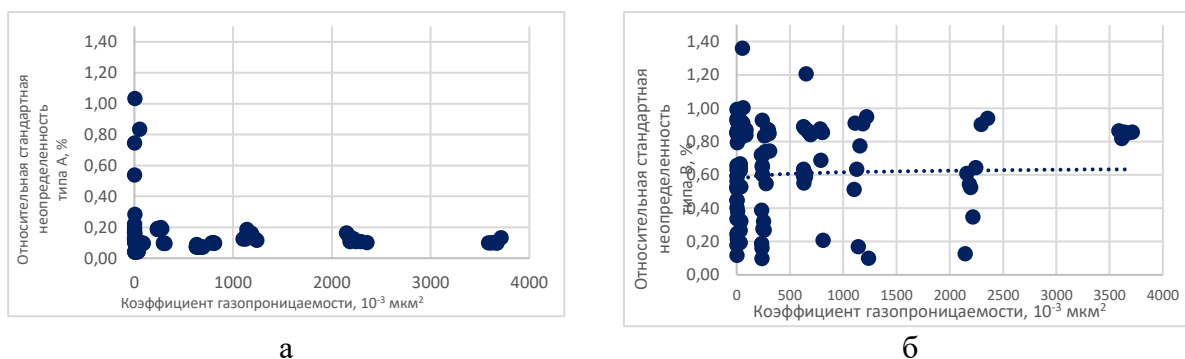


Рисунок 2.53 - Зависимость стандартных неопределенностей типа А (а) и типа В (б) от коэффициента газопроницаемости, соответственно

Таблица 2.97 – Метрологические характеристики эталонной установки, реализующей метод стационарной фильтрации

Наименование характеристики	Значение характеристики
Диапазон коэффициент газопроницаемости	от $1 \cdot 10^{-3}$ до 5 мкм^2
Относительное СКО результата измерений, S_0 , % ($n=5$)	от 0,04 до 1,2
Границы относительной неисклѳченной систематической погрешности, θ_0 , % ($P=0,95$)	от 0,17 до 2,7
Относительная стандартная неопределѳнность типа А (для 5 независимых измерений), u_{A0} , %	от 0,04 до 1,2
Относительная стандартная неопределѳнность типа В, u_{B0} , %	от 0,09 до 1,4

Таблица 2.98 – Метрологические характеристики усовершенствованного ГЭТ 210

Наименование характеристики	Значение характеристики					
	Удельная адсорбция	Удельная поверхность	Удельный объем пор	Размер пор	Открытая пористость	Коэффициент газопроницаемости
Диапазон	от 0,001 до 250 моль/кг	от 0,10 до 2500 м ² /г	от 0,05 до 2,00 см ³ /г	от 0,4 до 70000 нм	от 3 до 50 %	от 1·10 ⁻³ до 5 мкм ²
Относительное СКО результата измерений, S_0 , % ($n=5$)	от 0,02 до 1,0	от 0,05 до 0,8	от 0,09 до 0,9	от 0,09 до 2,0	от 0,002 до 1,5	от 0,04 до 1,2
Доверительные границы относительной неисключённой систематической погрешности, θ_0 , % ($P=0,95$)	от 0,2 до 1,0	от 0,4 до 1,1	от 0,1 до 1,1	от 0,25 до 5,0	от 0,04 до 2,1	от 0,17 до 2,7
Относительная стандартная неопределённость типа А, u_{A0} , % ($n=5$)	от 0,02 до 1,0	от 0,05 до 0,8	от 0,09 до 0,9	от 0,09 до 2,0	от 0,002 до 1,5	от 0,04 до 1,2
Относительная стандартная неопределённость типа В, u_{B0} , %	от 0,09 до 0,5	от 0,2 до 0,6	от 0,05 до 0,6	от 0,13 до 2,6	от 0,02 до 1,1	от 0,09 до 1,4

По результатам проведенных исследований метрологических характеристик эталонных установок ГЭТ 210-2014 был усовершенствован и успешно представлен межведомственной комиссии и на научно-технической комиссии Росстандарта в ноябре 2019 г. Обобщенные метрологические характеристики усовершенствованного ГЭТ 210 приведены в таблице 2.98. В состав ГЭТ 210 включены 17 эталонов сравнения с аттестованными значениями сорбционных свойств, открытой пористости, коэффициента газопроницаемости: ЭС 251-01 алюминиевая пленка, (изотерма II типа); ЭС 251-02 - Al₂O₃ (изотерма IV типа), ЭС 251-03 Y цеолит - (изотерма I типа), ЭС 251-04 порошок Cu (изотерма II типа), ЭС 251-210-06 ÷ ЭС 251-210-10 эталоны сравнения открытой пористости и газопроницаемости на основе корундовых цилиндров (имитаторы горных пород); Al₂O₃ ЭС 251-210-11, Al₂O₃ ЭС 251-210-12 эталоны сравнения пористости на основе керамических мембран из оксида алюминия, ЭС 251-210-13 ÷ ЭС 251-210-17 эталоны сравнения открытой пористости на основе цилиндров из нержавеющей стали (имитаторы) (таблица 2.99).

Таблица 2.99 – Метрологические характеристики эталонов сравнения, входящих в состав усовершенствованного ГЭТ 210

Наименование характеристики	Значение характеристики					
	Удельная адсорбция	Удельная поверхность	Удельный объем пор	Размер пор	Открытая пористость	Коэффициент газопроницаемости
Диапазон	от 0,001 до 250 моль/кг	от 0,10 до 2500 м ² /г	от 0,05 до 2,00 см ³ /г	от 0,7 до 70000 нм	от 3 до 50 %	от 1·10 ⁻³ до 5 мкм ²
Доверительные границы относительной погрешности, δ_o , % (P=0,95)	от 0,4 до 2,0	от 0,4 до 2,0	от 0,5 до 2,0	от 0,6 до 4,0	от 0,05 до 2,2	от 0,4 до 3,0
Относительная суммарная стандартная неопределённость, u_{Co} , %	от 0,2 до 1,0	от 0,2 до 1,0	от 0,25 до 1,0	от 0,3 до 2,0	от 0,025 до 1,1	от 0,2 до 1,5

Выводы по главе 2

1) В данной главе описана аппаратура ГЭТ 210 Государственного первичного эталона единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ и материалов. Показано, что в данный эталон включено 5 эталонных установок, реализующих пять высокоточных методов измерений: газоадсорбционный (объемный) метод физической сорбции газов (азота, криптона, аргона), метод ртутной порометрии, метод стационарной фильтрации по азоту и гелию, метод гелиевой пикнометрии при атмосферном давлении и в пластовых условиях и метод гидростатического взвешивания. Установка для измерений открытой пористости и коэффициента газопроницаемости в пластовых условиях была модернизирована, и для ее функционирования были разработаны алгоритмы, которые заложены в разработанном специализированном программном обеспечении для автоматической обработки результатов измерений и связанной с ней расширенной неопределенности. Для каждой эталонной установки исследованы неопределенности встроенных высокоточных датчиков из числа: температуры, давления, расхода, а также встроенных объемов. Приведены выбранные физико-математические модели с учетом используемой аппаратуры ГЭТ 210, положенные в основу воспроизведения единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости, представлено их обоснование.

2) 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) непористого SiO₂, микропористого цеолита, мезопористых оксидов Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ и С. Показано, что влияние убывает в ряду: температура дегазации > давление дегазации > время дегазации > масса навески. Выбраны оптимальные параметры проведения измерений сорбционных свойств веществ: Al, Cu, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, 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 Al₂O₃, а также цилиндры из нержавеющей стали) практически не значимо на уровне случайного разброса между результатами измерений, поэтому они не учитываются при оценивании полного бюджета неопределенности.

3) 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 уравнении 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 газоадсорбционным 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.

4) На основе проведенных исследований разработаны методики воспроизведения и расчета неопределенности, которые входят в состав эксплуатационной документации на ГЭТ 210:

- МВ-10-251-ГЭТ-210-2016 Методика воспроизведения единицы удельной адсорбции (сорбционной емкости) газа твердыми веществами и материалами на ГЭТ 210;
 - МВ-11-251-ГЭТ-210-2016 Методика воспроизведения единиц удельной поверхности, удельного объема и диаметра пор мезопористых, макропористых и непористых твердых веществ и материалов на ГЭТ 210;
 - МВ-12-251-ГЭТ-210-2016 Методика воспроизведения единиц удельного объема и диаметра пор твердых микропористых веществ и материалов на ГЭТ 210;
 - МВ-20-251-ГЭТ-210-2018 Методика воспроизведения размера пор твердых веществ и материалов на ГЭТ 210-2019. Эталонная установка, реализующая метод ртутной порометрии;
 - МВ-21-251-ГЭТ-210-2019 Методика воспроизведения единиц пористости и газопроницаемости твердых веществ и материалов на эталонных установках, реализующих метод гелиевой пикнометрии и стационарной фильтрации;
 - МРН-12-251-ГЭТ-210-2016 Методика расчета неопределенности воспроизведения единицы удельной адсорбции (сорбционной емкости) газа твердыми веществами и материалами на ГЭТ 210;
 - МРН-13-251-ГЭТ-210-2016 Методика расчета неопределенности воспроизведения единиц удельной поверхности, удельного объема пор, среднего диаметра пор, а также преобладающих диаметров пор мезопористых, макропористых и непористых твердых веществ на ГЭТ 210;
 - МРН-14-251-ГЭТ-210-2016 Методика расчета неопределенности воспроизведения единиц удельного объема пор и диаметра пор микропористых твердых веществ и материалов на ГЭТ 210;
 - МРН-21-ГЭТ-210-2018 Методики оценивания неопределенности воспроизведения размера пор твердых веществ и материалов на ГЭТ 210. Эталонная установка, реализующая метод ртутной порометрии;
 - МРН-22-ГЭТ-210-2019 Методика оценивания неопределенности воспроизведения единиц пористости и газопроницаемости твердых веществ и материалов на эталонных установках, реализующих метод гелиевой пикнометрии и стационарной фильтрации.
- 5) Проведены экспериментальные исследования метрологических характеристик эталонных установок, входящих в состав ГЭТ 210, с применением зарубежных стандартных образцов, стандартных образцов утвержденных типов, а также с применением других твердых веществ: непористых (непористый SiO_2 , пленка Al), микропористых (образцы цеолитов), мезопористых (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 и C), макропористых (керамические образцы на основе Al_2O_3 , цилиндры из нержавеющей стали) для охвата широких диапазонов единиц величин, характеризующих пористость и проницаемость твердых веществ и материалов. Определены метрологические характеристики эталонных установок, 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 $u_{A_0} = 0,02\% - 1,0\%$ и $u_{B_0} = 0,09\% - 0,5\%$, удельной поверхности в диапазоне от 0,1 до 2500 $\text{m}^2/\text{г}$ 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 $\text{cm}^3/\text{г}$ 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 мкм^2 с $u_{A_0} = 0,04\% - 1,2\%$ и $u_{B_0} = 0,09\% - 1,4\%$.

Глава 3 Разработка средств передачи единиц величин, характеризующих пористость и проницаемость твердых веществ и материалов¹

3.1 Научно-методические принципы разработки и производства стандартных образцов

Метрологическое обеспечение анализаторов пористости и газопроницаемости требует наличия стандартных образцов с размерами пор от 0,4 до 70000 нм в зависимости от физико-химического принципа, положенного в основу работы анализатора. В частности, для газоадсорбционного метода необходимы стандартные образцы порошкообразных веществ (непористые и микро- и мезопористые) в диапазоне размеров пор от 0,4 до 100 нм, для метода ртутной порометрии - от 2 до 70000 нм. Кроме того, материал 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.3.1, 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). В частности, для оценки предварительных данных о наличии определенного типа пор у материала-кандидата в СО и определении типа изотермы сорбции по IUPAC были применены такие методы как: электронная и оптическая микроскопия, метод ртутной порометрии, метод газовой адсорбции. Идентификация материалов проводилась методами энергодисперсионной спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, методом ИК-Фурье спектроскопии.

Разработанные подходы опробованы и применены при разработке СО для метрологического обеспечения широкого круга СИ, реализующих методы: газоадсорбционный, газовую пикнометрию, ртутную порометрию, газовую пикнометрии, 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. Конкретные примеры применения созданного подхода приведены в 3.2 – 3.4.

¹ Основное содержание главы изложено в работах [288-290, 293-295, 297, 300, 301, 310, 312-314, 322-324, 326-330, 332-335, 338]

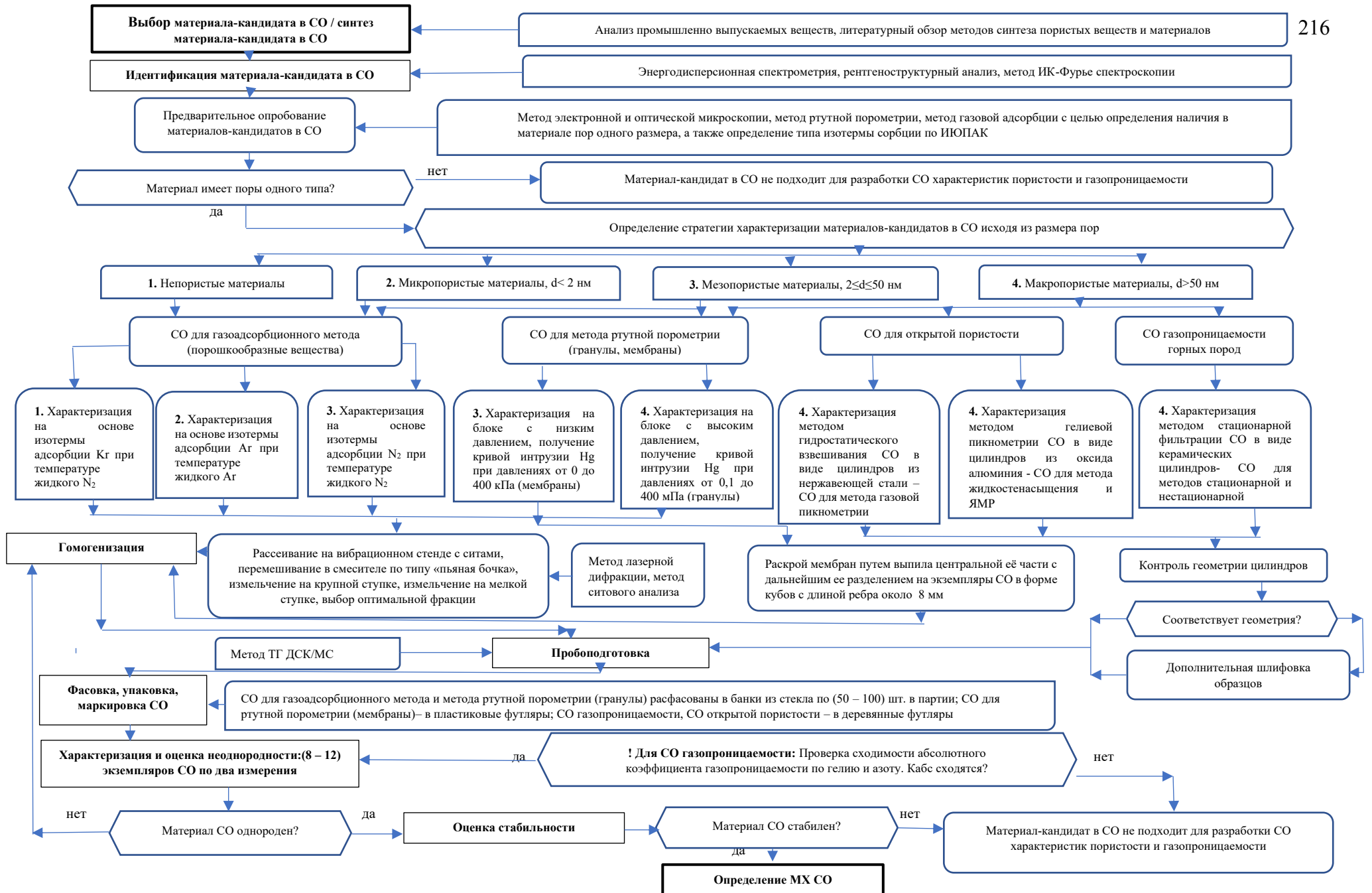


Рисунок 3.1 - Общая схема разработки и изготовления ЭС и СО

3.2 Разработка стандартных образцов для газодсорбционного метода

3.2.1 Общие сведения. Материалы СО

Разработка стандартных образцов необходима для метрологического обеспечения газодсорбционных 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 (макропористые и непористые вещества проявляют себя одинаково при использовании газодсорбционного метода).

Микропористые тела имеют кривую сорбции I типа в соответствии с классификацией IUPAC. Для проведения измерения таких материалов необходимо создавать относительное давление в диапазоне от $1,0 \cdot 10^{-6}$ до $1,0 \cdot 10^{-1}$, и, как правило, в качестве адсорбата рекомендуется использовать аргон [17].

Макропористые и непористые тела имеют кривую сорбции II типа в соответствии с классификацией IUPAC. Для проведения измерения таких материалов необходимо создавать относительное давление в диапазоне от 0,1 до 1,0, при этом изменения удельной адсорбции обычно малы, поэтому для таких материалов рекомендуется использовать криптон, поскольку он имеет значительно более низкие значения давления насыщения, в связи с этим чувствительность измерений удельной поверхности с помощью криптона значительно выше, чем азота [17]. Для характеристики таких материалов стандартных образцов выбран криптон, при этом азот также дает сопоставимые результаты.

Мезопористые тела, имеющие кривую сорбции IV типа в соответствии с классификацией IUPAC, имеют наибольшее значение для промышленности ввиду наибольшей распространенности важнейших объектов с таким размером пор, поэтому наибольшее число разработанных стандартных образцов имеют размер пор от 2 до 50 нм [17].

В таблице 3.1. представлены общие сведения о стандартных образцах утвержденного типа на основе оксида кремния в виде кварцевого песка и силикагеля, углерода, оксида алюминия и цеолита и эталоне сравнения на основе алюминиевой пленки с аттестованными характеристиками адсорбции, удельной поверхности, удельного объема пор, среднего диаметра пор или преобладающего диаметра пор, разработанных с помощью газодсорбционного метода.

Таблица 3.1 – Общие сведения о стандартных образцах и ЭС, разработанных с применением газодсорбционного метода

Номер СО, материал СО	Интервал допускаемых аттестованных значений СО				
	Удельная поверхность S , м ² /г	Удельный объем пор V , см ³ /г	Преобладающий диаметр пор, нм	Средний диаметр пор, $4V/S$, нм	Удельная адсорбция газа при температуре жидкого азота или аргона (адсорбат/жидкий азот или аргон), моль/кг
ЭС 251-01 Al	0,003-0,10	-	-	-	0,0009-0,0015 при P/P_0 от 0,05 до 0,30 (Кг, жидкий N ₂)
ГСО 10900- 2017 SiO ₂	от 0,2 до 1,0	-	-	-	0,004-0,010 при P/P_0 от 0,05 до 0,30 (Кг, жидкий N ₂)
ГСО 10735- 2015 C	от 30 до 60	от 0,1 до 0,5	-	от 10 до 20	от 0,05 до 10,0 при P/P_0 от $0,5 \cdot 10^{-3}$ до 0,992 (N ₂ , жидкий N ₂)

Номер СО, материал СО	Интервал допускаемых аттестованных значений СО				
	Удельная поверхно- сть S , м ² /г	Удельный объем пор V , см ³ /г	Преобла- дающий диаметр пор, нм	Средний диаметр пор, $4V/S$, нм	Удельная адсорбция газа при температуре жидкого азота или аргона (адсорбат/жидкий азот или аргон), моль/кг
ГСО 10449- 2014 Al ₂ O ₃	от 100 до 300	от 0,2 до 1,0	-	от 5 до 20	от 1,5 до 25 при P/P_0 от 0,1 до 0,99 (N ₂ , жидкий N ₂)
ГСО 11131- 2018 SiO ₂	от 200,0 до 400,0	от 0,500 до 1,500	-	от 10,00 до 20,00	от 2,000 до 33,00 при P/P_0 от 0,014 до 0,999 (N ₂ , жидкий N ₂)
ГСО 11155- 2018 SiO ₂	от 400,0 до 800,0	от 0,500 до 1,500	-	от 1,00 до 10,00	от 2,000 до 33,00 при P/P_0 от 0,0008 до 0,999 (N ₂ , жидкий N ₂)
ГСО 11154- 2018 SiO ₂	от 400,0 до 1000,0	от 0,200 до 0,800	-	от 1,00 до 10,00	от 2,000 до 33,00 при P/P_0 от 0,0008 до 0,999 (N ₂ , жидкий N ₂)
ГСО 10734- 2015 Цеолит*	от 500 до 1200	от 0,1 до 0,5	от 0,4 до 0,9	-	от 0,001 до 20,0 при P/P_0 от $1,0 \cdot 10^{-6}$ до $1,0 \cdot 10^{-1}$ (Ar, LAr)

Таким образом, набор разработанных СО и ЭС закрывают значения удельной поверхности, начиная от 0,2 до 1200 м²/г, размер пор от микропористых до макропористых материалов, обеспечивая метрологическое обеспечения анализаторов, основанных на газоадсорбционном методе измерений.

Экспериментальные исследования по изготовлению стандартных образцов заключались в выборе исходных материалов СО, которые удовлетворяли бы требованиям технического задания на разработку и были достаточно однородными и стабильными. Дополнительно выбранные материалы были исследованы различными физико-химическими методами. В работе представлены результаты только для тех веществ, которые по результатам исследований были признаны как соответствующие целевому назначению.

Цеолит

Цеолиты - большая группа близких по составу и свойствам минералов, водные алюмосиликаты кальция и натрия из подкласса каркасных силикатов, со стеклянным или перламутровым блеском, известных своей способностью отдавать и вновь поглощать воду в зависимости от температуры и влажности [17]. Кристаллическая структура природных и искусственных цеолитов образована тетраэдрическими группами SiO_{2/4} и AlO_{2/4}, объединёнными общими вершинами в трёхмерный каркас, пронизанный полостями и каналами (окнами) размером 2-15 ангстрем (рис.3.2). Открытая каркасно-полостная структура цеолитов [AlSi]O₄ имеет отрицательный заряд, компенсирующийся противоионами (катионами металлов, аммония, алкиламмония и др. ионов, введённых по механизму ионного обмена) и легко дегидратирующимися молекулами воды.

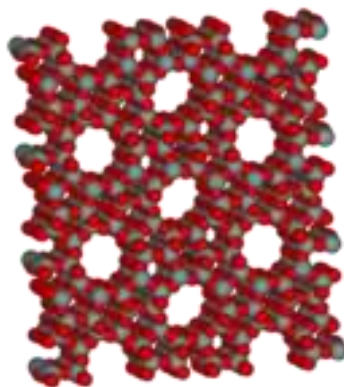


Рисунок 3.2 – Кристаллическая структура цеолита

Идентификация цеолита проведена энергодисперсионным методом. Измерения выполнены с помощью энергодисперсионного спектрометра Oxford INCA X-max 80, установленного на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-7001F. Результаты энергодисперсионного анализа микропористого цеолита представлены в таблице 3.2 и на рисунке 3.3. По результатам энергодисперсионного анализа видно, что исследуемый цеолит содержит в основном следующие элементы: Al, O, Na, Si, а также примеси K и Ca, содержание которых менее 0,1 %. Таким образом, материал соответствует химическому составу цеолитов и структуре цеолитов $Na_{86}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}] \cdot xH_2O$.

Для гомогенизации материал СО был предварительно тщательно перемешан в течение 6 часов на смесителе по типу «пьяная бочка».

Таблица 3.2 – Общие сведения о разработанных стандартных образцах

№	Элемент	Массовая доля элемента, %
1	O	53,39
2	Na	14,40
3	Al	15,69
4	Si	16,12
5	K	0,19
6	Ca	0,21

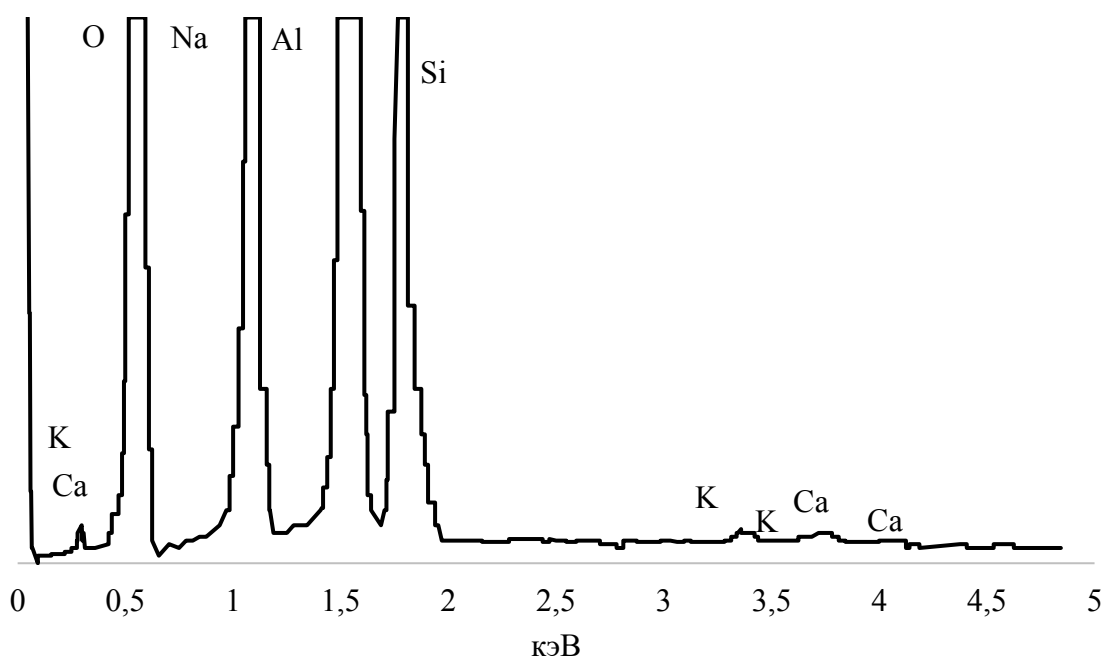


Рисунок 3.3 – Энергодисперсионный спектр цеолита

Оксид алюминия

Материалом стандартного образца является нанопористый оксид алюминия, который выпускается в соответствии с ТУ 2163-015-94262278-2009 и представляет собой гранулы длиной от 3 до 9 мм, толщиной 3 мм. В первоначальном виде (в виде гранул) материал стандартного образца был исследован на неоднородность и был признан недостаточно однородным, после чего гранулы были измельчены на двух лабораторных мельницах Pulverisette 13 фирмы Fritsch GmbH и Pulverisette 2 фирмы Fritsch GmbH до прохождения материала через сито 400 мкм, затем тщательно перемешаны в течение 6 часов на смесителе по типу «пьяная бочка», и вновь проведены исследования однородности, которые показали уменьшение стандартной неопределённости от неоднородности вдвое, что было принято приемлемым для использования материала по назначению.

Идентификация оксида алюминия проведена энергодисперсионным методом. В результате исследований были установлены основные примеси в материале, и было оценено их содержание (таблица 3.3, рисунок 3.4).

Таблица 3.3 – Результаты измерений массовой доли элементов в мезопористом оксиде алюминия энергодисперсионным методом

№	Элемент	Массовая доля элемента, %
1	O	47,64
2	Na	0,04
3	Mg	0,08
4	Al	51,84
5	Si	0,08
6	S	0,11
7	Ca	0,07

Из стехиометрии оксида алюминия массовая доля алюминия должна составлять 52,93 %, а массовая доля кислорода 47,07 %. Таким образом, массовая доля кислорода больше теоретической на 0,56 %, а массовая доля алюминия меньше на 1,08 %. Последнее показывает, что кислород входит в состав других соединений в анализируемом образце помимо оксида алюминия. Анализируя данные о составе анализируемого образца, можно сделать предположение об отсутствии летучих веществ в составе мезопористого оксида алюминия, а также о достаточно высокой чистоте материала (~99.5 %).

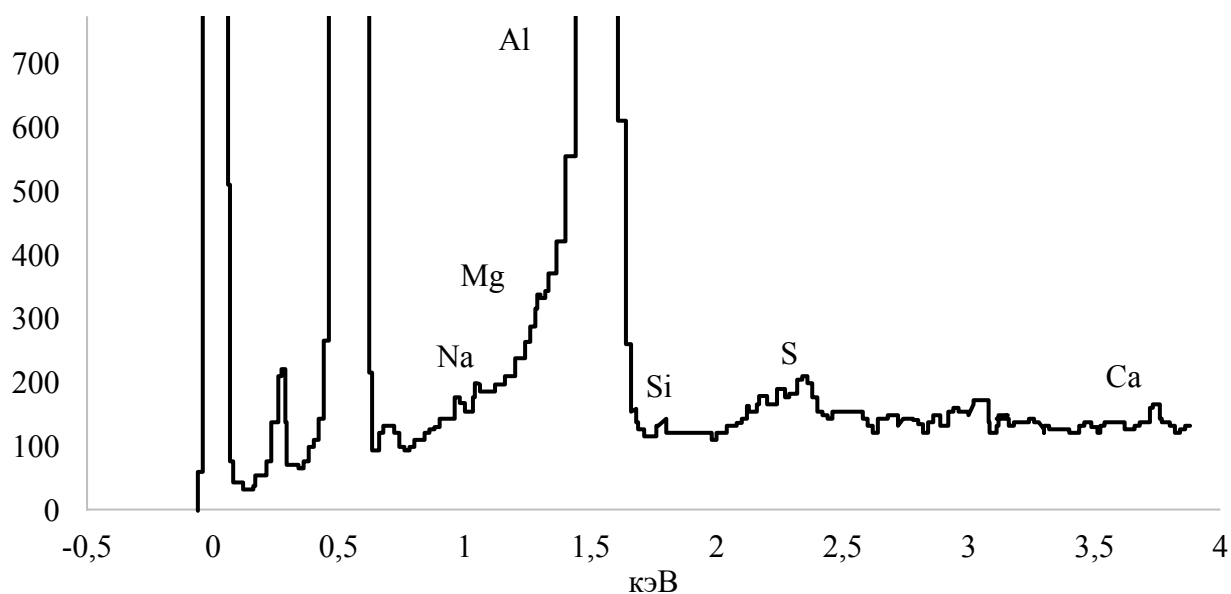


Рисунок 3.4 – Энергодисперсионный спектр мезопористого оксида алюминия (Al_2O_3)

Углерод

В качестве материала стандартного образца был выбран технический углерод по ТУ 38 41558-97 марки N-550. Основные физико-химические показатели приведены в таблице 3.4. Для повышения однородности в материал СО были убраны крупные частицы и была выбрана основная фракция (менее 500 мкм), которая затем тщательно перемешана в течение 6 часов на смесителе по типу «пьяная бочка».

Таблица 3.4 – Основные физико-химические показатели технического углерода марки N-550

№ п/п	Физико-химические показатели	N – 550	
		Показатели по ASTM	Показатели по ТУ 38 41558-97
1	Удельная внешняя поверхность (STSA), м ² /г		39
2	Йодное число, г/кг	43 - 6	43
3	Абсорбция дибутилфталата, см ³ /100г	121 - 6	121
4	pH водной суспензии		6 - 8
5	Массовая доля потерь при нагревании, %, не более	1,5	1,2
6	Массовая доля остатка, %, не более, после просева через сито с сеткой:		
7	– 05	0,001	0,001
8	– 0045	0,1	0,1
9	Массовая доля общей серы, %, не более		1,1
10	Массовая доля пыли (мелких частиц) в гранулированном углероде, %, не более	7,0	7,0
11	Насыпная плотность гранулированного углерода, кг/м ³	360 ± 30	360
12	Зольность, %, не более	1,0	0,45
13	Прочность отдельных гранул, г.	-	25 - 100
14	Сила окраски относительно ITRB, %	-	–

№ п/п	Физико-химические показатели	N – 550	
		Показатели по ASTM	Показатели по ТУ 38 41558- 97
15	Абсорбция дибутилфталата сжатого образца, см ³ /100 г	-	85
16	Удельная площадь поверхности по адсорбции азота (NSA), м ² /г	-	40

Оксид кремния

В ходе разработки стандартных образцов исследованию подвергались различные материалы-кандидаты в СО. В частности, была предпринята попытка синтеза материалов с необходимыми характеристиками пористости: синтезированы микро- и макропористые силикагели в основной среде с использованием смеси первичных дистиллированных алкиламинов в качестве структурообразующего агента методом темплатного золь-гель синтеза. Процедура синтеза заключалась в следующем: амин растворяли в этиловом спирте или водно-спиртовом растворе, затем в процессе перемешивания добавляли тетраэтилортосиликат до образования геля. Полученный гель помещали в чашки Петри и сушили в сушильном шкафу в течение 24 часов при температуре 70 °С до тех пор, пока масса образца становилась неизменной. Затем образцы помещали в кварцевые плоскодонные чашки и прокаливали в атмосфере при температуре от 500 °С до 700 °С.

Результаты исследования характеристик пористости данных материалов приведены в работах [288-290]. Однако, в процессе использования синтезированных образцов было обнаружено одновременное присутствие микро- и мезопор одновременно, что приводит к плохой линейности в координатах БЭТ. Другим недостатком таких материалов является достаточно дорогостоящий синтез.

Дальнейшие исследования различных силикагелей позволили найти промышленно выпускаемые материалы, которые лишены вышеупомянутых недостатков.

Таким образом, для создания СО использован порошок кварцевого песка производства SIGMA-ALDRICH (кат. № 83340). Основные характеристики кварцевого песка приведены в таблице 3.5.

Масса СО, достаточная для проведения измерений удельной поверхности в условиях повторяемости, составляет около (3-5) г. Было решено расфасовать каждый экземпляр СО по 25 г в стеклянные банки с крышками для длительного хранения.

Таблица 3.5 – Основные физико-химические показатели материала СО кварцевого песка

№ п/п	Характеристика	Результат
1	Потеря веса	0,2 %
2	Массовая доля кальция	200 мг/кг
3	Массовая доля кадмия	50 мг/кг
4	Массовая доля кобальта	50 мг/кг
5	Массовая доля меди	50 мг/кг
6	Массовая доля железа	50 мг/кг
7	Массовая доля калия	500 мг/кг
8	Массовая доля натрия	100 мг/кг
9	Массовая доля никеля	50 мг/кг
10	Массовая доля свинца	50 мг/кг
11	Массовая доля цинка	50 мг/кг
12	Массовая доля хлорид ионов	50 мг/кг

Для повышения однородности материала порошка непористого кварцевого песка была выделена ситовым методом фракция с размером частиц менее 100 мкм, а затем материал был проанализирован лазерным гранулометром, показано, что распределение имеет частицы от 0,5 до 100 мкм, преобладающий размер частиц кварцевого песка составляет 34 мкм (рис.3.5).

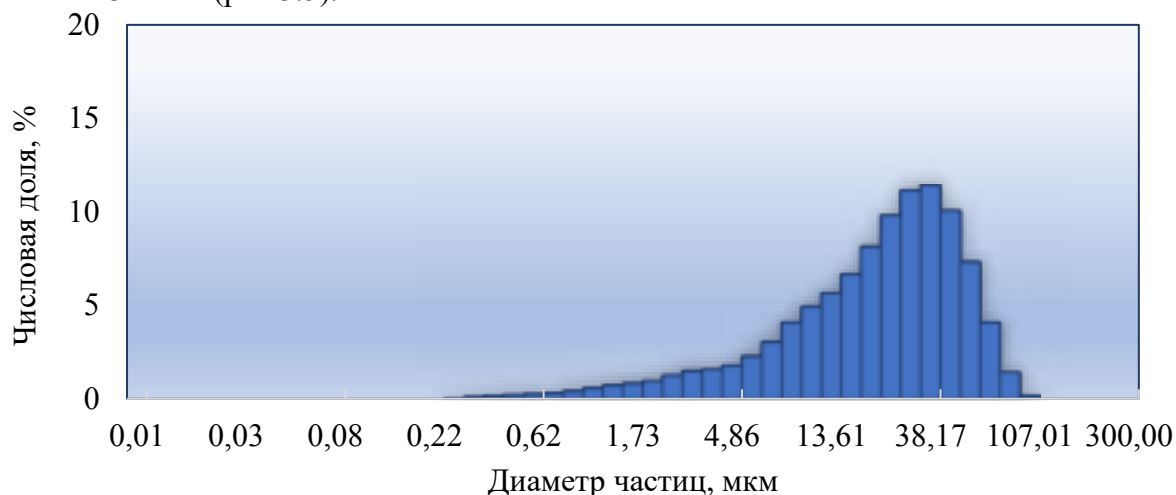


Рисунок 3.5 – Результат измерения распределения частиц кварцевого песка по размерам

Другие три материала силикагелей высокой чистоты были также приобретены в компании Sigma Aldrich, для которых для повышения гомогенности были выделены основные фракции, которые тщательно перемешивались в течение 6 часов на смесителе по типу «пьяная бочка», а затем охарактеризованы методом лазерной дифракции и показано:

- образец с размером пор 2,2 нм имеет размер частиц (76-600) мкм,
- образец с размером пор 6 нм имеет размер частиц (63-200) мкм,
- образец с размером пор 15 нм имеет размер частиц (76-246) мкм.

Алюминиевая пленка

Данный эталон сравнения был специально изготовлен из алюминиевой пленки для метрологического обеспечения низких значений удельной поверхности и снижения стандартной неопределенности, обусловленной неоднородностью дисперсных твердых веществ. Конструкция изготовленного ЭС схематически изображена на рисунке 3.6. Данный ЭС представляет собой стеклянный контейнер, в котором помещается алюминиевая пленка, свернутая в рулон и который может быть непосредственно подключен к средствам измерений удельной адсорбции газов и удельной поверхности.

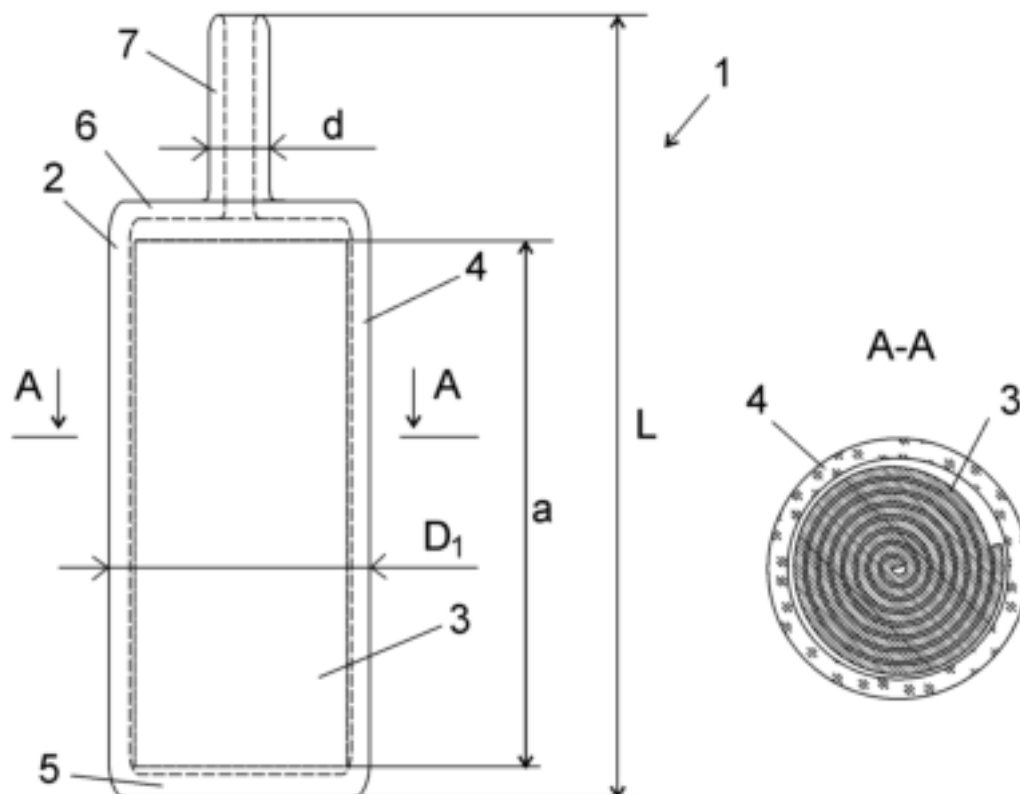


Рисунок 3.6 - ЭС общей и удельной поверхности. Вид сбоку и вид А-А сечения плоскостью А.

На рисунке 3.6 обозначены следующие позиции:

- 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

Алюминиевую пленку толщиной D , равной 0,25 мм, тщательно протерли тканью, смоченной в деионизованной воде, затем в спирте. Затем высушили в сушильном шкафу при температуре 80 °С в течение 6-ти часов. После сушки алюминиевую пленку раскроили в прямоугольник шириной a , равной 150 мм, и длиной b , равной 820 мм, свернули выкроенный (вырезанный) лист в виде рулона 3 и поместили в стеклянный цилиндр 4, который затем запаяли с установкой трубки 7 для подключения стандартного образца к порту поверяемого или калибруемого средства измерения. Диаметр d трубки 7 соответствует диаметру штатной пробирки прибора, поэтому подключение не требует использования переходника.

Расчет геометрической площади ($a = 150$ мм, $b = 820$ мм, $D = 0,25$ мм):

$$S_{\text{геом}} = a \cdot b \cdot 2 + 2(a + b) \cdot D = 15 \cdot 82 \cdot 2 + 2 \cdot (15 + 82) \cdot 0,025 = 2464,85 \text{ см}^2 \quad (3.1)$$

Масса пленки составляет $m = 32,87571$ г.

Удельная поверхность равняется:

$$S_{\text{уд.геом}} = \frac{S_{\text{геом}}}{m} = 75 \text{ см}^2/\text{г} \quad (3.2)$$

Учет коэффициента линейного термического расширения алюминиевой пленки

Площадь образовавшегося прямоугольника с двух сторон равна (границы будут изменять размеры аналогично, и их вклад мал, в связи с чем, не рассматривается для простоты рассуждений в дальнейшем):

$$S_1 \cong 2a(1 + \alpha\Delta T) * b(1 + \alpha\Delta T) = ab(1 + \alpha\Delta T)^2 \quad (3.3)$$

Т.к. $|\alpha\Delta T| = |24,58 * 10^{-6}(-196 - 20)| = 0,0053 \ll 1$, то $(1 + \alpha\Delta T)^2 \cong 1 + 2\alpha\Delta T$.

Окончательно,

$$\beta = \frac{S_1}{S_{геом}} = 1 + 2\alpha\Delta T = 1 - 2 * 24,58 * 10^{-6} * 216 = 0,98938, \quad (3.4)$$

где $S_{геом} = 2ab$ - площадь прямоугольника при температуре 20 °С.

При введении поправки на сжимаемость алюминиевой пленки при низких температурах 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 эталона сравнения (стандартного образца) (таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Метрологические характеристики ЭС 251-01

Наименование	Общая поверхность (БЭТ), $S_{общ}$, см^2	Удельная поверхность (БЭТ), S , $\text{см}^2/\text{г}$	Удельная адсорбции криптона, $A(P/P_0)=0,10$, моль/кг	Удельная адсорбции 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

Анализ данных таблицы 3.1 показывает, что экспериментальное значение удельной поверхности ниже рассчитанного теоретически на 32 %. Это подтверждает необходимость проведения тщательных измерений перед применением, т.к. вероятно, что часть поверхности алюминиевой пленки становится недоступной для молекул газа ввиду плотного прилегания слоев алюминиевой пленки между собой в рулоне. Тем не менее, такой ЭС позволил проводить контроль метрологических характеристик средств измерений низких значений удельной поверхности, которые работают с использованием в качестве адсорбата – криптона. На данный образец был получен патент № 2596227 «Стандартный образец для метрологического обеспечения средств измерений общей и удельной поверхности и способ его изготовления». Данный эталон сравнения (стандартный образец) 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).

3.2.2 Подбор условий термотренировки стандартных образцов, аттестованных газоадсорбционным методом

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. Режимы обезвоживания и дегазации пористых материалов должны выбираться в зависимости от природы материала. При выборе режимов стоит 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 или охрупчивание, что приведет к его постепенному

разрушению. Кроме того, ввиду варьирования температуры и давления в широких пределах в ходе проведения термотренировки, возможно предположить наличие фазовых переходов.

Вышеперечисленные процессы могут служить источником неопределенности, обусловленной нестабильностью измеряемых свойств, и как следствие, вызывать неудовлетворительную повторяемость результатов измерений характеристик пористости. В связи с этим были проведены исследования материалов СО методом дифференциально-сканирующей термогравиметрии с масс-спектрометрическим детектированием. Измерения выполнены на термоанализаторе STA 409, который сопряжен с масс-спектрометром Aelos фирмы Netsch.

На рисунках 3.7 – 3.12 представлены результаты исследований цеолита, оксида алюминия, оксида кремния методом ТГ-ДСК/МС.

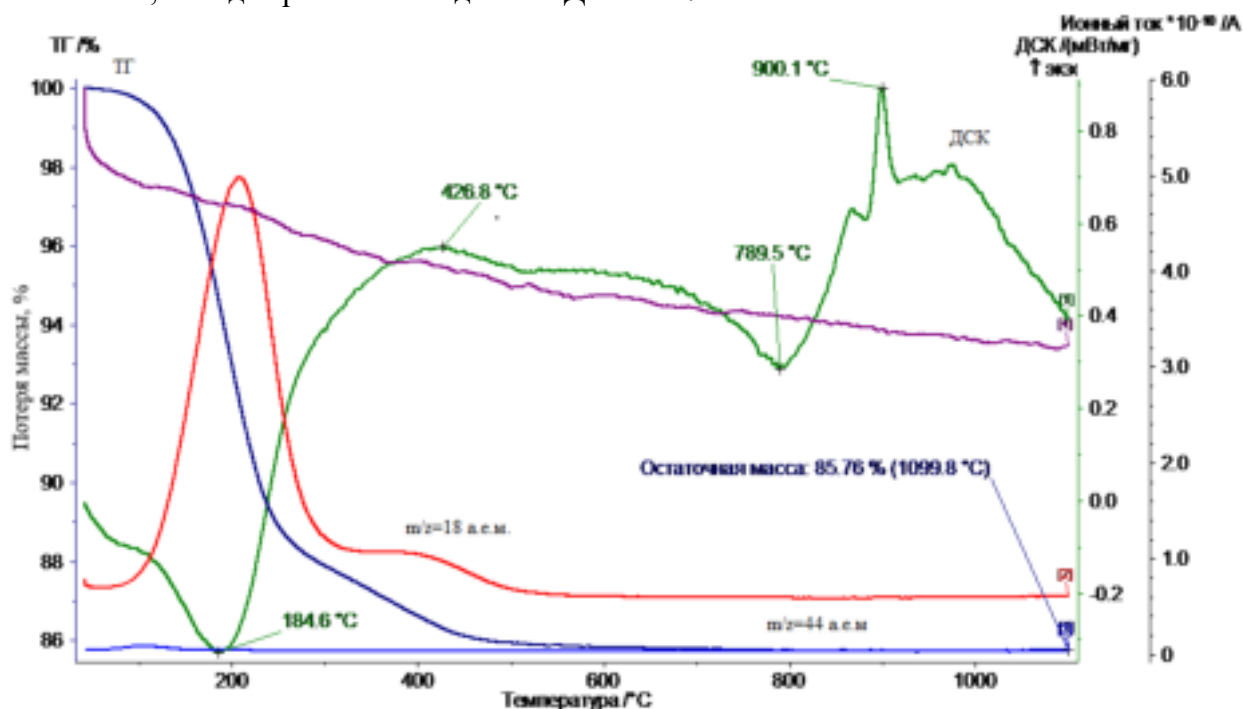


Рисунок 3.7 – ТГ-ДСК/МС данные для микропористого цеолита

Основная потеря массы цеолита в результате нагревания обусловлена выделением воды при температуре 300 °C (рис.3.7). Кроме того, при температуре 721 °C наблюдается выделение газов, таких как NO ($m/z=30$ а.е.м.), CO₂ ($m/z=44$ а.е.м.), O₂ ($m/z=32$ а.е.м.), N₂ ($m/z=28$ а.е.м.) и др., что подтверждается данными суммарного масс-спектра веществ, выделяющихся из пористого цеолита в результате нагрева (рис.3.8). Наблюдаемое при температуре 1050 °C уменьшение массы образца цеолита связано уже не с дегазацией материала, а с его разложением.

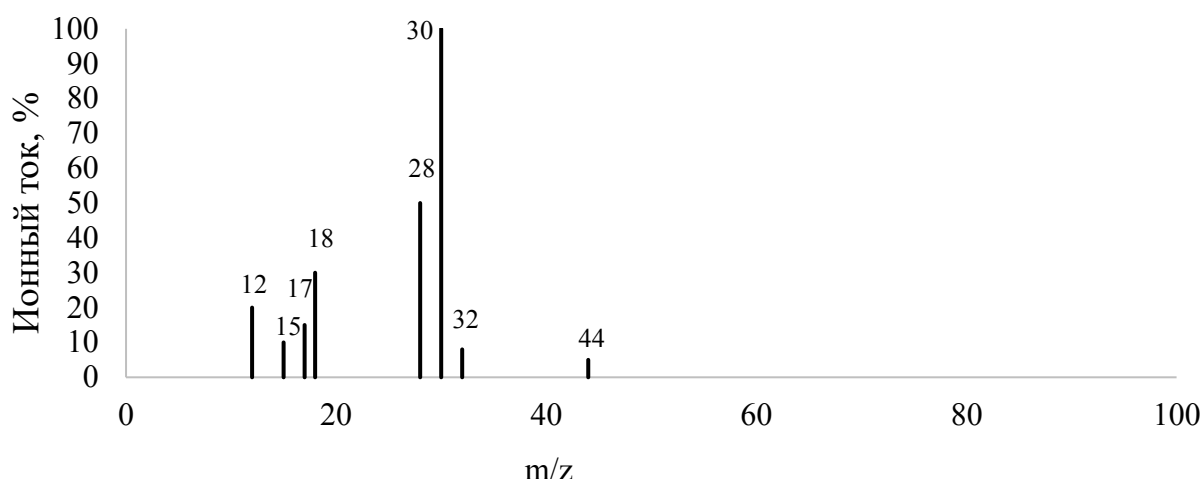


Рисунок 3.8 – Суммарный масс-спектр веществ, выделяющихся из цеолита в результате нагрева образца до температуры 721 °С

Общая потеря массы составляет 17,31 %. Именно такие значения потери массы необходимо обеспечить при термотренировке образца перед проведением сорбционных измерений. Таким образом, требуется детальное соблюдение условий дегазации.

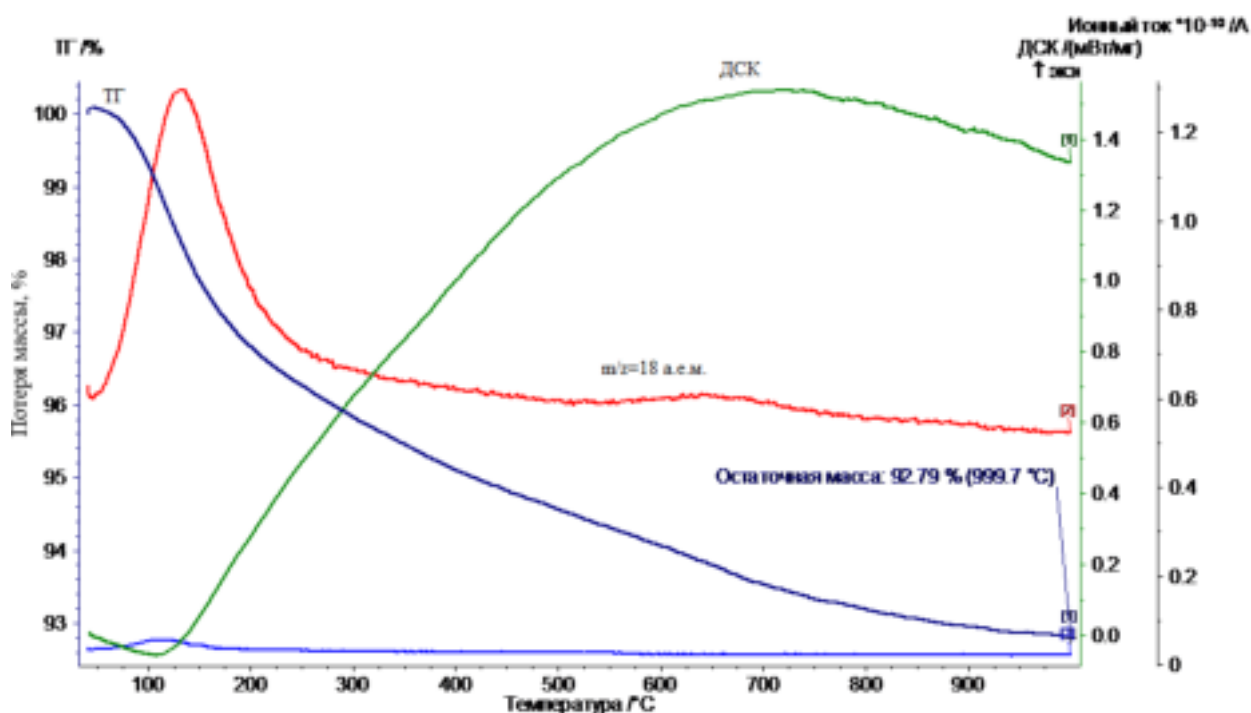


Рисунок 3.9 – ТГ-ДСК/МС данные для мезопористого оксида алюминия (Al_2O_3)

Проведенные исследования (рис.3.9) показали, что из материала мезопористого оксида алюминия выделяется H_2O и CO_2 , что подтверждено наличием сигнала масс-спектрометра на массовых числах 18 и 44 а.е.м. Аммиак (NH_3), оксиды азота (NO_x) и оксид углерода (II) не выделяются, что подтверждено отсутствием сигнала с масс-спектрометра при соответствующих массовых числах. До 1000 °С масса образца не стабилизировалась за счет процессов удаления воды вплоть до 1000 °С. Таким образом, требуется детальное изучение влияния температуры дегазации на результаты измерений удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и диаметра пор. Подобное поведение материала стандартного образца требует проведения исследования

стабильности в режиме естественного старения. Подходы, реализующие проведение исследования методом ускоренного старения, в данном случае неприменимы.

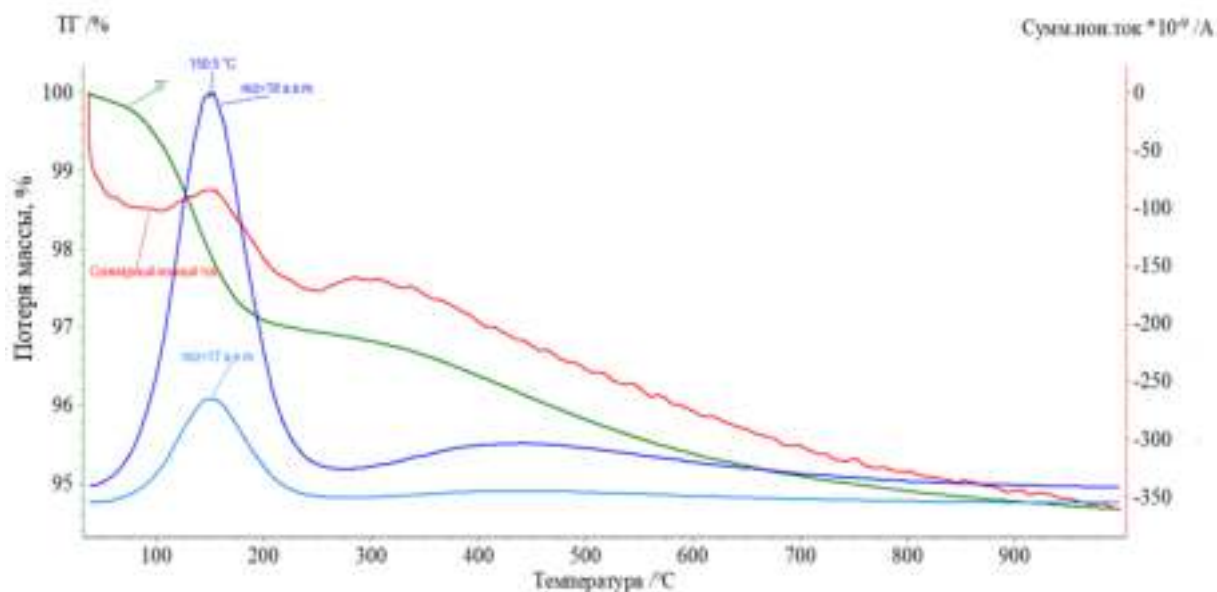


Рисунок 3.10 – ТГ-ДСК/МС данные для мезопористого силикагеля

Потеря массы силикагеля с диаметром пор 15 нм происходит двухступенчато и обусловлена выделением воды (первый максимум выделения воды соответствует средней температуре 150 °С, второй – 450 °С). Аналогичная картина наблюдается для образцов пористого силикагеля с другими значениями диаметров пор.

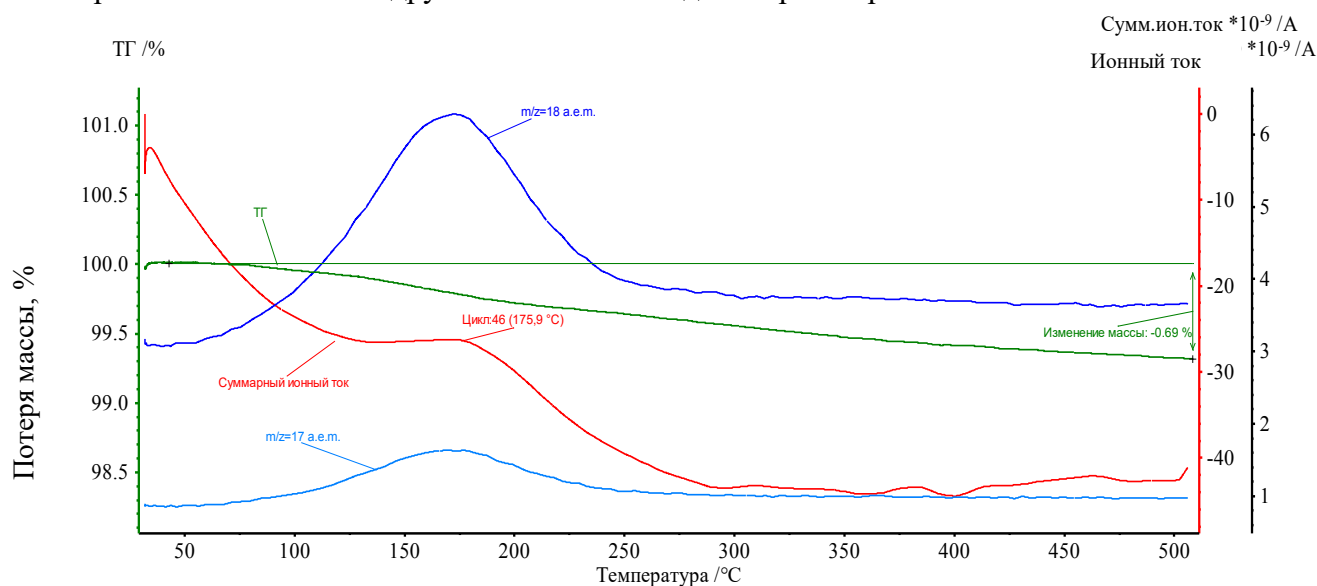


Рисунок 3.11– ТГ-ДСК/МС данные для углерода

Потеря массы пористого углерода в результате нагревания обусловлена выделением воды (рис.3.11), что подтверждается данными суммарного масс-спектра веществ, выделяющихся из пористого углерода в результате нагрева (рис.3.12). При этом средняя температура обезвоживания составляет 176 °С (максимум на кривых ионного тока). При температурах 450-500 С происходит практически полное обезвоживание исследуемого образца пористого углерода. Дальнейшее повышение температуры нагрева углерода является нецелесообразным, так как при температуре 500 °С выделение воды практически заканчивается, а после 550 °С начинаются процессы окисления (сгорания) углерода.

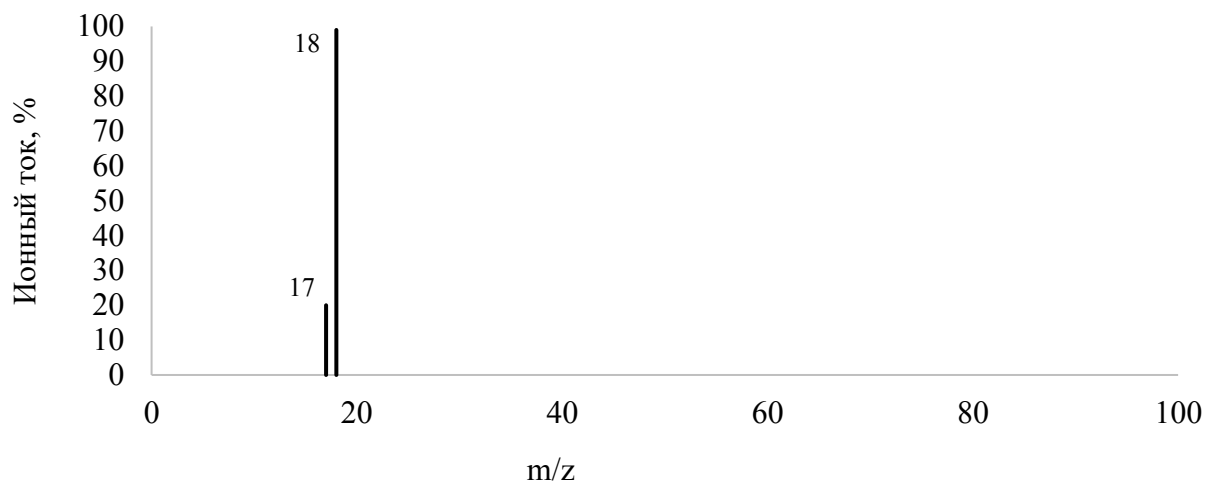


Рисунок 3.12 – Суммарный масс-спектр веществ, выделяющихся из углерода в результате нагрева до температуры 176 °С

Термотренировка образцов перед проведением измерений происходит в условиях глубокого вакуума, в отличие от результатов измерений, полученных методом дифференциально–сканирующей термогравиметрии с масс-спектрометрическим детектированием. Для подбора условий термотренировки были использованы результаты измерений общей потери массы, полученные методом ТГ-ДСК/МС и связанные с удалением летучих веществ без разрушения самого материала образца. Затем выбиралась такая температура в условиях глубокого вакуума, которая позволяла достичь таких же значений общей потери массы.

Анализ полученных данных позволил определить оптимальные условия термотренировки цеолита, силикагеля, оксида алюминия и углерода, которые были дополнительно подтверждены по результатам газодсорбционного анализа. Обобщенные данные представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Условия термотренировки материалов СО

Условия термотренировки	Материал СО				
	Пленка Al	Оксид кремния SiO ₂	Углерод С	Оксид алюминия Al ₂ O ₃	Цеолит
Скорость вакуумирования	0,67 кПа/с	0,67 кПа/с	0,67 кПа/с	0,67 кПа/с	0,67 кПа/с
Остаточное давление	1 Па	(1-2) Па	1,3 Па	(1-2) Па	10 Па
Время вакуумирования	10 минут	10 минут	10 минут	-	30 минут
Скорость нагрева	10 °С/мин	5°С/мин для кварцевого песка; 10 °С/мин для мезопористого силикагеля	5 °С/мин	10 °С/мин	10 °С/мин

Условия термотренировки	Материал СО				
	Пленка Al	Оксид кремния SiO ₂	Углерод С	Оксид алюминия Al ₂ O ₃	Цеолит
Температура нагрева	105 °С	150 °С для непористого материала; 300 °С для мезопористых материал	300 °С	250 °С	350 °С
Время выдержки материала СО при температуре нагрева в вакууме	1 час	1 час для непористого материала; 6 часов для мезопористого материала	1 час	5 часов	6 часов

Для идентификации углерода, оксида алюминия и цеолита использован метод ИК-Фурье спектроскопии, а также для исследования наличия возможных органических компонентов. Измерения проведены на ИК-Фурье спектрометре NICOLET 6700 фирмы «Bruker» в виде инфракрасных спектров диффузного отражения в ближней и средней инфракрасной областях.

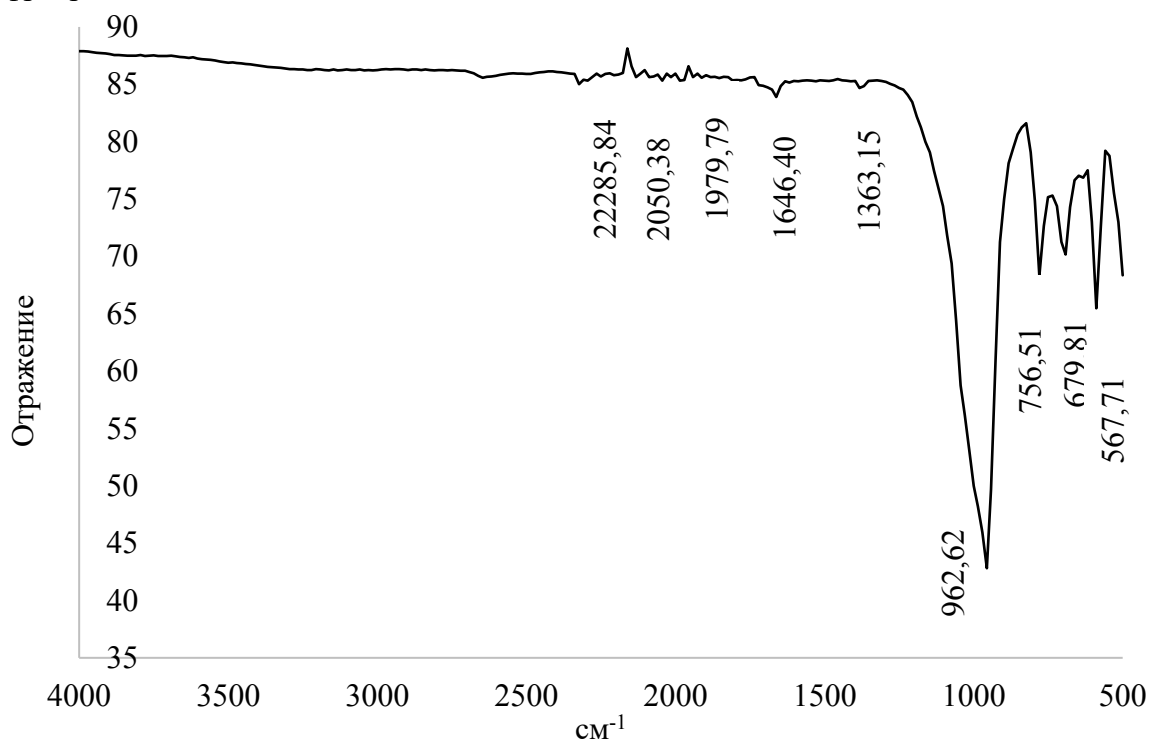


Рисунок 3.13 – ИК-спектр микропористого цеолита

Полученные данные свидетельствуют об отсутствии полос поглощения, характерных для органических компонентов. На ИК-спектре можно отнести все полосы следующим образом:

- в области 3500 см^{-1} - это валентные колебания молекул воды;
- в области 1600 см^{-1} - это деформационные колебания молекул воды;
- в области ниже 1000 см^{-1} – полосы поглощения полисиликатов.

Таким образом, исследуемый микропористый цеолит не содержит примеси органических компонентов.

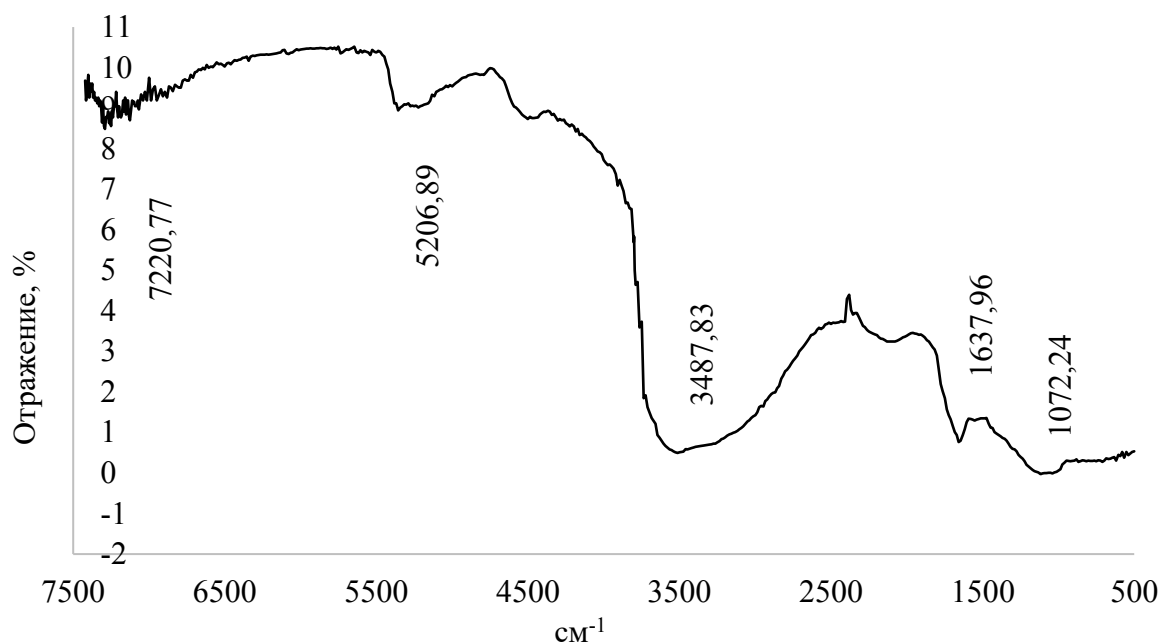


Рисунок 3.14 – ИК-спектр оксида алюминия

Полученные данные свидетельствуют об отсутствии полос поглощения, характерных для органических компонентов. На ИК-спектре можно отнести все полосы следующим образом:

- в области 7200 см^{-1} - это второй обертоном валентных колебаний молекул воды;
- в области 5200 см^{-1} - это составная частота, состоящая из валентных и деформационных колебаний молекул воды;
- в области 3500 см^{-1} - это валентные колебания молекул воды;
- в области 1600 см^{-1} - это деформационные колебания молекул воды.

Таким образом, исследуемый мезопористый оксид алюминия не содержит примеси органических компонентов, которые могли бы разлагаться при повышенной температуре.

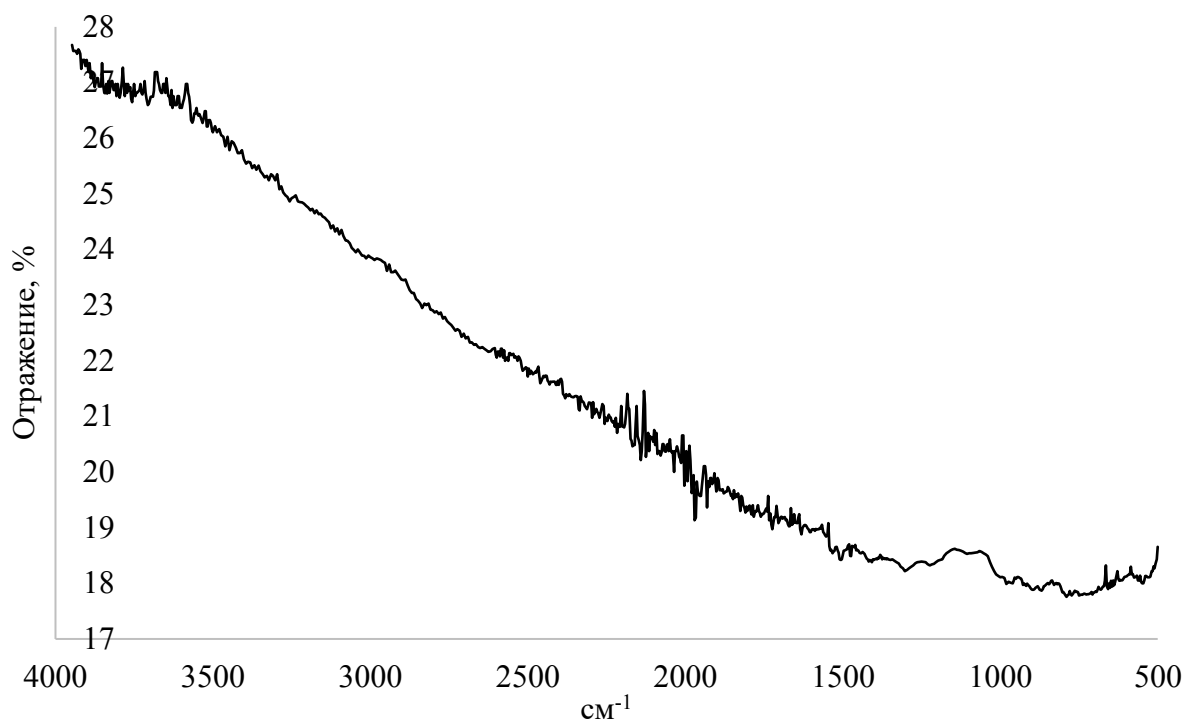


Рисунок 3.15 – ИК-спектр мезопористого углерода

Полученные данные свидетельствуют об отсутствии полос поглощения, характерных для органических компонентов. На ИК-спектре можно отнести все полосы следующим образом:

- в области 3500 см^{-1} - это валентные колебания молекул воды;
- в области 1600 см^{-1} - это деформационные колебания молекул воды.

Таким образом, исследуемый мезопористый углерод не содержит примеси органических компонентов, которые могли бы разлагаться при повышенной температуре.

Метод электронной микроскопии является прямым методом исследования пористости, был использован для предварительной оценки материалов СО. Измерения выполнены с использованием электронного микроскопа AURIGA.

Результаты измерений представлены на рисунках 3.16-3.18 для оксида алюминия; на рисунках 3.19-3.20 для углерода; на рисунке 3.21 для цеолита.

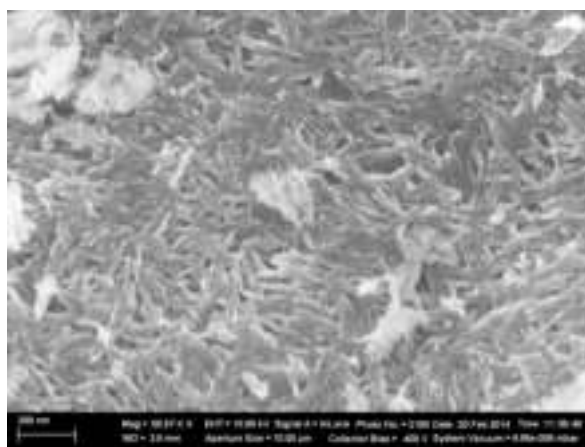


Рисунок 3.16– Характерные микрофотографии мезопористого оксида алюминия (электронный микроскоп AURIGA). Отрезок соответствует 200 нм

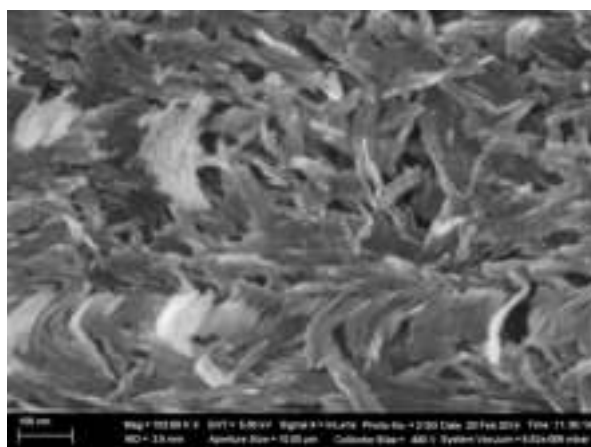


Рисунок 3.17– Характерные микрофотографии мезопористого оксида алюминия (электронный микроскоп AURIGA). Отрезок соответствует 100 нм

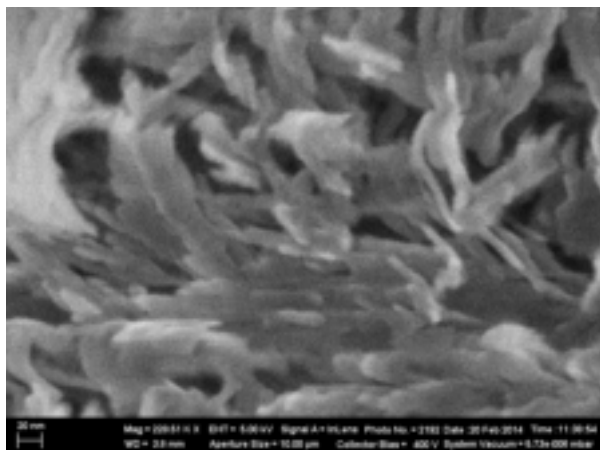


Рисунок 3.18– Характерные микрофотографии мезопористого оксида алюминия (электронный микроскоп AURIGA). Отрезок соответствует 20 нм

На микрофотографиях (рис.3.16-рис.3.18) хорошо видны игольчатые кристаллики Al_2O_3 сечением около (5-10) нм и длиной (20-150) нм, слагающие образец. На уникальных микрофотографиях с большим увеличением (рис.3.17, рис.3.18), полученных с помощью микроскопа электронного AURIGA можно непосредственно видеть, что поры имеют полидисперсное распределение в диапазоне от 3 до 50 нм (точность измерений микроскопа электронного AURIGA $\pm 5\%$, что было установлено при его калибровке с помощью меры ширины и периода специальной МШПС-2.0 К). Наличие только мезопор также подтверждено распределением пор по размерам по методу ВН (Баррета – Джойнера - Халенды), полученное газoadсорбционным методом.

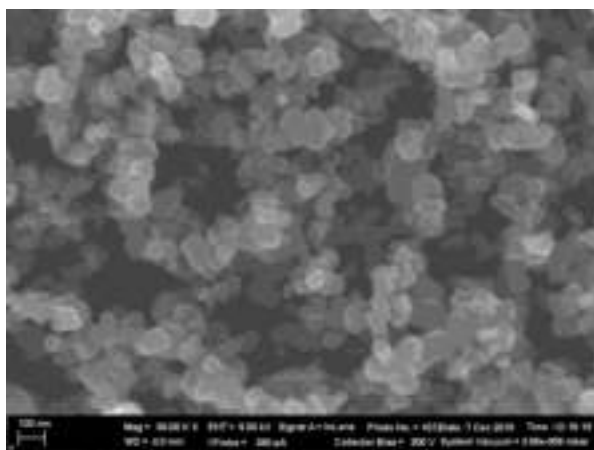


Рисунок 3.19– Характерные микрофотографии мезопористого углерода (электронный микроскоп AURIGA). Отрезок соответствует 100 нм

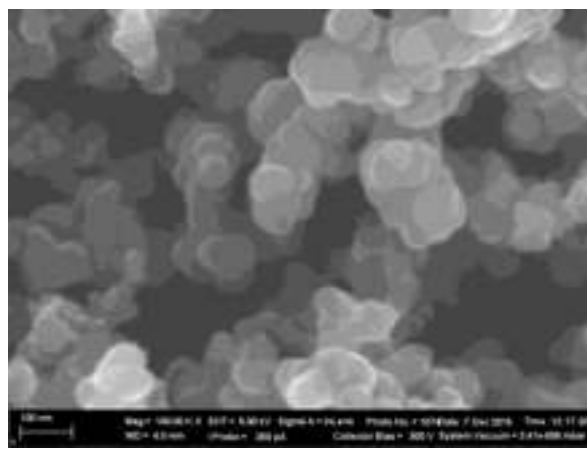


Рисунок 3.20– Характерные микрофотографии мезопористого углерода (электронный микроскоп AURIGA). Отрезок соответствует 100 нм

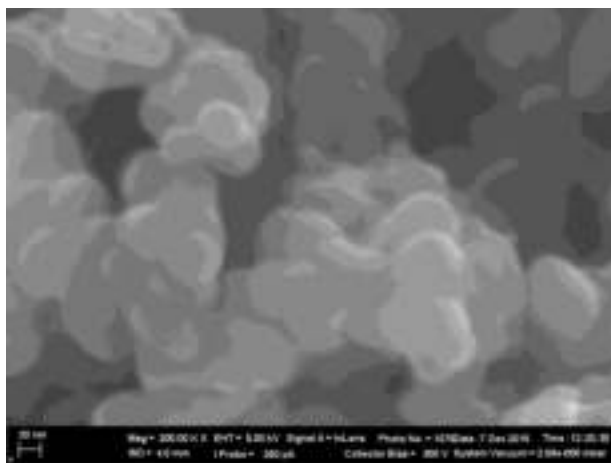


Рисунок 3.21 – Характерные микрофотографии мезопористого углерода (электронный микроскоп AURIGA). Отрезок соответствует 20 нм

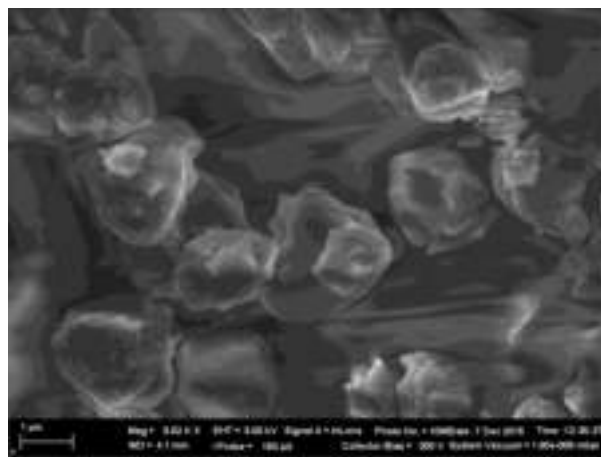


Рисунок 3.22 – Характерные микрофотографии микропористого цеолита (электронный микроскоп AURIGA). Отрезок соответствует 1 мкм

На микрофотографиях (рис.3.19 – рис.3.21) хорошо видны агломераты частиц углерода, размерами отдельных частиц (50-100) нм, слагающие образец. Наличие только мезопор в углероде в диапазоне от 10 до 20 нм подтверждено газоадсорбционным методом анализа, что качественно согласуется с результатами электронной микроскопии.

На микрофотографии (рис.3.22) хорошо видны различной формы кристаллы цеолита сечением около (1-4) мкм, слагающие образец. Значения диаметра пор в цеолитах находятся в диапазоне от 0,5 до 2 нм, поэтому увидеть поры с помощью растрового электронного микроскопа затруднительно, крупные поры отсутствовали. Наличие только микропор в диапазоне от 0,5 до 0,9 нм подтверждено газоадсорбционным методом.

3.2.3 Определение метрологических характеристик стандартных образцов для газоадсорбционного метода

В данной работе определение метрологических характеристик стандартных образцов было проведено с использованием рекомендаций ISO Guide 35 [261] и ГОСТ Р 8.694-2010 «ГСИ. Стандартные образцы материалов (веществ). Общие статистические принципы определения метрологических характеристик» [267]. Необходимым условием разработки стандартного образца является расчет расширенной неопределенности (или границ погрешности) аттестованного значения. В соответствии с [261] в общем случае суммарную стандартную неопределенность аттестованного значения стандартного образца определяют по уравнению (для данного типа СО стандартная неопределенность от кратковременной нестабильности заведомо незначима и не оценивалась в данной работе):

$$u_c = \sqrt{u_{char}^2 + u_h^2 + u_{lts}^2}, \quad (3.5)$$

где u_{char} - неопределенность от способа характеристики СО;

u_h - неопределенность от неоднородности материала СО;

u_{lts} - неопределенность от нестабильности материала СО.

Расширенную неопределенность аттестованного значения рассчитывали с коэффициентом охвата, равным двум, при доверительной вероятности $P=0,95$.

Определение аттестованных значений стандартных образцов и оценивание стандартной неопределенности от способа определения аттестованных значений (характеризации)

Расчет характеристик пористости определяется размерами пор, так для мезопористых и макропористых материалов удельная поверхность рассчитывается в соответствии с теорией БЭТ, удельный объем пор в соответствии с правилом Гурвича,

средний диаметр пор рассчитывается исходя из предположения о форме пор в виде цилиндров одинакового размера [17].

Для микропористых веществ удельная поверхность рассчитывается в соответствии с теорией Лангмюра, удельный объем пор - по методу Дубинина-Радушкевича, преобладающий диаметр пор – по методу Хорвата-Ковазое и Сайто-Фолея.

Подробное описание расчета всех вышеуказанных характеристик, включая оценку неопределенности, представлено в главе 2.

В настоящем разделе рассмотрим характерные кривые сорбции в зависимости от размера пор материала СО.

Типичные виды изотерм сорбции криптона/азота микропористым материалом на основе цеолита представлены на рисунке 3.23, а типичные результаты обработки по теории Хорвата-Ковазое и Сайто-Фолея приведены на рисунках 3.24-3.26.

Микропористые материалы, ГСО 10374-2015, цеолит

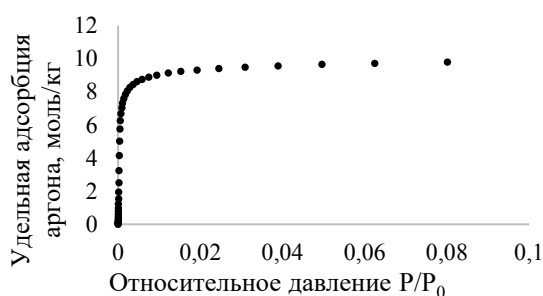


Рисунок 3.23 – Изотерма сорбции аргона микропористым цеолитом при 87 К

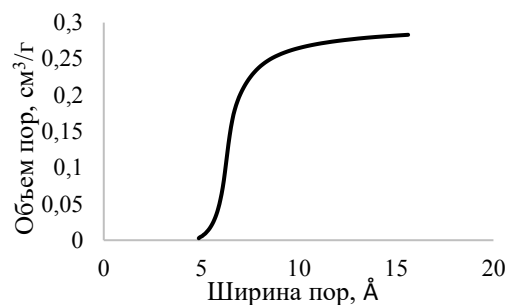


Рисунок 3.24 – Кумулятивная кривая распределения пор по размерам для микропористого цеолита

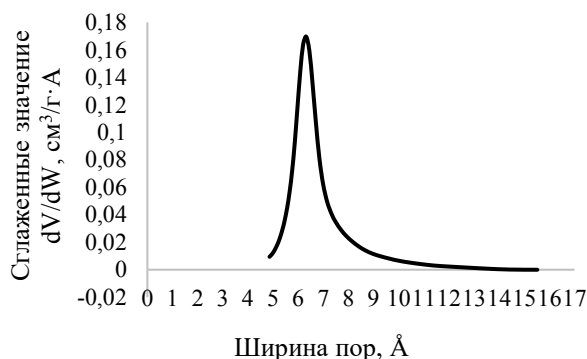


Рисунок 3.25 – Распределение пор по диаметрам для микропористого цеолита, построенное с применением теории Хорвата-Кавазое с Сайто-Фолея

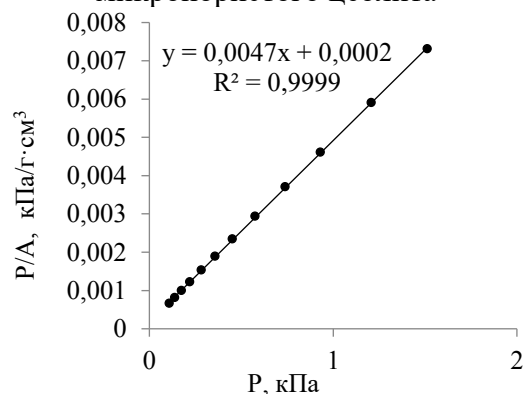


Рисунок 3.26 – График в координатах Лэнгмюра для вычисления удельной поверхности

Типичные изотермы сорбции азота мезопористыми материалами и результаты их обработки для углерода (ГСО 10735-2015), оксида алюминия (ГСО 10449-2014), оксида кремния (ГСО 11131-2018, ГСО 11155-2018, ГСО 11154-2018) представлены на рисунках 3.27 - 3.36.

Мезопористые материалы, ГСО 10735-2015, углерод

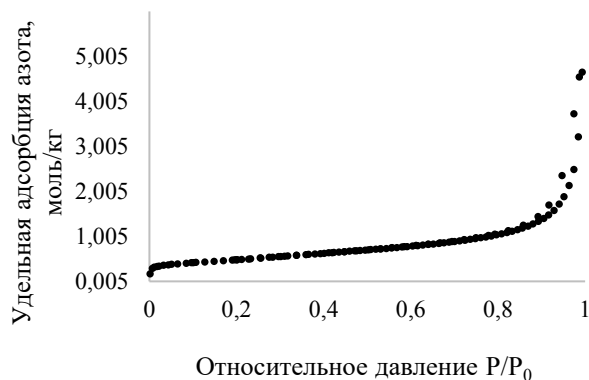


Рисунок 3.27– Изотерма сорбции азота мезопористым углеродом при 77 К

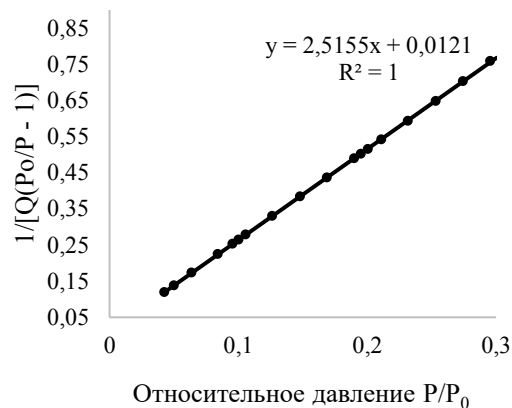


Рисунок 3.28– График в координатах БЭТ для вычисления удельной поверхности, полученный для мезопористого углерода

Мезопористые материалы, ГСО 10449-2014, Al_2O_3

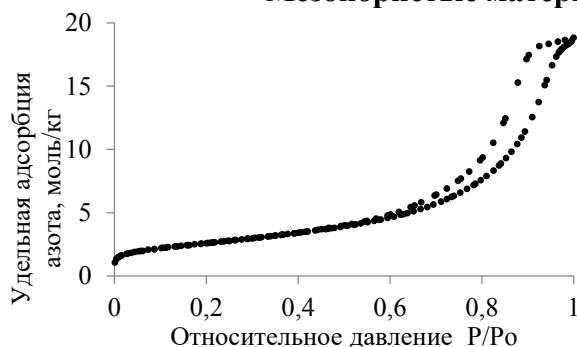


Рисунок 3.29– Изотерма сорбции азота мезопористым оксидом алюминия при 77 К

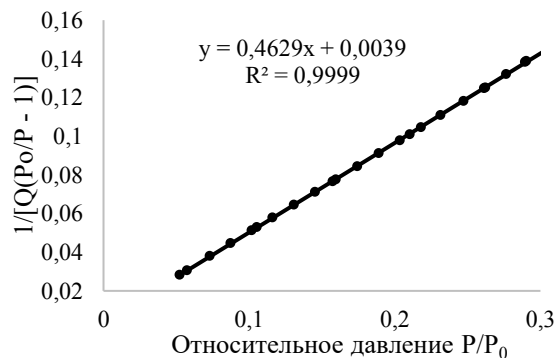


Рисунок 3.30– График в координатах БЭТ для вычисления удельной поверхности, полученный для оксида алюминия

Мезопористые материалы, ГСО 11131-2018, SiO_2

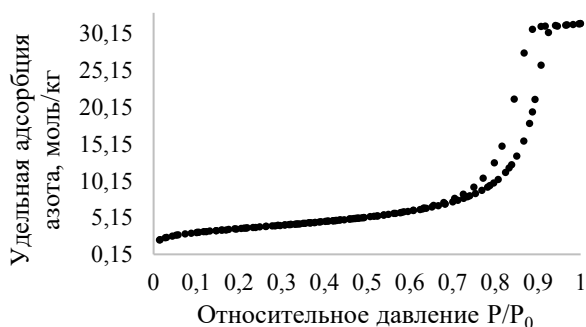


Рисунок 3.31– Изотерма сорбции азота мезопористым оксидом кремния при 77 К

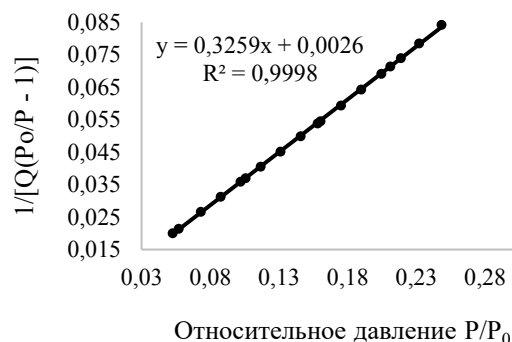


Рисунок 3.32– График в координатах БЭТ для вычисления удельной поверхности, полученный для оксида кремния

Мезопористые материалы, ГСО 11155-2018, SiO₂

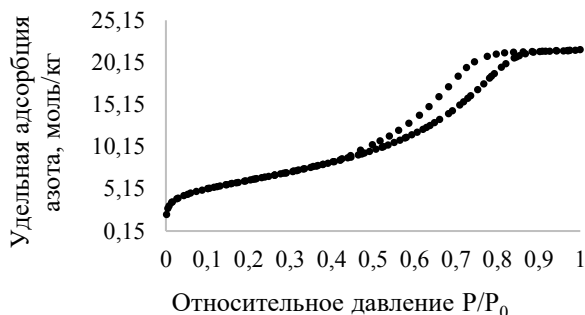


Рисунок 3.33– Изотерма сорбции азота мезопористым оксидом кремния при 77 К

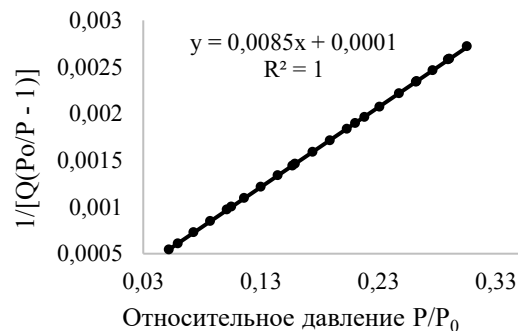


Рисунок 3.34– График в координатах БЭТ для вычисления удельной поверхности, полученный для оксида кремния

Мезопористые материалы, ГСО 11154-2018, SiO₂

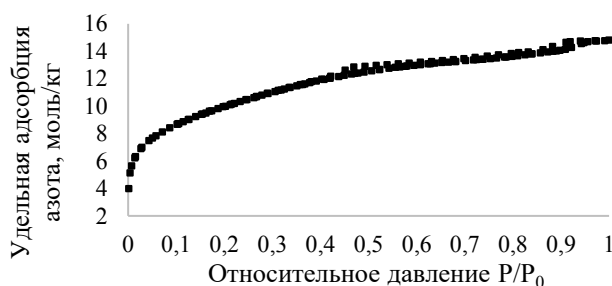


Рисунок 3.35– Изотерма сорбции азота мезопористым оксидом кремния при 77 К

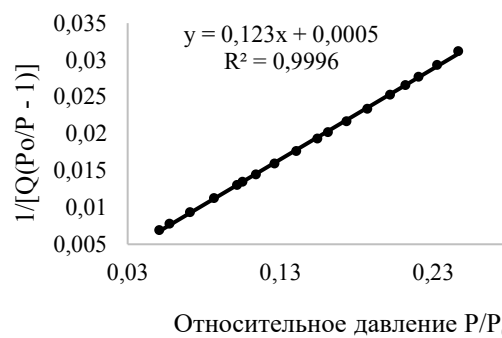


Рисунок 3.36– График в координатах БЭТ для вычисления удельной поверхности, полученный для оксида кремния

Типичные виды изотерм сорбции криптона/азота непористым материалом на основе кварцевого песка (ГСО 10900-2017) и алюминиевой пленки представлены на рисунке 3.37, а типичные результаты обработки приведены на рисунке 3.38.

Непористый материал, ГСО 10900-2017, кварцевый песок (SiO₂)

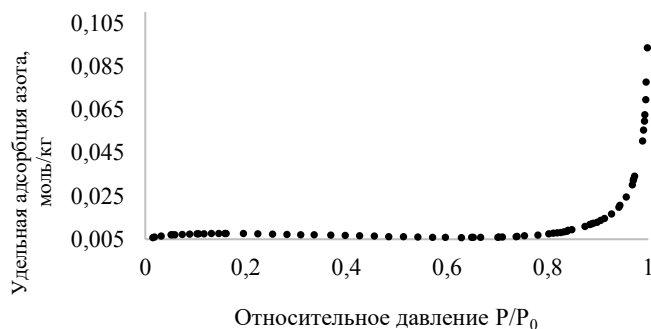


Рисунок 3.37– Изотерма сорбции азота макропористым кварцевым песком при 77 К

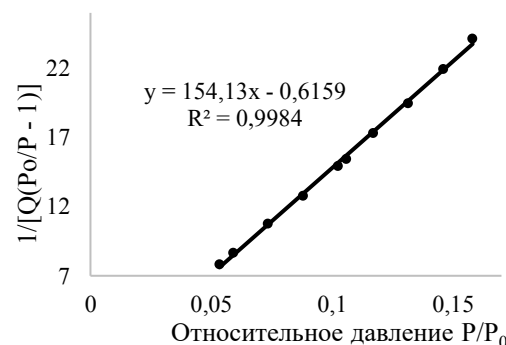


Рисунок 3.38– График в координатах БЭТ для вычисления удельной поверхности, полученный для кварцевого песка

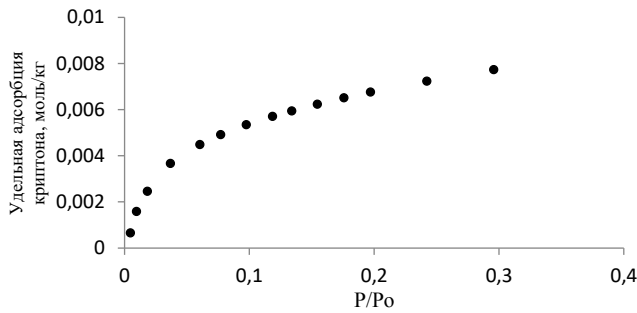


Рисунок 3.39– Изотерма сорбции криптона макропористым кварцевым песком при 77 К

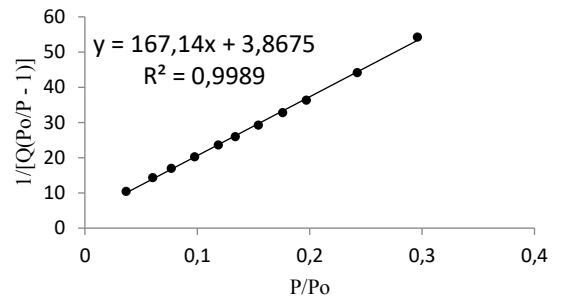


Рисунок 3.40– График в координатах БЭТ для вычисления удельной поверхности, полученный для кварцевого песка

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

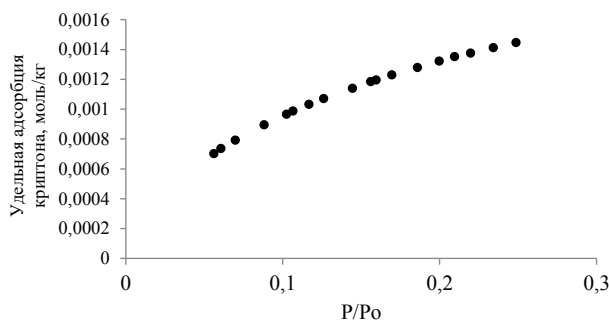


Рисунок 3.41– Изотерма сорбции криптона мезопористой алюминиевой пленкой при 77 К

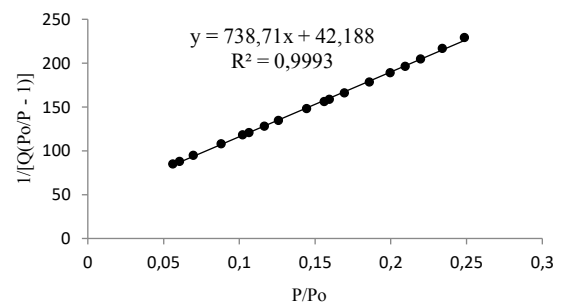


Рисунок 3.42– График в координатах БЭТ для вычисления удельной поверхности, полученный для алюминиевой пленки

Оценивание неопределенности от неоднородности

Анализ однородности партии необходим для демонстрации того, что партия СО, расфасованных в стеклянные банки, является однородной. Даже если предполагать, что материал однороден, как в случае с растворами, оценка неоднородности от образца к образцу является необходимой [268]. Только для СО в виде алюминиевой пленки, который является неразрушающимся, данный источник неопределенности отсутствует, что делает данный СО более высокоточным. Случайная выборка или совокупная случайная выборка наиболее часто используются на практике и обычно обеспечивают получение части партии, которая может рассматриваться как представительная для всей партии, поэтому для оценивания неопределенности от неоднородности от партии образцов случайным образом отбирали от 10 до 12 ($N=10-12$) банок СО, в каждой из которых проводили по два измерения ($J=2$).

Основная модель для исследования однородности может быть выражена как [261]:

$$X_{nj} = \mu + u_{hi} + \varepsilon_{nj}, \quad (3.6)$$

где X_{nj} - результат единичного измерения при исследовании неоднородности;

μ - математическое ожидание, которое равно значению общего среднего, когда число повторных измерений стремится к бесконечности;

u_{hi} - неопределенность от неоднородности;

ε_{nj} - случайная погрешность измерений.

Вычисляли средние арифметические значения \bar{X} всех NJ результатов измерений

$$\bar{X} = \frac{\sum_{n=1}^N \sum_{j=1}^J X_{nj}}{NJ}, \quad (3.7)$$

где X_{nj} - результат единичного измерения при исследовании неоднородности;

Вычисляли средние арифметические значения \bar{X}_n для каждой упаковки

$$\bar{X}_n = \frac{\sum_{j=1}^J X_{nj}}{J}, \quad (3.8)$$

Вычисляли сумму квадратов отклонений MS_{within} результатов измерений от средних значений каждой упаковки, которая характеризует разброс результатов измерений внутри упаковки СО

$$MS_{within} = \frac{\sum_{n=1}^N \sum_{j=1}^J (X_{nj} - \bar{X}_n)^2}{[N(J-1)]}. \quad (3.9)$$

Вычисляли сумму квадратов отклонений \bar{X}_n средних результатов измерений для каждой упаковки от среднего арифметического значения всех результатов измерений, которая характеризует разброс результатов измерений между упаковками СО

$$MS_{among} = \frac{J \sum_{n=1}^N (\bar{X}_n - \bar{X})^2}{N-1}. \quad (3.10)$$

Если $MS_{within} \leq MS_{among}$, то неопределенность от неоднородности оценивали по формуле

$$u_h = \sqrt{\frac{MS_{among} - MS_{within}}{J}}. \quad (3.11)$$

Если $MS_{within} > MS_{among}$, то неопределенность от неоднородности оценивали по формуле

$$u_h = \sqrt{\frac{MS_{within}}{J}} \sqrt[4]{\frac{2}{MS_{within}}}. \quad (3.12)$$

Результаты оценки аттестованных значений и стандартной неопределенности от неоднородности для ГСО 104409 (Al_2O_3), ГСО 10735-2015 (С), ГСО 10900-2017 (SiO_2 в виде кварцевого песка), ГСО 10734-2015 (цеолит) для удельной поверхности, удельного объема пор, среднего диаметра пор, преобладающего диаметра пор приведены в таблице 3.8.

Удельная адсорбция для вышеуказанных стандартных образцов аттестована в разных точках относительного давления, т.е. аттестованной характеристикой является вся кривая адсорбции, что является их отличительной особенностью от всех выпускаемых в настоящее время СО. Основным преимуществом разработанных СО является возможность вычисления любых других величин, определяемых на основе обработки первичных данных – сорбционной кривой без проведения дополнительных экспериментальных исследований. Для примера в таблице 3.9 приведены результаты оценки аттестованных значений и стандартной неопределенности от неоднородности для удельной адсорбции в трех точках относительного давления, распределенных по диапазону.

Результаты оценки аттестованных значений и стандартной неопределенности от неоднородности для ГСО 11131-2018, ГСО 11155-2018, ГСО 11155-2018 на основе силикагеля для удельной поверхности, удельного объема пор, среднего диаметра пор приведены в таблице 3.10, а удельной адсорбции в таблице 3.11.

Таблица 3.8 – Результаты оценки аттестованных значений и стандартной неопределенности от неоднородности для S, V, Dav, Dm

Статистические оценки		Удельная поверхность S				Удельный объем пор V			Средний диаметр пор		Преобладающий диаметр пор
		ГСО 104409 Al ₂ O ₃	ГСО 10735-2015 С	ГСО 10900-2017 кварцевый песок	ГСО 10734-2015 Цеолит	ГСО 104409 Al ₂ O ₃	ГСО 10735-2015 С	ГСО 10734-2015 Цеолит	ГСО 104409 Al ₂ O ₃	ГСО 10735-2015 С	ГСО 10734-2015 Цеолит
Дисперсия между результатами измерений величины между экземплярами (банками СО)	MS _{among}	10,4 (м ² /г) ²	0,89 (м ² /г) ²	5,57E-05 (м ² /г) ²	156,1 (м ² /г) ²	1,25E-04 (см ³ /г) ²	0,00010 (см ³ /г) ²	1,2854E-05 (см ³ /г) ²	0,030 (нм) ²	0,52 (нм) ²	1,67E-05 (нм) ²
Дисперсия, обусловленная результатами измерений величины в одном экземпляре (банке с СО)	MS _{within}	11,1 (м ² /г) ²	0,35 (м ² /г) ²	0,00038 (м ² /г) ²	68,8 (м ² /г) ²	9,59E-05 (см ³ /г) ²	0,00013 (см ³ /г) ²	1,363E-05 (см ³ /г) ²	0,018 (нм) ²	1,04 (нм) ²	3,20E-06 (нм) ²
Стандартная неопределенность, обусловленная неоднородностью	uh	1,5 м ² /г	0,52 м ² /г	0,010 м ² /г	6,6 м ² /г	0,0038 см ³ /г	0,0058 см ³ /г	0,0018 см ³ /г	0,077 нм	0,51 нм	0,0026 нм
Аттестованное значение		211,0 м ² /г	39,67 м ² /г	0,81 м ² /г	804 м ² /г	0,6504 см ³ /г	0,16 см ³ /г	0,29 см ³ /г	12,3 нм	16,70 нм	0,64 нм

Таблица 3.9 – Результаты оценки аттестованных значений и стандартной неопределенности от неоднородности для удельной адсорбции газов

Характеристики неоднородности		Удельная адсорбция газа А			Удельная адсорбция азота А			Удельная адсорбция азота А		
		P/Po=0,10 (N ₂)		P/Po=1,10·10 ⁻⁶ (Ar)	P/Po=0,30 (N ₂)		P/Po=1,10·10 ⁻³ (Ar)	P/Po=0,99 (N ₂)		P/Po=1,01·10 ⁻¹ (Ar)
		ГСО 10449 Al ₂ O ₃	ГСО 10735- 2015 С	ГСО 10734- 2015 Цеолит	ГСО 104409 Al ₂ O ₃	ГСО 10735- 2015 С	ГСО 10734- 2015 Цеолит	ГСО 10449 Al ₂ O ₃	ГСО 10735- 2015 С	ГСО 10734- 2015 Цеолит
Дисперсия между результатами измерений величины между экземплярами (банками СО)	MS _{among}	0,002 (моль/кг) ²	0,0010 (моль/кг) ²	0,071 (моль/кг) ²	0,004 (моль/кг) ²	0,0019 (моль/кг) ²	0,079 (моль/кг) ²	0,119 (моль/кг) ²	0,134 (моль/кг) ²	4,40 (моль/кг) ²
Дисперсия, обусловленная результатами измерений величины в одном экземпляре (банке с СО)	MS _{within}	0,002 (моль/кг) ²	0,0010 (моль/кг) ²	0,015 (моль/кг) ²	0,004 (моль/кг) ²	0,0029 (моль/кг) ²	0,096 (моль/кг) ²	0,087 (моль/кг) ²	0,095 (моль/кг) ²	6,25 (моль/кг) ²
Стандартная неопределенность, обусловленная неоднородностью	uh	0,021 моль/кг	0,0150 моль/кг	0,17 моль/кг	0,030 моль/кг	0,026 моль/кг	0,16 моль/кг	0,127 моль/кг	0,140 моль/кг	1,25 моль/кг
Аттестованное значение		2,215 моль/кг	3,154 моль/кг	1,81 моль/кг	3,010 моль/кг	4,18 моль/кг	18,70 моль/кг	18,783 моль/кг	31,29 моль/кг	221,5 моль/кг

Таблица 3.10 – Результаты оценки аттестованных значений и стандартной неопределенности от неоднородности для S, V, Dav

Характеристики неоднородности		Удельная поверхность S			Удельный объем пор V			Средний диаметр пор		
		ГСО 11131-2018 SiO2	ГСО 11155-2018 SiO2	ГСО 11154-2018 SiO2	ГСО 11131-2018 SiO2	ГСО 11155-2018 SiO2	ГСО 11154-2018 SiO2	ГСО 11131-2018 SiO2	ГСО 11155-2018 SiO2	ГСО 11154-2018 SiO2
Дисперсия между результатами измерений величины между экземплярами (банками СО)	MS _{among}	1,14 (м ² /г) ²	8,84 (м ² /г) ²	43,27 (м ² /г) ²	7,98E-05 (см ³ /г) ²	1,44E-05 (см ³ /г) ²	2,34E-05 (см ³ /г) ²	0,0136 (нм) ²	0,0011 (нм) ²	0,0015 (нм) ²
Дисперсия, обусловленная результатами измерений величины в одном экземпляре (банке с СО)	MS _{within}	1,46 (м ² /г) ²	3,52 (м ² /г) ²	9,07 (м ² /г) ²	9,16E-05 (см ³ /г) ²	8,757E-06 (см ³ /г) ²	2,48E-05 (см ³ /г) ²	0,0064 (нм) ²	0,0012 (нм) ²	0,0006 (нм) ²
Стандартная неопределенность, обусловленная неоднородностью	uh	0,57 м ² /г	1,63 м ² /г	4,13 м ² /г	0,0045 см ³ /г	0,0017 см ³ /г	0,0024 см ³ /г	0,06 нм	0,0160 нм	0,022 нм
Аттестованное значение		298,97 м ² /г	498,34 м ² /г	778,2 м ² /г	1,09 см ³ /г	0,75 см ³ /г	0,51 см ³ /г	14,55 нм	5,99 нм	2,64 нм

Таблица 3.11 – Результаты оценки аттестованных значений и стандартной неопределенности от неоднородности для удельной адсорбции газов

Характеристики неоднородности		Удельная адсорбция азота А при P/Po=0,10			Удельная адсорбция азота А P/Po=0,30			Удельная адсорбция азота А P/Po=0,99		
		ГСО 11131-2018 SiO2	ГСО 11155-2018 SiO2	ГСО 11154-2018 SiO2	ГСО 11131-2018 SiO2	ГСО 11155-2018 SiO2	ГСО 11154-2018 SiO2	ГСО 11131-2018 SiO2	ГСО 11155-2018 SiO2	ГСО 11154-2018 SiO2
Дисперсия между результатами измерений величины между экземплярами (банками СО)	MS _{among}	0,0010 (моль/кг) ²	0,0024 (моль/кг) ²	0,0053 (моль/кг) ²	0,0019 (моль/кг) ²	0,0051 (моль/кг) ²	0,0046 (моль/кг) ²	0,0899 (моль/кг) ²	0,0118 (моль/кг) ²	0,0113 (моль/кг) ²
Дисперсия, обусловленная результатами измерений величины в одном экземпляре (банке с СО)	MS _{within}	0,0010 (моль/кг) ²	0,0005 (моль/кг) ²	0,0021 (моль/кг) ²	0,0029 (моль/кг) ²	0,0023 (моль/кг) ²	0,0042 (моль/кг) ²	0,053 (моль/кг) ²	0,007 (моль/кг) ²	0,0222 (моль/кг) ²
Стандартная неопределенность, обусловленная неоднородностью	uh	0,02 моль/кг	0,031 моль/кг	0,040 моль/кг	0,026 моль/кг	0,038 моль/кг	0,014 моль/кг	0,14 моль/кг	0,048 моль/кг	0,0705 моль/кг
Среднее	А	3,15 моль/кг	5,09 моль/кг	8,53 моль/кг	4,18 моль/кг	7,09 моль/кг	10,86 моль/кг	31,30 моль/кг	21,52 моль/кг	14,81 моль/кг

Оценивание неопределенности от долговременной нестабильности СО

В ходе исследования неопределенности от нестабильности материалов СО был использован метод классического старения для СО на основе оксида кремния в виде кварцевого песка ГСО 10900-2017 и для СО состава оксида алюминия ГСО 10449-2014.

Для исследования неопределенности от нестабильности для СО на основе цеолита ГСО 10734-2015, углерода ГСО 10735-2015, оксида кремния в виде силикагелей ГСО 11131-2018, ГСО 11154-2018, ГСО 11155-2018 использован гибридный прием, заключающийся в совместном применении метода ускоренного и классического старения. Вышеперечисленные стандартные образцы предварительно выдерживались при повышенной температуре, имитирующей более длительные сроки хранения, которые рассчитывались на основе уравнения Вант-Гоффа. Для расчета времени старения использовалось выражение

$$\tau = \frac{T}{2^{\frac{t_1 - t_0}{10}}}, \quad (3.13)$$

где τ - время проведения эксперимента, дни.;

T - предполагаемый срок годности, дни.;

t_1 - температура испытаний материала СО, °С;

t_0 - температура хранения материала СО, °С.

Все стандартные образцы исследовались не менее половины срока годности по каждой аттестованной характеристике.

В качестве модели использовали линейную модель изменения удельной адсорбции, удельной поверхности, удельного объема и диаметра пор со временем, т.к. нет других физических оснований сделать другое заключение. Таким образом, основная модель исследования стабильности представлена как [261]

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X + \varepsilon, \quad (3.14)$$

где β_0 , β_1 - коэффициента регрессии, а ε обозначает составляющую случайной погрешности.

Составляющая случайной погрешности, ε , может состоять только из одной случайной погрешности, но она может также обуславливаться одной или более причинами систематических погрешностей. В случае исследования стабильности X обозначает время, Y - значение свойства исходного материала для аттестованного стандартного образца (удельная адсорбция, удельная поверхность, удельный объем и диаметр пор).

Для оценки наклона было использовано следующее выражение

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}. \quad (3.15)$$

Для оценки отрезка, отсекаемого по оси координат, использована формула

$$b_0 = \bar{Y} - b_1 \bar{X}. \quad (3.16)$$

Стандартную неопределенность b_1 и b_0 вычисляли по следующим формулам

$$u(b_1) = \frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}}, \quad (3.17)$$

где s - рассчитывали в соответствии со следующим выражением

$$s = \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - b_0 - b_1 X_i)^2}{n - 2}. \quad (3.18)$$

Оценку дисперсии b_0 вычисляли как

$$v(b_0) = v(\bar{Y} - b_1 \bar{X}) = s^2 \left[\frac{1}{n} + \frac{\bar{X}^2}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \right] = \frac{s^2 \sum_{i=1}^n X_i^2}{n \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}. \quad (3.19)$$

После оценки неопределенных коэффициентов проводили оценивание значимости коэффициентов регрессии по t -критерию.

Сравнивали полученное значение \hat{t} с квантилью распределения Стьюдента со степенью свободы $f - t_{f;0,95}$. Значение $t_{f;0,95}$ находили по таблице приложения А рекомендации Р 50.2.031-2003 [269].

Гипотезу о незначимости коэффициента регрессии b_1 принимали, если выполняется неравенство

$$\hat{t} \leq t_{f;0,95}. \quad (3.20)$$

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

$$u_{lst} = t \cdot u(b_1). \quad (3.21)$$

где t - интервал времени, в котором необходимо оценить неопределённость, дни;

$u(b_1)$ - стандартная неопределенность коэффициента регрессии b_1 .

В случае, если коэффициенты регрессии значимы, то стандартную неопределенность, обусловленную нестабильностью, рассчитывали по формуле

$$u_{lst} = \sqrt{t^2 \cdot u^2(b_1) + b_1^2 u_p^2}. \quad (3.22)$$

где $u_p = \frac{t}{\sqrt{3}}$ - стандартная неопределенность.

Результаты оценки стандартной неопределенности от нестабильности представлены в таблицах 3.12 - 3.17 для удельной поверхности, удельного объема пор, преобладающего и среднего диаметра пор и для удельной адсорбции в трех точках относительного давления, соответственно, для всех рассматриваемых типов стандартных образцов.

Таблица 3.12 – Результаты оценки стандартной неопределенности от нестабильности для удельной поверхности

Аттестуемая характеристика	Номер ГСО	Материал СО	Наклон b_1	$u(b_1)$	u_{lst}
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	ГСО 10900-2017	Диоксид кремния в виде кварцевого песка	-0,0001	0,00005	0,008
	СО 251-001	СО 251-01	0,000035	0,000030	0,000063
	ГСО 10734-2015	Цеолит	-0,01	0,000007	0,0024
	ГСО 10449-2014	Оксид алюминия	-0,0065	0,0044	0,8
	ГСО 10735-2015	Углерод	0,0007	0,0011	0,4
	ГСО 11131-2018	Диоксид кремния в виде силикагеля	-0,0004	0,0014	0,5
	ГСО 11155-2018		-0,00458	0,0016	0,59
	ГСО 11154-2018		0,00253	0,005	1,82

Таблица 3.13 – Результаты оценки стандартной неопределенности от нестабильности для удельного объема пор

Аттестуемая характеристика	Номер ГСО	Материал СО	Наклон b_1	$u(b_1)$	u_{lst}
Удельный объем пор, см ³ /г	ГСО 10734-2015	Цеолит	-0,000001	0,000007	0,0024
	ГСО 10449-2014	Оксид алюминия	-0,000004	0,000005	0,0084
	ГСО 10735-2015	Углерод	0,000001	0,000017	0,006
	ГСО 11131-2018	Диоксид кремния в виде силикагеля	-0,00001	0,00001	0,004
	ГСО 11155-2018		-1,23E-06	2,89E-06	0,0011
	ГСО 11154-2018		-0,000004	0,000003	0,0013

Таблица 3.14 – Результаты оценки стандартной неопределенности от нестабильности для среднего диаметра пор

Аттестуемая характеристика	Номер ГСО	Материал СО	Наклон b_1	$u(b_1)$	u_{lst}
Преобладающий диаметр пор, нм	ГСО 10734-2015	Цеолит	0,000002	0,000006	0,002
Средний диаметр пор, нм	ГСО 10449-2014	Оксид алюминия	0,000002	0,000077	0,1379
	ГСО 10735-2015	Углерод	-0,000205	0,001583	0,57
	ГСО 11131-2018	Диоксид кремния в виде силикагеля	0,0001	0,00015	0,054
	ГСО 11155-2018		4,46E-05	2,03E-05	0,007
	ГСО 11154-2018		0,00004	0,00003	0,01

Таблица 3.15 – Результаты оценки стандартной неопределенности от нестабильности для удельной адсорбции газов

Аттестуемая характеристика	Номер ГСО	Материал СО	Наклон b_1	$u(b_1)$	u_{lst}
Удельная адсорбция аргона при $P/P_0=4,5 \cdot 10^{-6}$, $\text{см}^3/\text{г}$	ГСО 10734-2015	Цеолит	0,0001	0,0004	0,1322
	ГСО 10449-2014	Оксид алюминия	-8,6E-05	0,000019	0,0034
Удельная адсорбция азота при $P/P_0=0,10$, моль/кг	ГСО 10735-2015	Углерод	0,000004	0,00001	0,003
	ГСО 11131-2018	Диоксид кремния в виде силикагеля	-2E-06	0,000041	0,015
	ГСО 11155-2018		-4,88E-05	3,35E-05	0,012
	ГСО 11154-2018		2,24E-07	0,000056	0,02

Таблица 3.16 – Результаты оценки стандартной неопределенности от нестабильности для удельной адсорбции газов

Аттестуемая характеристика	Номер ГСО	Материал СО	Наклон b_1	$u(b_1)$	u_{lst}
Удельная адсорбция аргона при $P/P_0=4,5 \cdot 10^{-3}$, $\text{см}^3/\text{г}$	ГСО 10734-2015	Цеолит	-0,0001	0,0035	1,2487
	ГСО 10449-2014	Оксид алюминия	-9,3E-05	0,000055	0,0099
Удельная адсорбция азота при $P/P_0=0,30$, моль/кг	ГСО 10735-2015	Углерод	0,000027	0,000015	0,0027
	ГСО 11131-2018	Диоксид кремния в виде силикагеля	0,000045	0,000055	0,02
	ГСО 11155-2018		-9,26E-05	4,35E-05	0,016
	ГСО 11154-2018		-1,6E-05	0,000052	0,019

Таблица 3.17 – Результаты оценки стандартной неопределенности от нестабильности для удельной адсорбции газов

Аттестуемая характеристика	Номер ГСО	Материал СО	Наклон b_1	$u(b_1)$	u_{lst}
Удельная адсорбция аргона при $P/P_0=4,5 \cdot 10^{-1}$, $\text{см}^3/\text{г}$	ГСО 10734-2015	Цеолит	-0,0003	0,0042	1,5253
Удельная адсорбция азота при $P/P_0=0,99$, моль/кг	ГСО 10449-2014	Оксид алюминия	0,000085	0,001183	0,2129
	ГСО 10735-2015	Углерод	0,000083	0,0001	0,0181
	ГСО 11131-2018	Диоксид кремния в виде силикагеля	-0,00012	0,000393	0,142
	ГСО 11155-2018		-3,54E-05	8,34E-05	0,03
	ГСО 11154-2018		0,00002	0,00008	0,03

Причина кратковременной нестабильности СО может заключаться во взаимодействии материала СО с атмосферой, в результате чего возможна десорбция или, наоборот, адсорбция влаги или других летучих компонентов из атмосферы. Однако все материалы стандартных образцов перед проведением измерений подвергаются пробоподготовке в виде термотренировки, в результате которой все вышеперечисленные процессы нивелируются, поскольку условия термотренировки более жесткие, чем моделирование крайних условий транспортировки, поэтому оценивание неопределенности от кратковременной нестабильности отдельно не проводили.

Результаты испытаний СО

В ходе испытаний стандартных образцов проведена оценка составляющих неопределенности: от характеризации, стандартной неопределенности от неоднородности, стандартной неопределенности от долговременной нестабильности. Суммируя эти вклады по формуле (3.5), получены метрологические характеристики стандартных образцов, представленные в таблице 3.18.

Типичные вклады составляющих неопределенности в суммарную стандартную неопределенность на примере стандартного образца нанопористого цеолита (Zeolite СО УНИИМ) представлены на рисунках 3.43 - 3.45 для удельной поверхности, удельного объема пор и преобладающего диаметра пор.

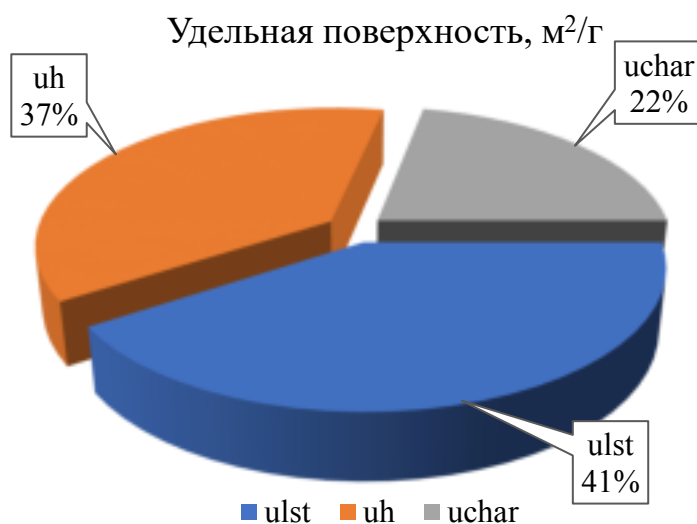


Рисунок 3.43 – Вклады составляющих неопределенности в суммарную стандартную неопределенность аттестованного значения для СО нанопористого цеолита (Zeolite CO УНИИМ) по показателю – удельная поверхность

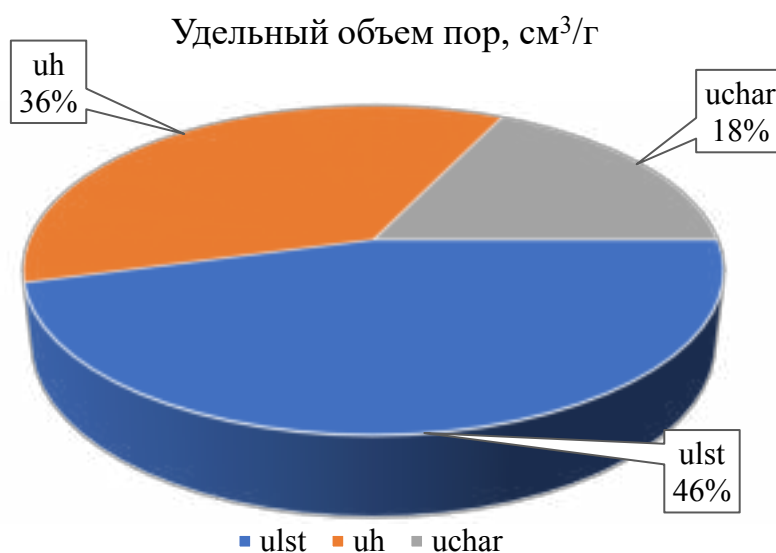


Рисунок 3.44 – Вклады составляющих неопределенности в суммарную стандартную неопределенность аттестованного значения для СО нанопористого цеолита (Zeolite CO УНИИМ) по показателю – удельный объем пор

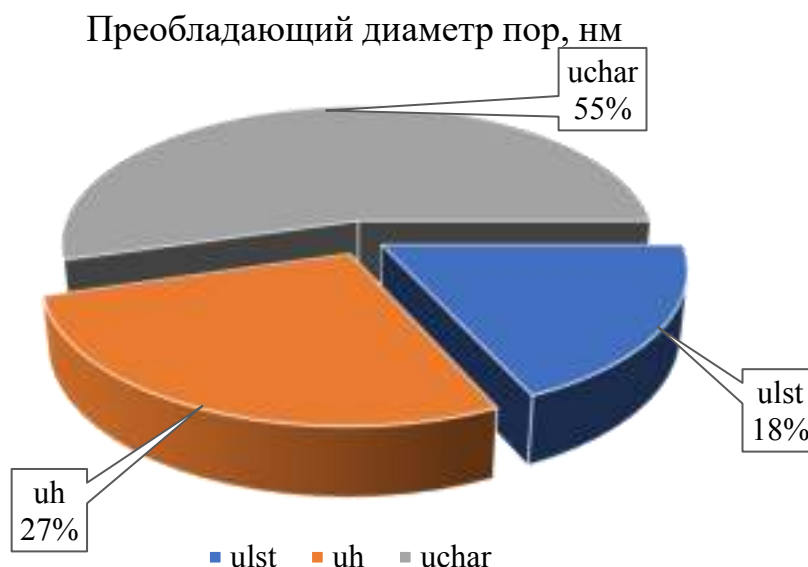


Рисунок 3.45 – Вклады составляющих неопределенности в суммарную стандартную неопределенность аттестованного значения для СО нанопористого цеолита (Zeolite CO УНИИМ) по показателю – преобладающий диаметр пор

Как видно из рисунков 3.43 - 3.45, вклады составляющих суммарной неопределенности сравнимы между собой, при этом наибольший вклад в большинстве случаев обусловлен стандартной неопределенностью от нестабильности, а стандартные неопределенности от характеристики и неоднородности материалов СО примерно равны.

Разработанные стандартные образцы обладают необходимым запасом по точности для поверки, калибровки средств измерений, испытаний СИ и СО в целях утверждения типа и могут использоваться для аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений характеристик пористости.

Таблица 3.18 – Метрологические характеристики разработанных СО конкретных партий СО

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, nm	Средний диаметр пор, $4V/S$, nm	Удельная адсорбция газов, моль/кг	Удельная поверхность, S	Удельный объем пор, V	Преобла- дающий диаметр пор, D	Средний диаметр пор, $4V/S$	Удельная адсорбция газов
СО 251-001	0,00495	-	-	-	0,0009-0,0015 при P/P_0 от 0,05 до 0,30 (Кг, жидкий N_2)	2,5 %	-	-	-	2,7 % (Кг)
ГСО 10900- 2017	0,815	-	-	-	0,004-0,010 при P/P_0 от 0,05 до 0,30 (Кг, жидкий N_2)	3,0 %	-	-	-	9,0 % (Кг)
ГСО 10735- 2015	39,7	0,157	-	15,8	от 0,05 до 10,0 при P/P_0 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	201,6	0,632	-	12,53	от 1,5 до 25 при P/P_0 от 0,1 до 0,99	1,9 %	3,0 %	-	2,5 %	от 2,2 % до 2,8 % (N_2)
ГСО 11131- 2018	299,0	1,086	-	14,55	от 2,000 до 33,00 при P/P_0 от 0,014 до 0,999	1,1 %	2,1 %	-	1,7 %	от 1,7 % до 3,0 % (N_2)
ГСО 11155- 2018	498,3	0,746	-	5,99	от 2,000 до 33,00 при P/P_0 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	778,2	0,513	-	2,64	от 2,000 до 33,00 при P/P_0 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	817	0,2799	0,639	-	от 0,001 до 20,0 при P/P_0 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)

3.3 Разработка стандартных образцов для метода ртутной порометрии

3.3.1 Общие сведения. Материалы СО

Данный раздел посвящен разработке трех типов стандартных образцов на основе оксида алюминия с аттестованными характеристиками удельного объема пор, преобладающего диаметра пор, медианы диаметра 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.

Стандартные образцы для метода ртутной порометрии в Российской Федерации разрабатываются впервые и в основном предназначены для поверки/калибровки и испытаний в целях утверждения типа порозиметров ртутных. Исследование метрологических характеристик проводилось с применением эталонной установки, реализующей метод ртутной порометрии из состава ГЭТ 210.

Общие сведения о стандартных образцах представлены в таблице 3.19.

В качестве исходных материалов для создания стандартных образцов выбраны следующие материалы:

- 2 различных типа керамических фильтрующих элементов, выпускаемых по ТУ 3614-001-18985634-2006 фирмой ООО «НПО «Керамикфильтр» (г. Москва), которые представляют собой макропористые мембраны на основе оксида алюминия;

- гранулированный оксид алюминия, выпускаемый по ТУ 2163-015-94262278-2009 фирмой ООО "Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов", (г. Ишимбай).

По результатам проведенных исследований разработано три типа стандартных образцов пористости на основе оксида алюминия, которые имеют размер пор порядка ~ 10 нм; ~ 9000 нм; ~ 60000 нм. 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. Для получения большей однородности из середины мембран были выпилены кубы со стороной 8 мм, которые служили подготовленным для расфасовки материалом СО.

Разработанные стандартные образцы отличаются от зарубежных аналогов, которые выпускаются метрологическими институтами ВАМ (Германия) и NIST (США) тем, что стандартная неопределенность от характеристики оценивалась не методом межлабораторного эксперимента, а с применением полного анализа уравнений связи и учета всех входящих в уравнения источников неопределенности на основе Руководства по выражению неопределенности [270]. Проведенные исследования позволили на данном этапе обеспечить прослеживаемость аттестованных значений стандартных образцов до ГЭТ 3-2008 Государственного первичного эталона единицы массы (килограмма), ГЭТ 101-2011 Государственного первичного эталона единицы давления для области абсолютного давления в диапазоне $1 \times 10^{-1} \div 7 \times 10^5$ Па, ГЭТ 43-2013 Государственного первичного эталона единицы давления в диапазоне 10 - 1600 МПа и эффективной площади поршневых пар грузопоршневых манометров в диапазоне 0,05 - 1 см². Кроме того, удалось охарактеризовать стандартный образец с большим размером пор ~ 60000 нм, который в настоящее время не имеет аналогов в мире.

Таблица 3.19 – Общие сведения о стандартных образцах, разработанных методом ртутной порометрии

Материал СО	Интервал допускаемых аттестованных значений СО			
	Удельный объем пор, мм ³ /г	Медиана диаметров пор, нм*	Преобладающий диаметр пор, нм	Удельный объем вдавненной ртути, мм ³ /г**
ГСО 11358-2019 Гранулированный оксид алюминия (размер пор 10 нм)	от 200 до 750	от 5 до 20	от 5 до 20	от 20 до 750
ГСО 11359-2019 Макропористая керамическая мембрана №1	от 180 до 260	от 7000 до 10000	от 7000 до 10000	от 1,5 до 260
ГСО 11376-2019 Макропористая керамическая мембрана №2	от 150 до 250	от 40000 до 70000	от 40000 до 70000	от 6,5 до 250
Примечания: * - диаметр пор, который соответствует заполнению 50 % удельного объема пор; ** - при давлении ртути от 0,1 до 400 МПа.				

Экспериментальные исследования по изготовлению стандартных образцов заключались в выборе исходных материалов СО, а также исследованию материалов СО различными физико-химическими методами анализа.

Предварительные исследования проведены методом микроскопии: оптической микроскопии с помощью оптического микроскопа Olympus и методом электронной растровой микроскопии с помощью электронного микроскопа AURIGA. Исследованию подвергались керамические мембраны №1 и №2.

Гранулированный оксид алюминия представляет собой тот же материал, что и ГСО 10449-2014, предварительные исследования гранулированного оксида алюминия приведены выше.

Результаты измерений для керамической мембраны №1 с помощью оптического микроскопа Olympus представлены на рисунках 3.46-3.47 с масштабом 200 мкм и 20 мкм; с помощью электронного растрового микроскопа AURIGA – на рисунках 3.48 - 3.49.

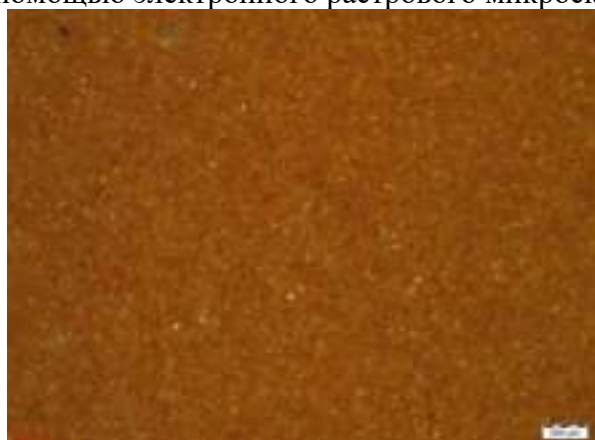


Рисунок 3.46 – Характерные фотографии керамической мембраны №1 (оптический микроскоп Olympus). Отрезок соответствует 200 мкм

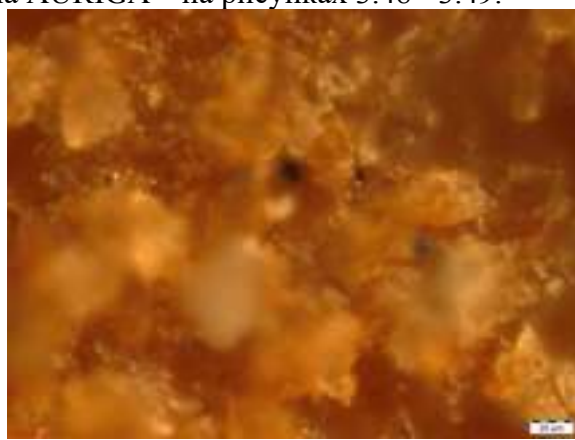


Рисунок 3.47 – Характерные фотографии керамической мембраны №1 (оптический микроскоп Olympus). Отрезок соответствует 20 мкм

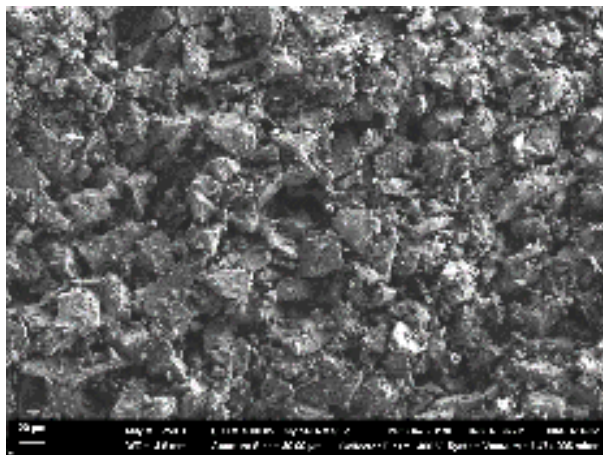


Рисунок 3.48 – Характерные микрофотографии керамической мембраны №1 электронного микроскопа AURIGA). Отрезок соответствует 20 мкм

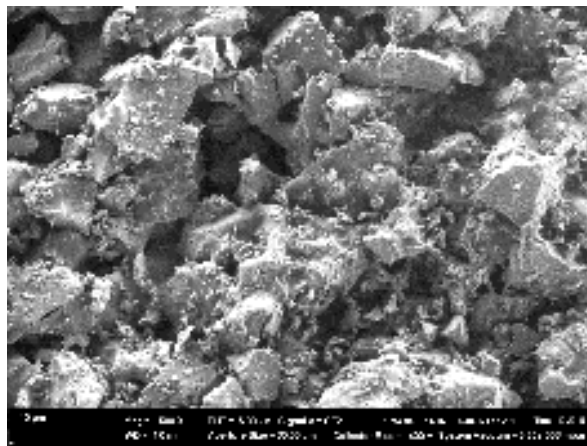


Рисунок 3.49 – Характерные микрофотографии керамической мембраны №1 электронного микроскопа AURIGA). Отрезок соответствует 10 мкм

Как видно из рисунков 3.46 и 3.47, увидеть поры с помощью оптического микроскопа затруднительно (фотографии нечеткие), что указывает на их размер менее 20 мкм. При этом на микрофотографиях, полученных с помощью электронного микроскопа (рис.3.48, 3.49), хорошо видны кристаллы неправильной формы различного размера от 1 до 40 мкм, а также можно непосредственно видеть, что поры имеют полидисперсное распределение в диапазоне от 3 до 30 мкм.

Результаты измерений для керамической мембраны №2 с помощью оптического микроскопа Olympus представлены на рисунках 3.50, 3.51 с масштабом 200 мкм и 50 мкм; с помощью электронного растрового микроскопа AURIGA – на рисунке 3.52.

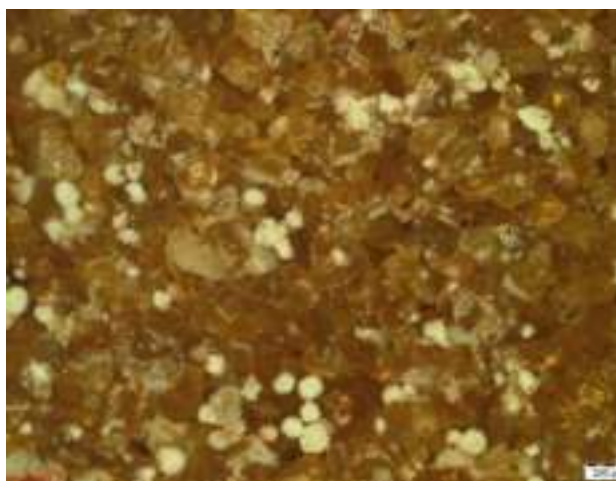


Рисунок 3.50 – Характерные фотографии керамической мембраны №2 (оптический микроскоп Olympus). Отрезок соответствует 20 мкм

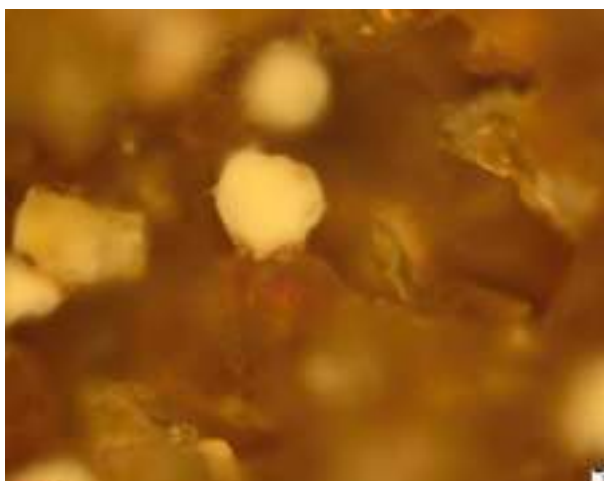


Рисунок 3.51 – Характерные фотографии керамической мембраны №2 (оптический микроскоп Olympus). Отрезок соответствует 50 мкм

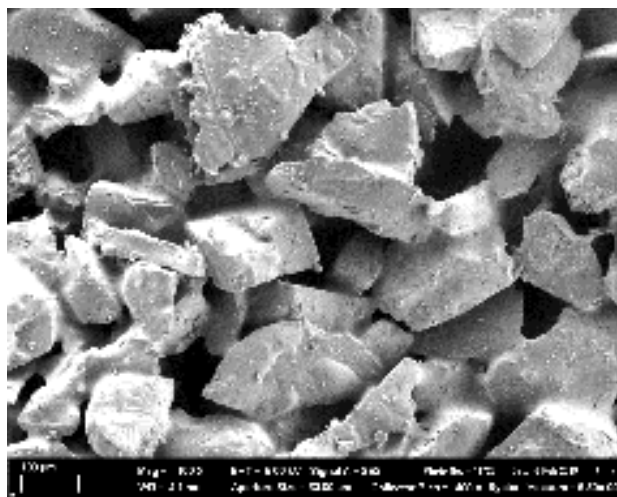


Рисунок 3.52 – Характерные микрофотографии керамической мембраны №2 электронного микроскопа AURIGA). Отрезок соответствует 100 мкм

Как видно из фотографий (3.50 - 3.52), частицы керамической мембраны №2, как и для керамической мембраны №1 имеют неправильную форму, но размер частиц значительно крупнее (>100 мкм), с размерами пор от 50 до 100 мкм.

3.3.2 Подбор условий термотренировки образцов и идентификация материалов стандартных образцов, аттестованных методом ртутной порометрии

Методика измерений характеристик пористости на применяемом ртутном порозиметре Pascal состояла из нескольких стадий: термотренировка исследуемого образца; проведение холостого опыта (проведение измерений пустого дилатометра без помещения в него анализируемого образца) на станциях низкого и высокого давления; анализ пробы на станциях низкого и высокого давления. На станции низкого давления вводилась ртуть в предварительно вакуумированный сосуд с образцом, и последовательно повышалось давление. Уровень ртути в сосуде по мере ее проникновения в поры убывал. Уровень ртути определялся на основе измерений емкости конденсатора, а давление с помощью датчика давления. В результате описанного эксперимента были построены графики зависимости объема вдушенной ртути от ее давления.

Предварительные исследования были проведены методом ТГ-ДСК/МС, которые впоследствии были использованы для подбора условий термотренировки образцов.

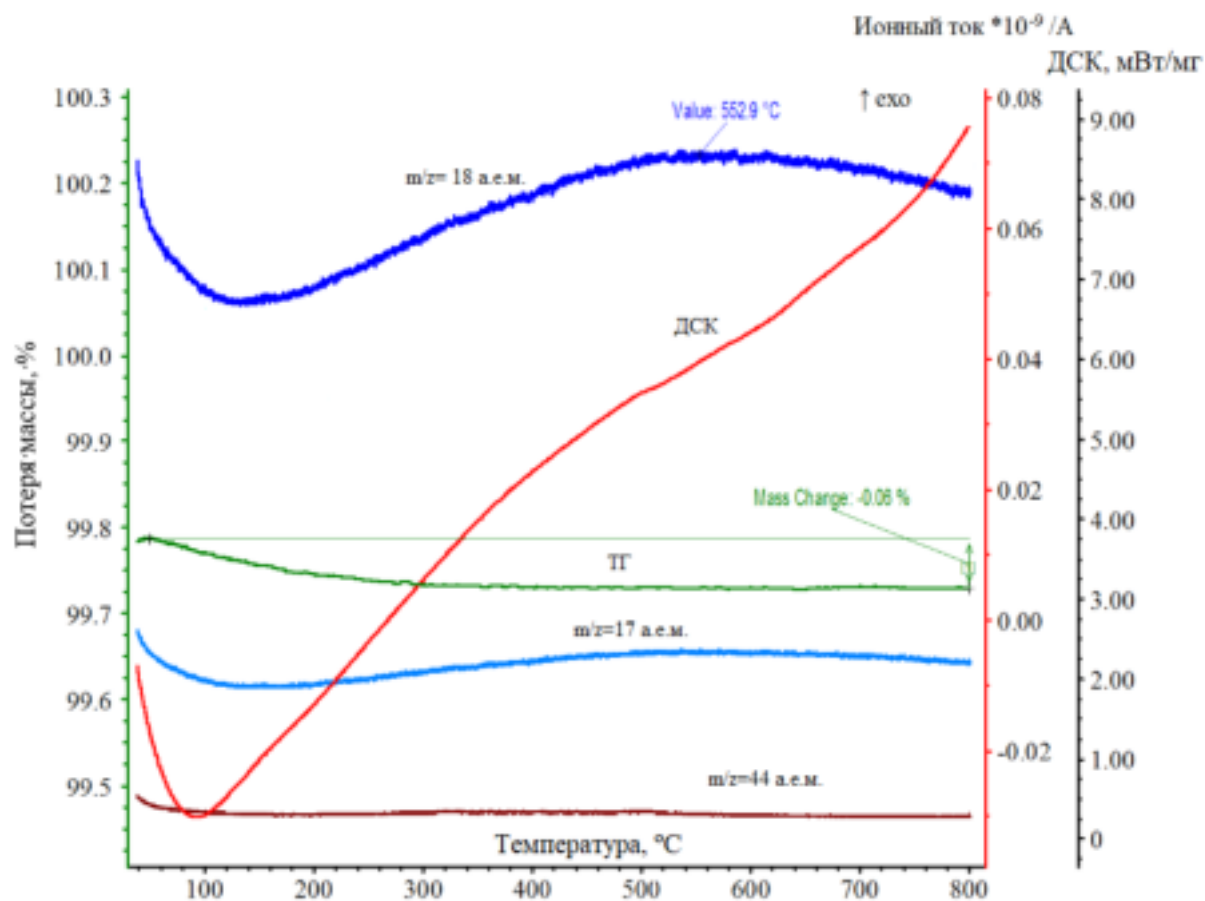


Рисунок 3.53– ТГ-ДСК/МС данные для керамической мембраны № 1

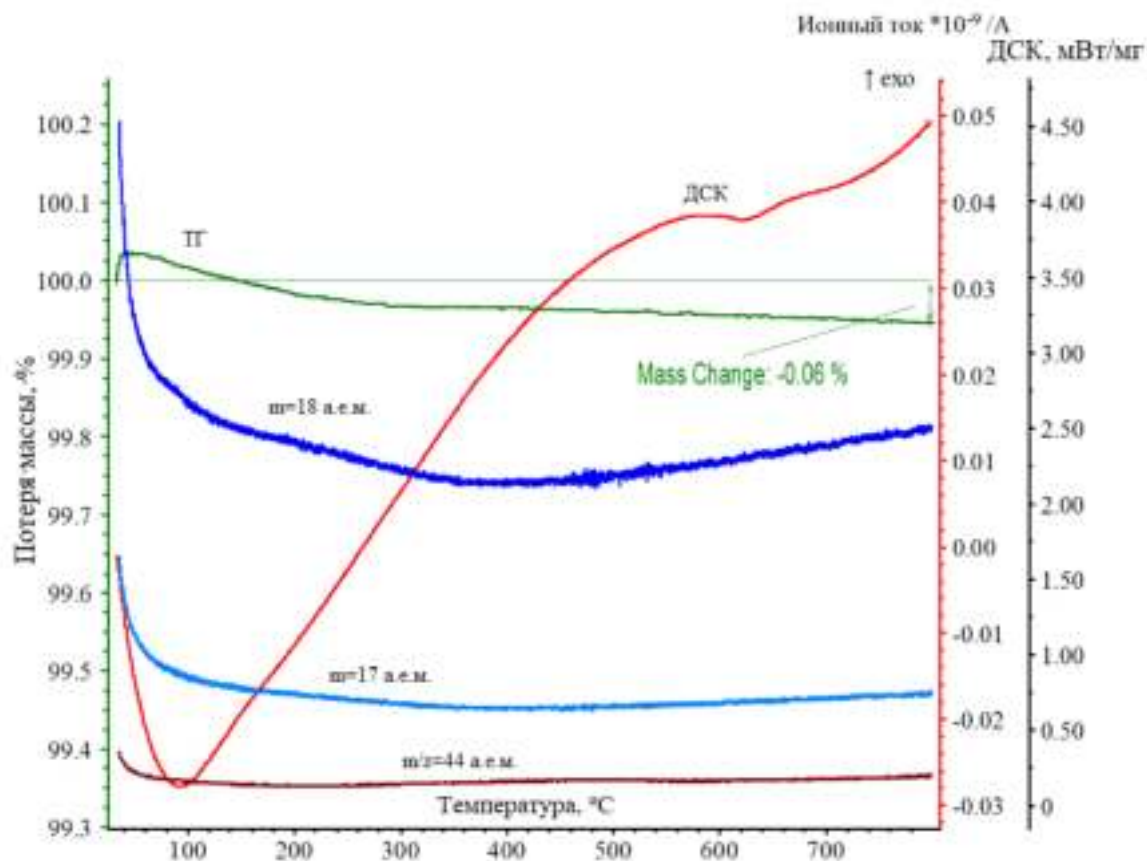


Рисунок 3.54– ТГ-ДСК/МС данные для керамической мембраны № 2

Термограммы для всех керамических мембран имеют одинаковый вид (рис.3.53 -3.54), для всех характерно небольшое изменение массы в процессе нагрева до 800°C, составляющее примерно 0,06 %. На всех термограммах также представлено изменение полного ионного тока, а также 17, 18 и 44 иона по отдельности для возможности отслеживания выделения воды и углекислого газа, однако существенных выделений этих летучих веществ ни для одной из керамических мембран не обнаружено, что согласуется с представлением о том, что макропористые вещества не сорбируют газы и пары воды.

Таким образом, предварительными исследованиями были выбраны следующие условия термотренировки образцов: 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). После сушки навески анализируемых веществ охлаждали в эксикаторе до комнатной температуры и 5 раз проводили измерения плотности с помощью пикнометра газового Руспоматик АТС при температуре измерительной камеры 20,0 °С. Многофакторными экспериментами показано, что влияние на результаты измерений характеристик пористости от температуры и времени сушки незначимо на уровне случайного разброса результатов измерений.

Для идентификации керамических мембран и гранулированного оксида алюминия использован метод рентгеновской дифрактометрии. Рентгеновские спектры получены с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV. Рентгенограмма исследуемого материала гранулированного оксида алюминия приведена на рисунке 3.55 с наложением на нее справочной рентгенограммы для кубической гамма-фазы оксида алюминия. Справочные значения положений пиков на рентгенограмме гамма-фазы лучше совпадают с полученной рентгенограммой (рис.3.55), поэтому, наиболее вероятно, что исследуемый образец состоит из чистой гамма-фазы, а различия в ширине пиков обусловлены их игольчатой формой. Однако нельзя полностью исключить, что анализируемый образец однофазен, т.к. уширение пиков, помимо наличия кристаллитов игольчатой формы, может происходить также за счет наличия других фаз, например сигма, дельта и каппа фаз. Кроме того, игольчатая форма кристаллов, наблюдаемая методом электронной микроскопии, может косвенно свидетельствовать о более низкой сингонии, например, тетрагональной дельта-фазе. Кристаллографически гамма- и сигма-фазы идентичны (группа Fd3m, параметр ячейки около 7,91 Å). Кроме сигма-фазы, приблизительно в тех же положениях находятся пики ромбической каппа-фазы (группа Rna2₁, параметры ячейки около 4,84, 8,32 и 8,94 Å), а также дельта-фазы, которую не отнесли к какой-либо пространственной группе, и параметры ячейки которой неизвестны.

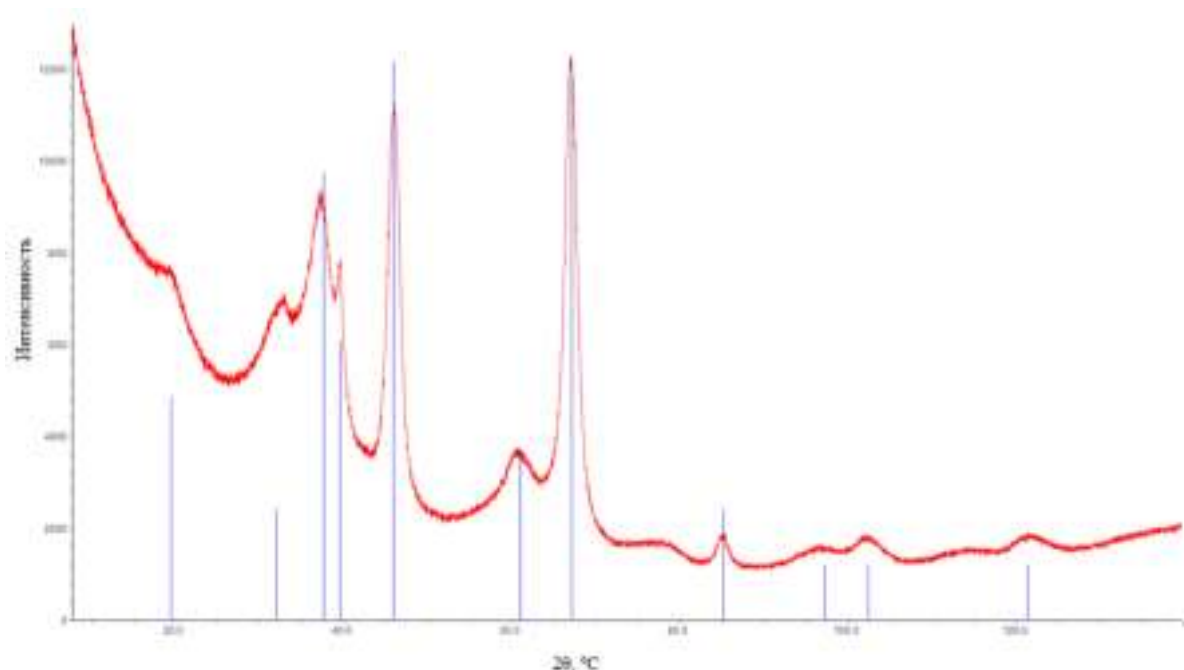


Рисунок 3.55 – Рентгенограмма исследуемого гранулированного оксида алюминия

По уширению 5 более узких пиков в программном обеспечении был оценен средний размер кристаллов, который составил 5,91 нм. Найденный по рентгеновским данным средний размер кристаллитов является размером областей когерентного рассеяния и в большей степени соответствуют поперечному сечению игольчатых кристаллов. Полученные оценки хорошо согласуются с данными электронной микроскопии.

Рентгенограммы керамических мембран № 1 и № 2 идентичны между собой. Типичная рентгенограмма на примере керамической мембраны № 1 представлена на рисунке 3.56. Анализ рентгенограммы позволяет сделать вывод о том, что основная фаза керамических мембран представляет собой альфа-фазу с параметрами ячейки около $a=4,754 \text{ \AA}$; $b=4,754 \text{ \AA}$; $c=12,982 \text{ \AA}$, однако присутствуют линии, не характерные для оксида алюминия, вероятно, обусловленные наличием оксидов кремния и железа.

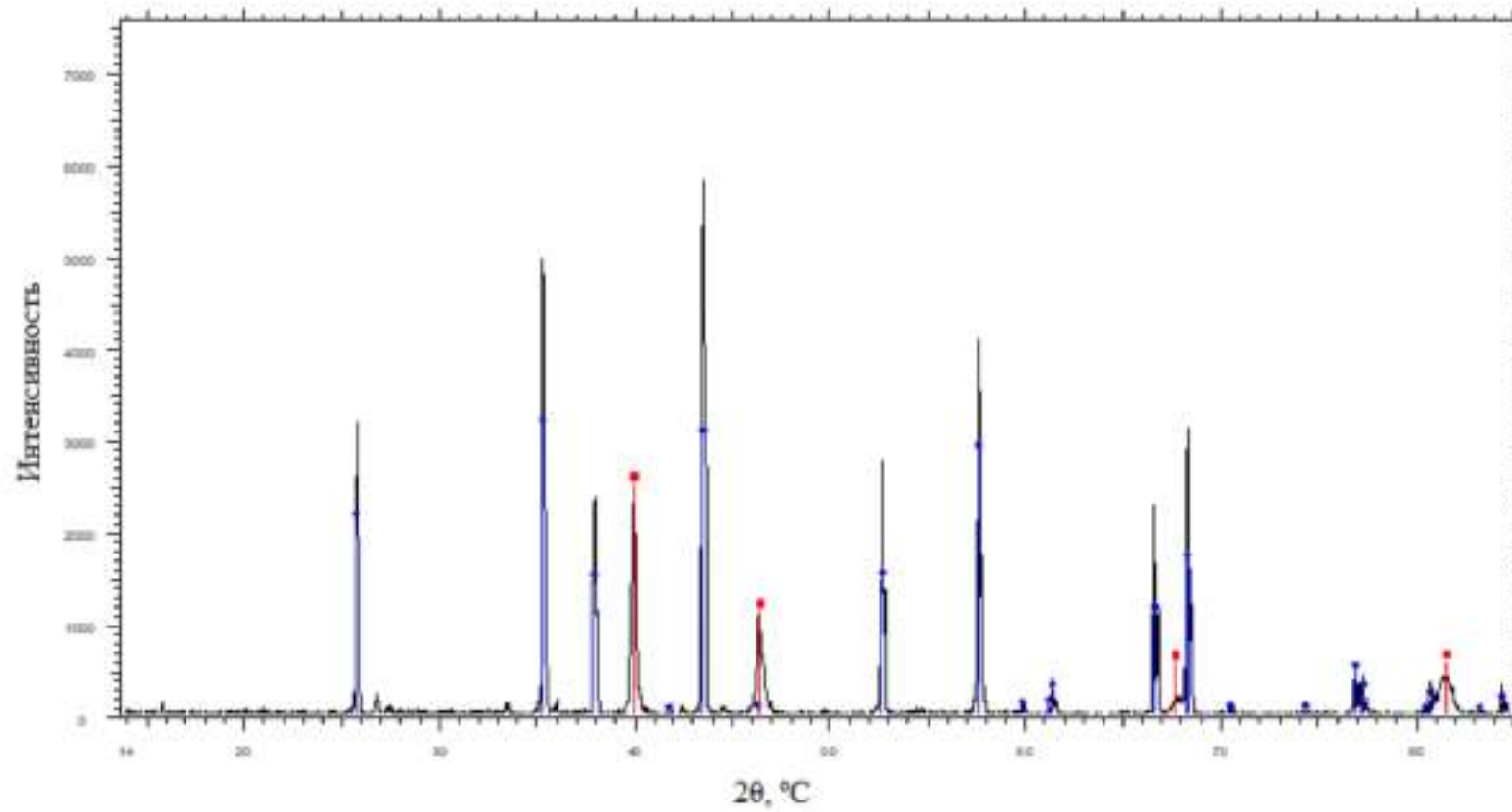


Рисунок 3.56 – Рентгенограмма керамической мембраны № 1

3.3.3 Определение метрологических характеристик стандартных образцов для ртутной порометрии

Алгоритм расчета характеристик пористости с помощью программного обеспечения (ПО) SOLID EVO ртутного порозиметра Pascal заключается в том, что при получении кривой вдавливания (интрузии) и экструзии ртути вводятся дополнительные поправки к показаниям давления и объема. Для возможности оценки повторяемости результатов измерений все кривые интрузии нормированы к одинаковым точкам давления. Алгоритмы нормирования кривой интрузии, а также алгоритмы расчета аттестованных значений представлены в главе 2, включая алгоритм оценки неопределенности от характеристики методом ртутной порометрии. Нормирование кривой интрузии к одинаковым точкам давления позволяет проводить оценку повторяемости результатов измерений, чего раньше сделать было нельзя, поскольку каждая кривая интрузии имеет значения удельного объема пор в разных точках давления.

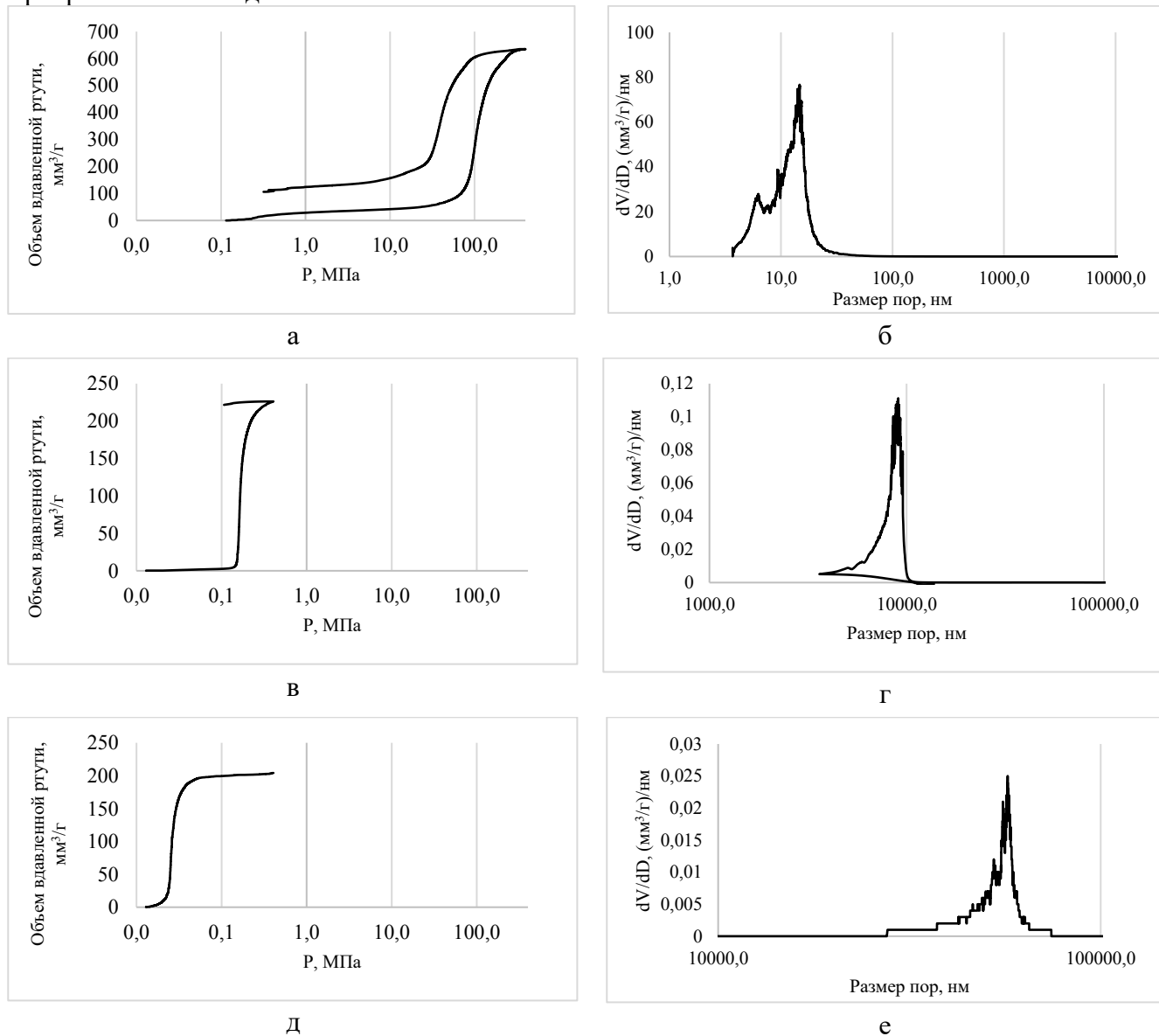


Рисунок 3.57 – Зависимость объема вдавленной ртути и соответствующие им кривые распределения пор по размерам:

- а, б - гранулированный оксид алюминия с размерами пор ~ 10 нм;
- в, г - керамическая макропористая мембрана с размерами пор ~ 9000 нм;
- д, е - керамическая макропористая мембрана с размерами пор ~ 60000 нм.

Примеры кривых интрузии исследуемых образцов представлены на рисунке 3.57.

Оценивание неопределенности от неоднородности

Оценивание неопределенности от неоднородности для исследуемых образцов проводили, как и для стандартных образцов, рассмотренных выше, методом однофакторного дисперсионного анализа ANOVA с использованием алгоритма в соответствии с формулами (3.6) - (3.12).

Результаты оценки аттестованных значений и стандартной неопределенности от неоднородности для керамических мембран № 1, № 2 для удельного объема пор, преобладающего диаметра пор и для медианы диаметра пор приведены в таблице 3.20.

Кроме того, проведены исследования для каждой точки на кривой интрузии для всех трех рассматриваемых типов стандартных образцов. Протоколы не приводятся ввиду громоздкости представления. Оценки стандартной неопределенности от неоднородности для кривых интрузии приведены на рисунках 3.58 - 3.60.

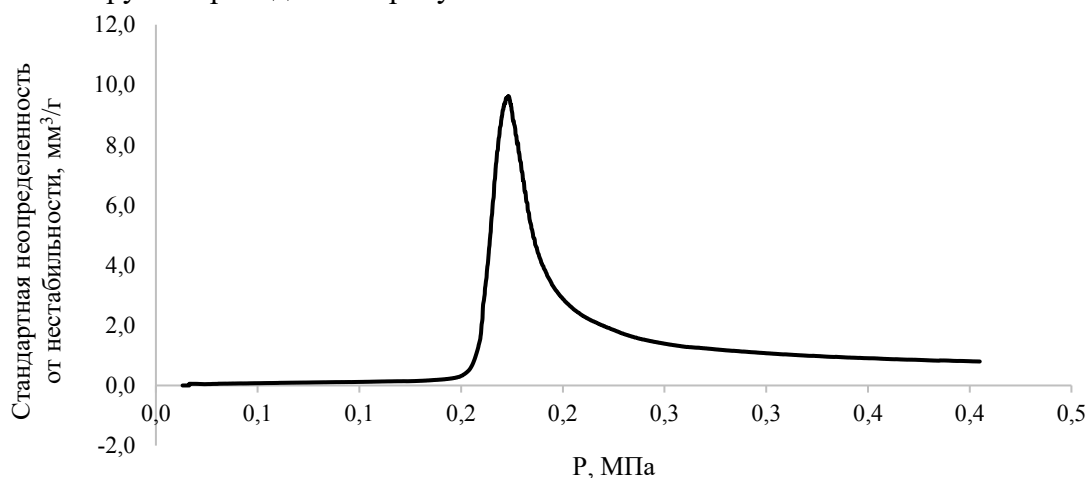


Рисунок 3.58 – Зависимость стандартной неопределённости (СКО) от неоднородности удельного объема вдавненной ртути от её давления для керамической мембраны № 1 (ГСО 11359-2019)

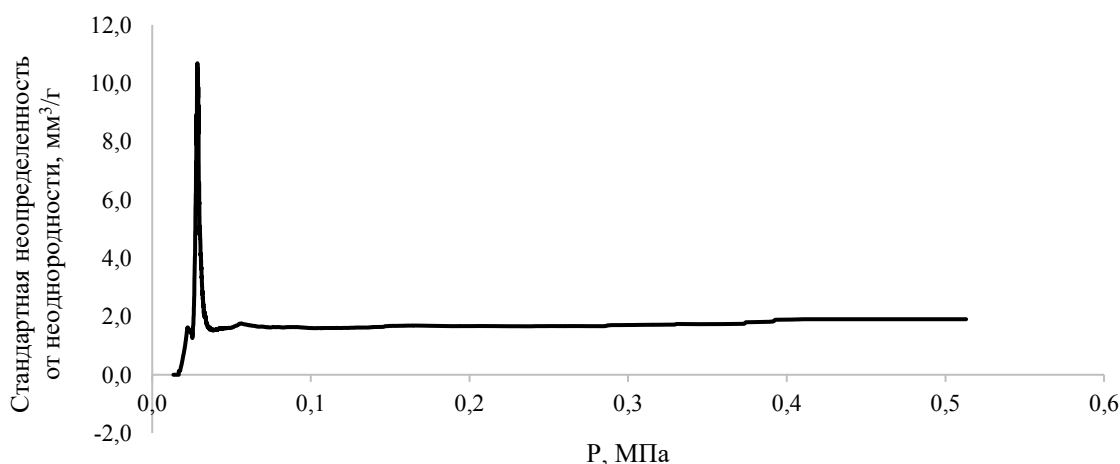


Рисунок 3.59 – Зависимость стандартной неопределённости (СКО) от неоднородности удельного объема вдавненной ртути от её давления для керамической мембраны № 2 (ГСО 11376-2019)

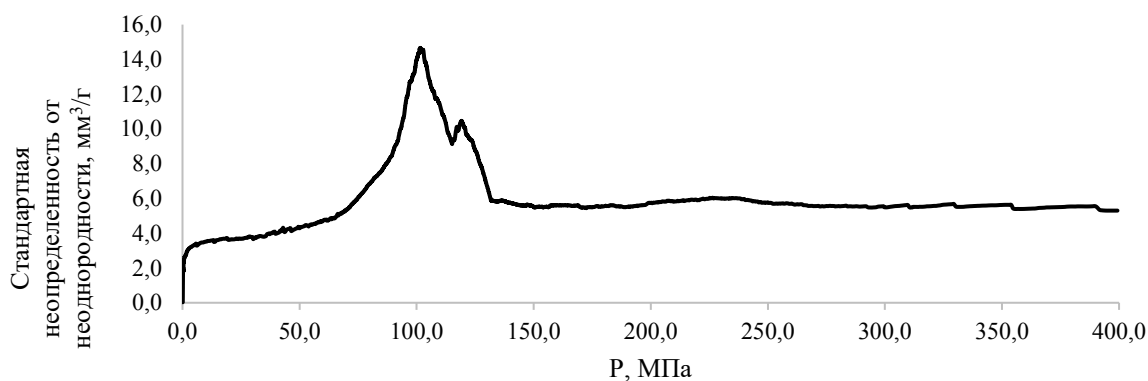


Рисунок 3.60 – Зависимость стандартной неопределённости (СКО) от неоднородности удельного объема вдавливной ртути от её давления для гранулированного оксида алюминия (ГСО 11358-2019)

Гранулированный оксид алюминия был расфасован в отдельные стеклянные банки, и из каждой проводили отбор нескольких навесок и измерение в них характеристик пористости с помощью ртутного порозиметра Pascal. Материал стандартных образцов в виде макропористых керамических мембран представлял собой в каждом по 10 дисков толщиной (8-12) мм, диаметром (50-60) мм. Центральные части каждой мембраны были распилены на большое количество мелких отдельных навесок, пригодных для проведения одного измерения, массой около (0,5-1,5) г. От каждого диска отбирали не менее двух навесок, которые измеряли с помощью порозиметра ртутного Pascal.

Результаты оценки аттестованных значений и стандартной неопределённости от неоднородности для гранулированного оксида алюминия для удельного объема пор, преобладающего диаметра пор и для медианы диаметра пор приведены в таблице 3.21.

Таблица 3.20 – Результаты оценки аттестованных значений и стандартной неопределенности от неоднородности для керамических мембран №1, № 2

Характеристики неоднородности		Удельный объем пор, мм ³ /г		Медиана диаметров пор, нм		Преобладающий диаметр пор, нм	
		Керамическая мембрана №1	Керамическая мембрана №2	Керамическая мембрана №1	Керамическая мембрана №2	Керамическая мембрана №1	Керамическая мембрана №2
Дисперсия между результатами измерений величины между экземплярами (банками CO)	MS _{among}	6,0	7,70	88466	2041036	135288	339081
Дисперсия, обусловленная результатами измерений величины в одном экземпляре (банке с CO)	MS _{within}	17,4	1,21	88668	1339204	149271	687788
Стандартная неопределенность, обусловленная неоднородностью	uh	1,97	1,82	140,81	658,86	182,70	392,17
Среднее	A	221	199	8407	56565	8729	57465

Таблица 3.21 – Результаты оценки аттестованных значений и стандартной неопределенности от неоднородности для гранулированного оксида алюминия

Характеристики неоднородности		Удельный объем пор, мм ³ /г	Медиана диаметров пор, нм	Преобладающий диаметр пор, нм
Дисперсия между результатами измерений величины между экземплярами (банками СО)	MS _{among}	44,34	0,054	0,110
Дисперсия, обусловленная результатами измерений величины в одном экземпляре (банке с СО)	MS _{within}	34,91	0,085	0,043
Стандартная неопределенность, обусловленная неоднородностью	uh	2,79	0,14	0,18
Среднее		623	13,75	14,23

Оценивание неопределенности от нестабильности

Оценивание неопределенности от нестабильности для исследуемых образцов проводили, как и для стандартных образцов, рассмотренных выше, методом регрессионного анализа с использованием алгоритма в соответствии с формулами (3.13) - (3.22). Количество дней старения составило 1877 для гранулированного оксида алюминия и керамической мембраны №1, 5023 - для керамической мембраны № 2.

Результаты обработки данных, полученных при исследовании стабильности образцов, приведены в таблице 3.22. Аналогичные расчеты стандартной неопределенности от нестабильности приведены для каждой точки кривой интрузии. Протоколы не приводятся ввиду громоздкости представления. Оценки стандартной неопределенности от неоднородности для кривых интрузии приведены на рисунках 3.61 - 3.63.

Таблица 3.22 – Результаты оценки стандартной неопределенности от нестабильности для удельного объема пор, медианы диаметров пор и преобладающего диаметра пор

Аттестуемая характеристика	Номер ГСО	Материал СО	Наклон b_I	$u(b_I)$	u_{Ist}
Удельный объем пор, мм ³ /г	ГСО 11358-2019	Гранулированный оксид алюминия	-0,00020	0,00306	2,20
	ГСО 11359-2019	Макроскопическая керамическая мембрана № 1	-0,00037	0,00064	0,46
	ГСО 11376-2019	Макроскопическая керамическая мембрана № 2	0,00033	0,00039	0,28
Медиана диаметров пор, нм	ГСО 11358-2019	Гранулированный оксид алюминия	-0,00001	0,00013	0,09
	ГСО 11359-2019	Макроскопическая керамическая мембрана № 1	0,03090	0,05540	39,89
	ГСО 11376-2019	Макроскопическая керамическая мембрана № 2	-0,26272	0,24391	175,61
Преобладающий диаметр пор, нм	ГСО 11358-2019	Гранулированный оксид алюминия	-0,00004	0,00013	0,10
	ГСО 11359-2019	Макроскопическая керамическая мембрана № 1	0,05098	0,06919	49,82
	ГСО 11376-2019	Макроскопическая керамическая мембрана № 2	-0,14467	0,13367	96,25

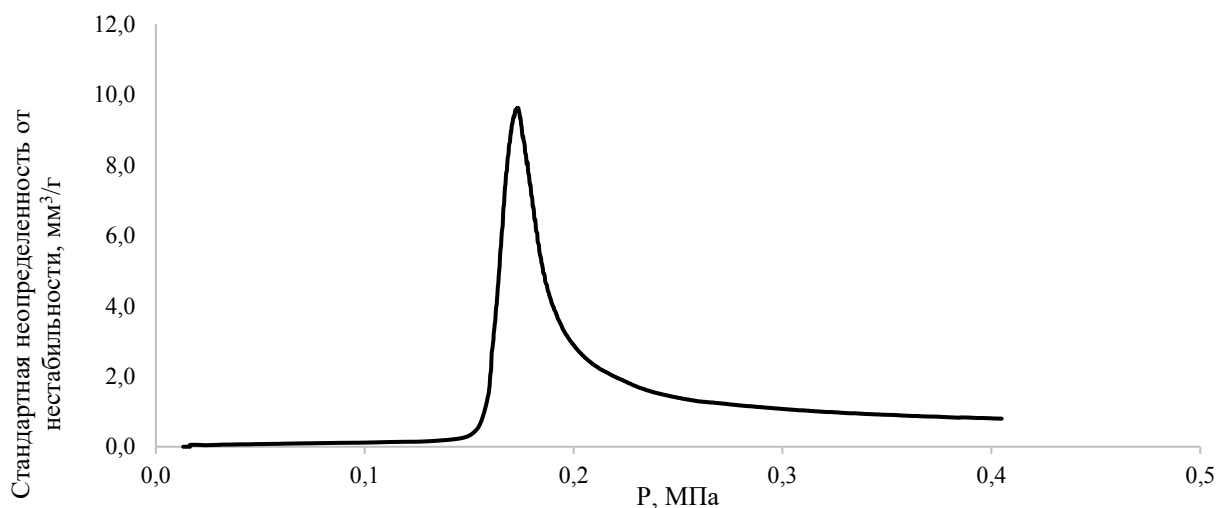


Рисунок 3.61 – Зависимость стандартной неопределённости (СКО) от нестабильности удельного объема вдавненной ртути от её давления для макропористой мембраны № 1 (ГСО 11359-2019)

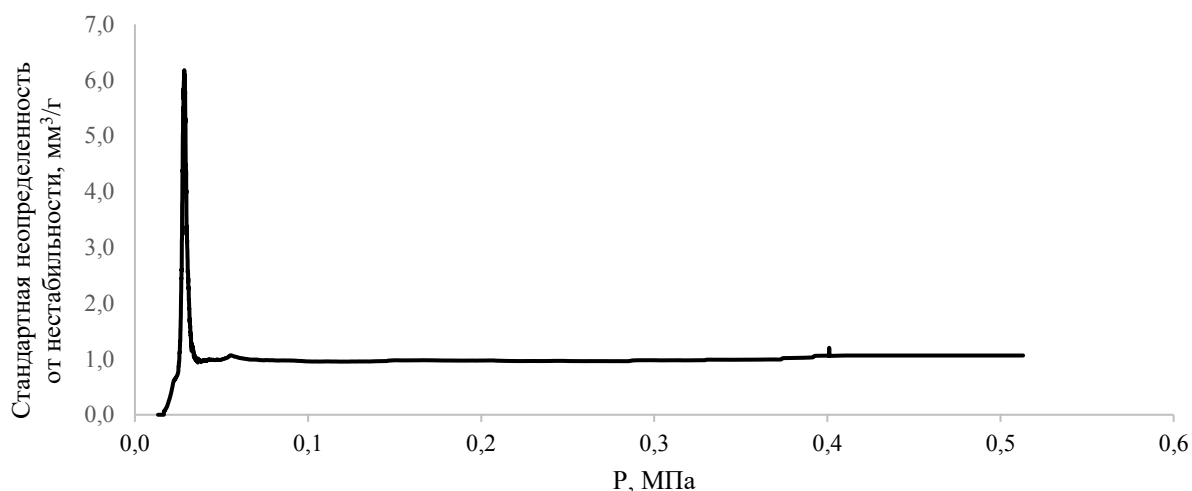


Рисунок 3.62 - Зависимость стандартной неопределённости (СКО) от нестабильности удельного объема вдавненной ртути от её давления для макропористой мембраны № 2 (ГСО 11376-2019)

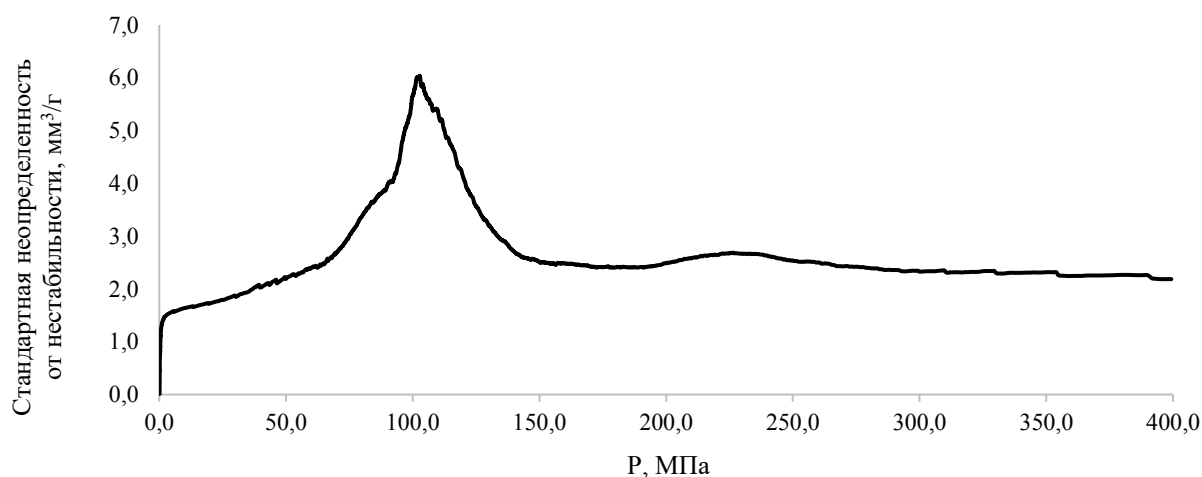


Рисунок 3.63 - Зависимость стандартной неопределённости (СКО) от нестабильности удельного объема вдавненной ртути от её давления для гранулированного оксида алюминия (ГСО 11358-2019)

Сводные результаты оценок метрологических характеристик стандартных образцов приведены в таблице 3.23. Анализ данных таблицы 3.23 показывает вклады, обусловленные стандартной неопределенностью типа А, стандартной неопределенностью типа В за счет характеристики, а также стандартной неопределенностью, обусловленной неоднородностью материала стандартных образцов. В соответствии с оценками данных вкладов, представленных в таблице 3.23, достаточно трудно выделить какой-то основной вклад, т.к. в зависимости от измеряемой величины и матрицы анализируемого материала стандартного образца соотношение между вкладами значительно меняется.

Результаты испытаний СО

В ходе испытаний стандартных образцов проведена оценка аттестованных значений, составляющих неопределенности: от характеристики, стандартной неопределенности от неоднородности и нестабильности

Типичные вклады составляющих неопределенности в суммарную стандартную неопределенность на примере стандартного керамической мембраны №1 представлены на рисунках 3.64 - 3.66 для удельного объема пор, преобладающего диаметра пор и медианы диаметра пор.

Таблица 3.23 – 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	87,13	182,70	49,82	419,90
	Медиана диаметра пор, нм	8407	67,47	140,81	39,89	322,31
ГСО 11376-2019 Макропористая керамическая мембрана №2 (размер пор 60000 нм)	Удельный объем пор, мм ³ /г	199	2,02	1,82	0,28	5,45
	Преобладающий диаметр пор, нм	57465	479,77	392,17	96,25	1254,17
	Медиана диаметра пор, нм	56565	501,16	658,86	175,61	1692,46

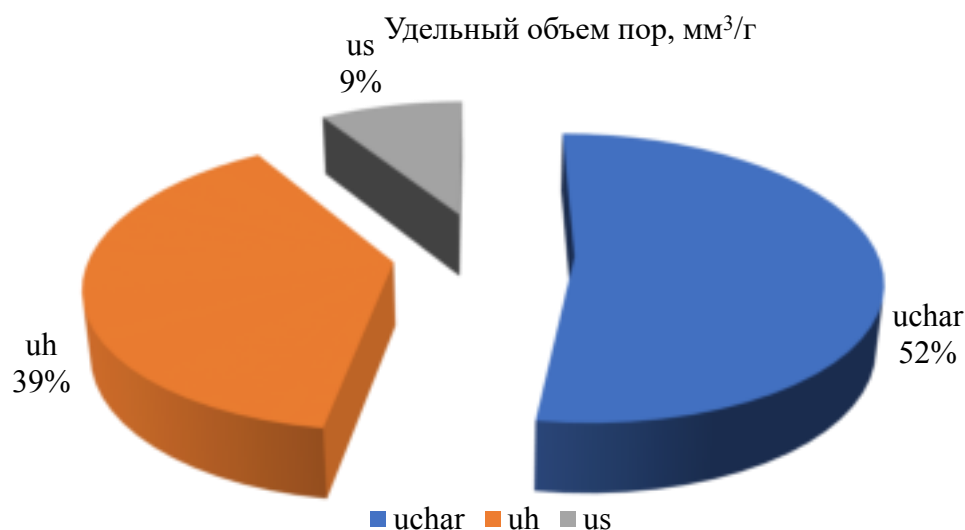


Рисунок 3.64 – Вклады составляющих неопределенности в суммарную стандартную неопределенность аттестованного значения для ГСО 11359-2019 керамической мембраны №1 по показателю – удельный объем пор

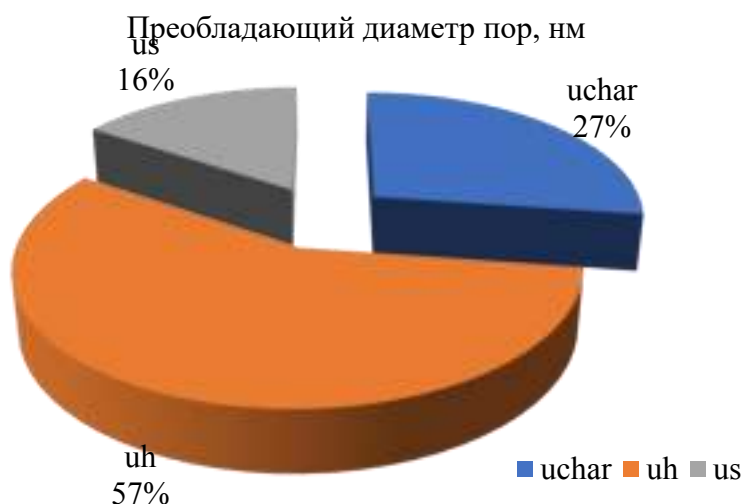


Рисунок 3.65 – Вклады составляющих неопределенности в суммарную стандартную неопределенность аттестованного значения для ГСО 11359-2019 керамической мембраны №1 по показателю – преобладающий диаметр пор

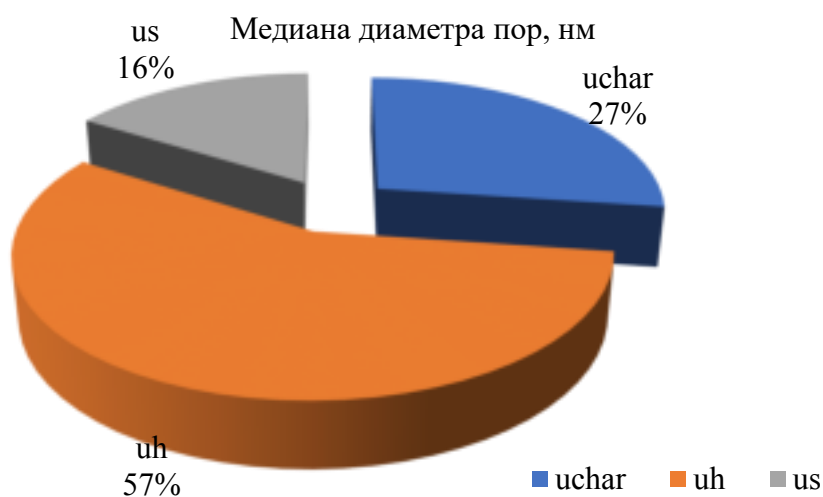


Рисунок 3.66 – Вклады составляющих неопределенности в суммарную стандартную неопределенность аттестованного значения для ГСО 11359-2019 керамической мембраны №1 по показателю – медиана диаметров пор

Аттестованные кривые интрузии представлены на рисунках 3.67-3.69. Нормировка кривых интрузии позволяет провести качественный контроль работы датчиков. Для примера для ГСО 11376-2019 представлена интерпретация результатов кривой интрузии:

1. Для проведения качественной интерпретации результатов кривой интрузии необходимо построить на одном рисунке аттестованную кривую с полями расширенной неопределённости и экспериментальную кривую интрузии для проведения графического анализа результатов.

2. Если датчики давления и объёма, встроенные в ртутный порозиметр, правильно калиброваны, то отклонения экспериментальных данных удельного объёма от аттестованных значений СО не должны превышать в любой точке кривой интрузии суммы по модулю абсолютных погрешностей аттестованного значения СО и погрешности измерений объёма ртутным порозиметром.

3. Если калибровка датчика объёма выполнена с ошибкой, то экспериментальная кривая интрузии будет существенно выходить за границы расширенной неопределённости, что будет проявляться по существенному отклонению экспериментального удельного

объёма ртути от аттестованного на плато при высоких значениях давления ртути ($P > 0,1$ МПа).

4. Если калибровка датчика давления выполнена с ошибкой, то в этом случае это будет проявляться существенным смещением экспериментальных результатов давления от аттестованных значений в момент заполнения пор ртутью ($P \sim 0,025$ МПа).

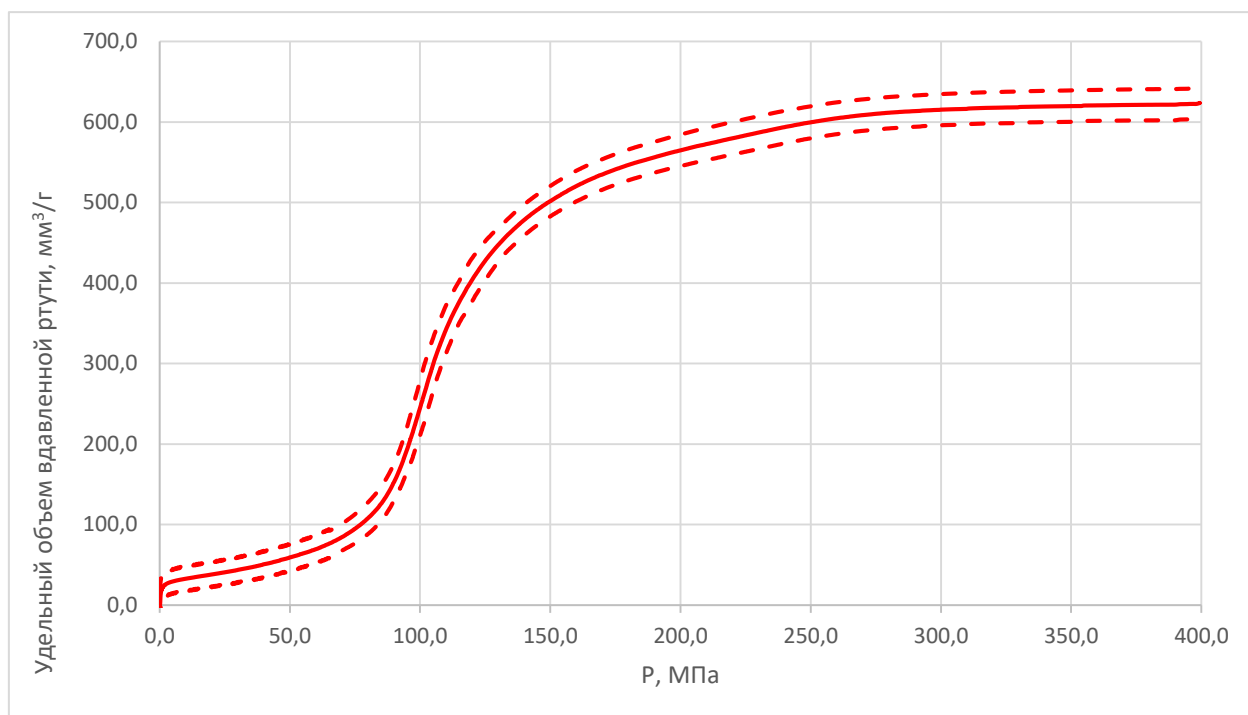


Рисунок 3.67– Зависимость удельного объема вдавливной ртути в нанопористый оксид алюминия от её давления (сплошная линия – аттестованные значения ГСО 11358-2019, пунктирные линии соответствуют расширенной неопределённости аттестованного значения СО при $P=0,95$ и $k=2$)

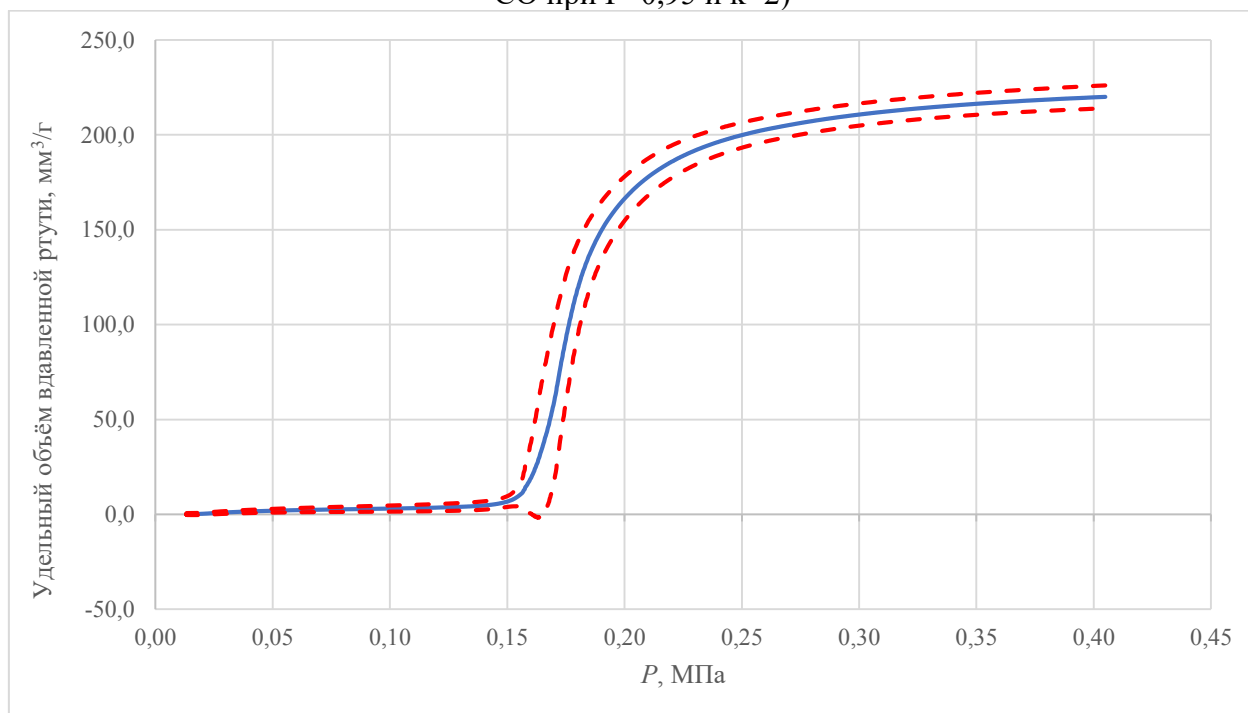


Рисунок 3.68 – Зависимость удельного объема вдавливной ртути в нанопористый оксид алюминия от её давления (сплошная линия – аттестованные значения ГСО 11359-2019, пунктирные линии соответствуют расширенной неопределённости аттестованного значения СО при $P=0,95$ и $k=2$)

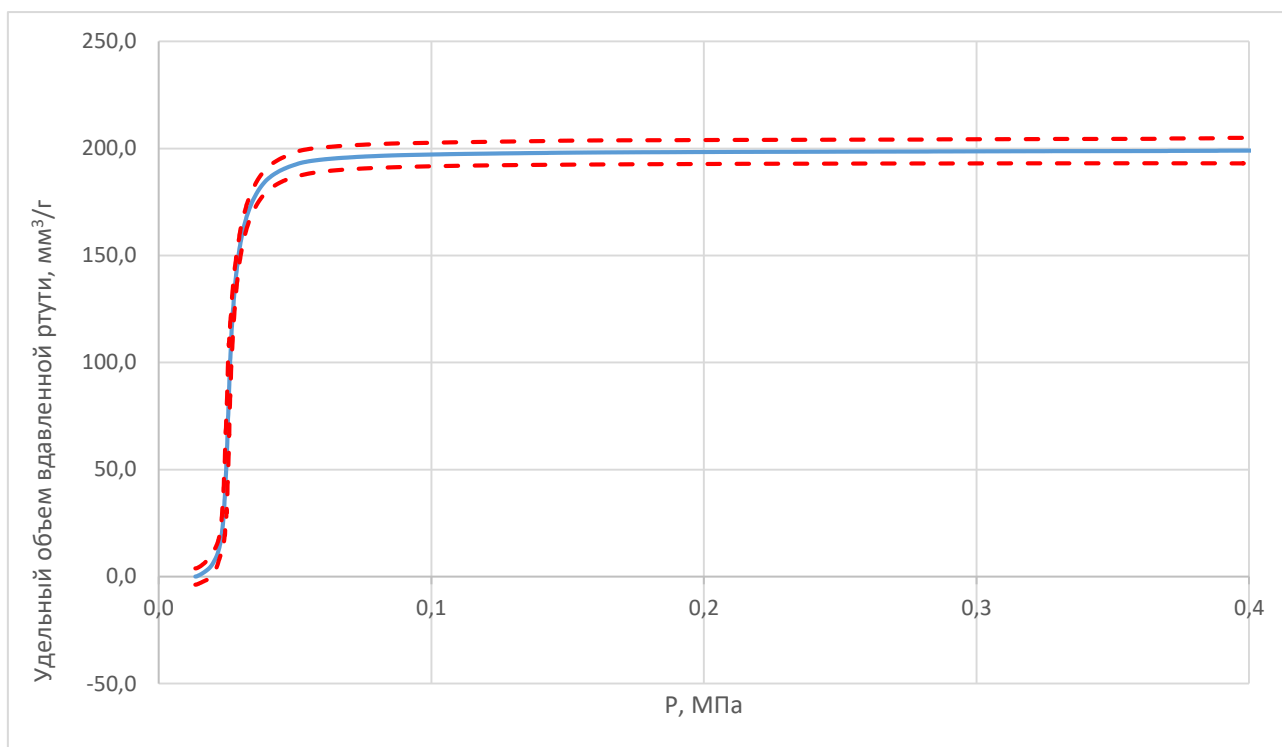


Рисунок 3.69 – Зависимость удельного объема вдавливной ртути в мембрану на основе оксида алюминия от её давления (сплошная линия – аттестованные значения ГСО 11376-2019, пунктирные линии соответствуют расширенной неопределённости аттестованного значения СО при $P=0,95$ и $k=2$)

3.4 Разработка стандартных образцов открытой пористости и газопроницаемости

3.4.1 Общие сведения. Материалы СО

Данный раздел посвящен разработке нескольких типов стандартных образцов: открытой пористости твердых веществ, открытой пористости горных пород и газопроницаемости. Актуальность разработки данных стандартных образцов объясняется широким внедрением автоматизированных средств измерений пористости и газопроницаемости в науку, технику, производство. Обеспечение качества контроля горных пород должно быть подкреплено развитием методов и средств метрологического обеспечения.

В ходе разработки стандартных образцов как открытой пористости, так и газопроницаемости исследование однородности не проводилось, т.к. для каждого экземпляра СО устанавливаются значения открытой пористости или газопроницаемости индивидуально. Источники неопределенности, связанные с неоднородностью, отсутствуют. Характеризация всех трех типов стандартных образцов проведена разными методами:

- метод гидростатического взвешивания для СО открытой пористости твердых веществ, материалов (комплект ОПТВ СО УНИИМ) ГСО 10583-2015;
- метод гелиевой пикнометрии для СО открытой пористости горных пород (имитаторы) (набор ОПГП СО УНИИМ) ГСО 11116-2018/ГСО 11119-2018;
- метод стационарной фильтрации для СО газопроницаемости горных пород (имитатор) (ГП СО УНИИМ) ГСО 10799-2016;

Для части материалов-кандидатов стандартных образцов, приобретенных у фирмы ООО «ЭкогеосПром», проведены исследования с привлечением нескольких методов анализа с целью подтверждения возможности применения разрабатываемых стандартных образцов для метрологического обеспечения средств измерений, работа которых основана на различных физико-химических методах анализа. Данные материалы стандартных образцов

представляют собой цилиндры 30 мм и высотой 30 мм. Внешний вид образцов представлен на рисунке 3.70. Материалом стандартного образцов является формованный корундовый спеченный огнеупор, содержание Al_2O_3 более 90 %. Состав материалов подтвержден энергодисперсионным методом с использованием спектрометра Qxford INCA X-Max 80.

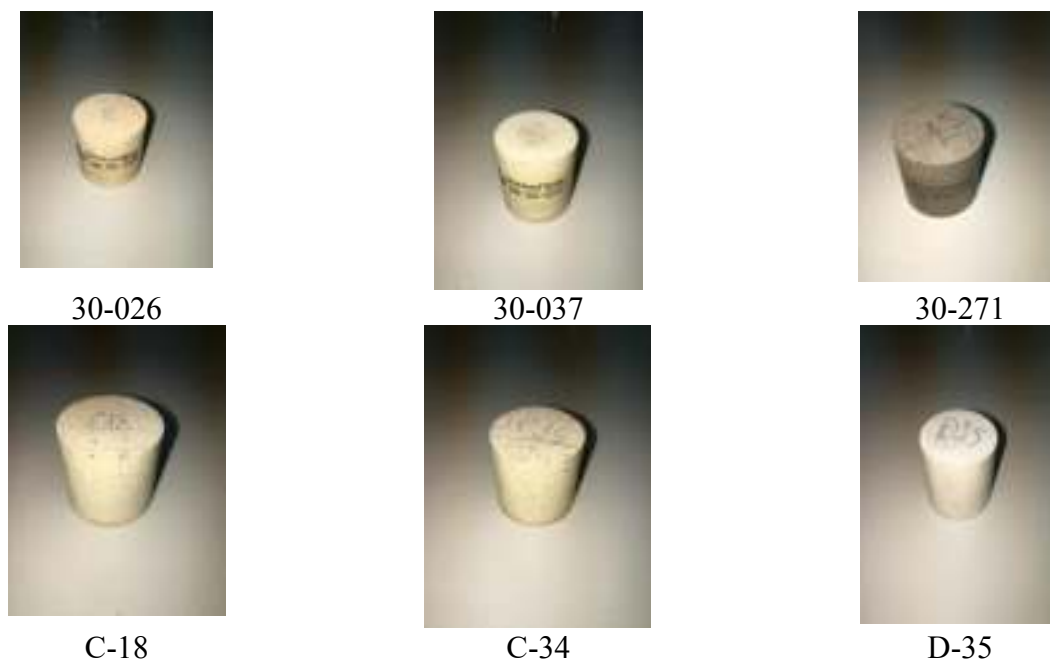


Рисунок 3.70 – Внешний вид материалов-кандидатов в СО

Предварительные исследования поверхности образцов проведены методом электронной микроскопии, которая является прямым методом исследования пористости. Измерения выполнены с использованием электронного микроскопа AURIGA. Примеры микрофотографий представлены на рисунке 3.71.

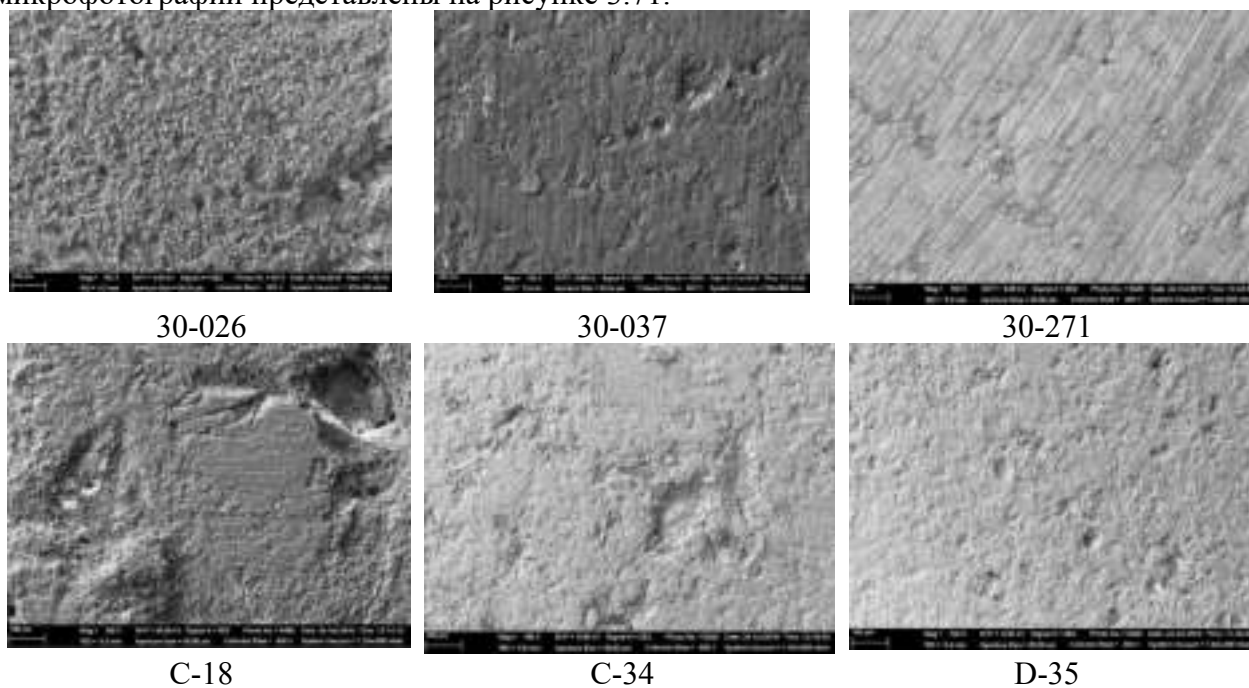


Рисунок 3.71 – Характерные микрофотографии материалов-кандидатов в СО, полученные с помощью электронного микроскопа AURIGA. Отрезок соответствует 100 мкм

Для исследования характеристик пористости данных материалов привлекались следующие методы: гелиевой пикнометрии, ртутной порометрии, стационарной фильтрации

и газовой адсорбции. Результаты измерений представлены в таблице 3.24, которая демонстрирует на примере материалов-кандидатов в СО (30-037, С34, С18, 30-026, d35) плохую сходимость результатов измерений по показателю «удельная поверхность», полученных методами газовой адсорбции и ртутной порометрии, что говорит о том, что поры не имеют цилиндрическую форму. Методом ртутной порометрии показано, что для данных образцов характерно многомодальное распределение пор по размерам, что говорит о том, что образцы получены спеканием оксида алюминия различных фракций, подтверждено, что все образцы являются макропористыми. Как и ожидалось, значения открытой пористости, полученные методом ртутной порометрии и методом гелиевой пикнометрии, достаточно хорошо согласуются между собой, т.к. образцы содержат только макропоры, и ртуть, как и гелий, полностью заполняет поры данных образцов. Корреляция между результатами открытой пористости и коэффициентом газопроницаемости для материалов-кандидатов в СО выражена слабо (рис.3.72). Значения абсолютных коэффициентов газопроницаемости по азоту и гелию хорошо согласуются между собой, кроме того получены высокие значения коэффициента корреляции коэффициента газопроницаемости от обратного порового давления, что подтвердило пригодность использования данных материалов в качестве материала стандартных образцов открытой пористости и проницаемости - имитаторов горных пород.

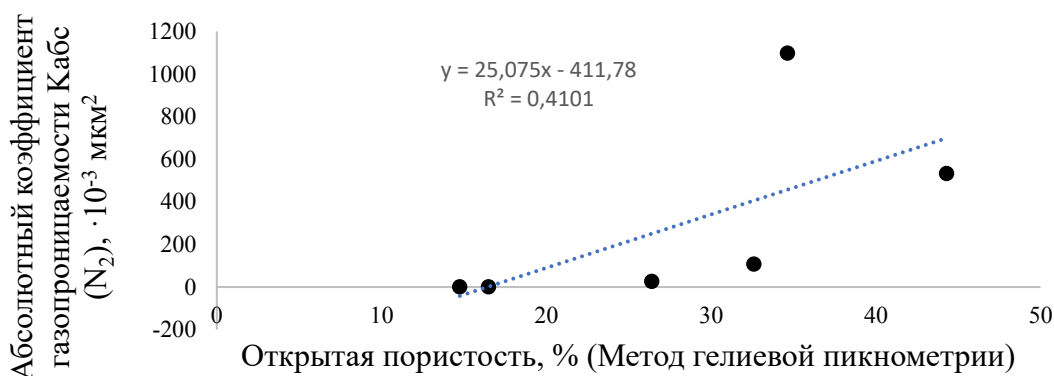


Рисунок 3.72 – Зависимость открытой пористости от газопроницаемости на примере данных, полученных для материалов-кандидатов в СО (30-271, 30-037, С34, С18, 30-026, d35)

Таблица 3.24 – Сравнение результатов измерений характеристик пористости, полученных разными методами

Наименование материала	Метод анализа								
	Газовая адсорбция по БЭТ	Ртутная порометрия					Метод гелиевой пикнометрии	Метод стационарной фильтрации	
	Удельная поверхность, м ² /г	Преобладающие размеры пор, нм	Удельный объем пор, мм ³ /г	Удельная поверхность, м ² /г	Медиана диаметра пор, нм	Открытая пористость, %	Открытая пористость, %	Абсолютный коэффициент газопроницаемости Кабс (N ₂), ·10 ⁻³ мкм ²	Абсолютный коэффициент газопроницаемости Кабс (He), ·10 ⁻³ мкм ²
30-271	0,0192	-	-	-	-	-	34,64	1099,2	1067
30-037	0,1811	207,37; 1276,32	45,66	0,406	1101,7	13,52	14,75	0,8817	0,901
С-34	0,199	321,68; 1330,28; 4044,79	99,59	0,322	1992,27	26,95	26,41	26,918	26,48
С-18	0,1868	271,89; 1202,2	143,68	0,51	4116,94	34,17	32,6	109,02	106,25
30-026	0,0849	7363,6	217,8	0,107	8251,83	43,88	44,29	533,73	521,6
d35	0,2007	185,74; 345,25	56,98	0,374	1202,6	16,56	16,49	1,7387	1,7724

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

В настоящее время для измерений открытой пористости все чаще используются приборы, в которых измерения выполняются с помощью инертных газов (чаще азот или гелий) на основе закона Бойля-Мариотта. Для решения вопроса их метрологического обеспечения было принято решение разработать комплект стандартных образцов открытой пористости.

Материалом стандартных образцов является нержавеющая сталь марки 12Х18Н10Т по ГОСТ 5632-72. Комплект стандартных образцов включает 1 цельный цилиндр и 5 полых цилиндров, внешним диаметром 30 мм и высотой 30 мм.



Рисунок 3.73 – Внешний вид комплекта стандартных образцов открытой пористости твердых веществ, материалов ГСО 10583-2015

Пористость - доля объема пор в общем объеме пористого тела. Определяет способность породы вмещать флюиды (нефть, газ, воду).

$$A = \left(\frac{V_{пор}}{V_0} \right) \cdot 100 = \left(\frac{V_0 - V_{тв.ф.}}{V_0} \right) \cdot 100, \quad (3.23)$$

где V_0 - объем образца; $V_{тв.ф.}$ - объем твердой фазы; $V_{пор}$ - объем пор.

Открытая пористость стандартных образцов имитируется отверстиями различного диаметра в металлических цилиндрах. Измерение открытой пористости основано на измерениях объема цилиндра методом гидростатического взвешивания до и после высверливания в нем отверстия.

Порядок проведения измерений и алгоритм расчета неопределенности от характеристики представлен в главе 2. Результаты измерений, полученные в ходе аттестации СО, представлены в таблицах 3.25 -3.28.

Таблица 3.25 – Результаты измерений массы цельных цилиндров в воздухе, полученные при следующих условиях окружающей среды: $T = 22,7$ °С, $\varphi = 20,1$, $P = 99,600$ кПа. Плотность воздуха окружающего воздуха составляет $0,001172$ г/см³

Индекс СО	m ₁ , г	m ₂ , г	m ₃ , г	m ₄ , г	m ₅ , г	Среднее, г	СКО, г
ОПТВ-0	168,0812	168,0813	168,0812	168,0812	168,0812	168,0812	4,47E-05
ОПТВ-1	168,1834	168,1833	168,1834	168,1834	168,1834	168,1834	4,47E-05
ОПТВ-2	168,0801	168,0799	168,0799	168,0799	168,0799	168,0799	8,94E-05
ОПТВ-3	168,0881	168,0881	168,0882	168,0881	168,0881	168,0881	4,474E-05
ОПТВ-4	169,7683	169,7684	169,7684	169,7683	169,7684	169,7684	5,47E-05
ОПТВ-5	167,9850	167,9850	167,9849	167,9847	167,9849	167,9849	0,0001

Таблица 3.26 - Результаты измерений массы цельных цилиндров в воде, полученные при следующих условиях окружающей среды: $T = 22,7$ °С, $\varphi = 20,1$ %, $P = 99,600$ кПа. Плотность воздуха окружающего воздуха составляет $0,001172$ г/см³. Температура деионизированной воды составляет $20,20$ °С, плотность деионизированной воды составляет $0,99819$ г/см³

Индекс СО	m ₁ , г	m ₂ , г	m ₃ , г	m ₄ , г	m ₅ , г	Среднее, г	СКО, г
ОПТВ-0	168,0812	168,0813	168,0812	168,0812	168,0812	168,0812	4,47E-05
ОПТВ-1	168,1834	168,1833	168,1834	168,1834	168,1834	168,1834	4,47E-05
ОПТВ-2	168,0801	168,0799	168,0799	168,0799	168,0799	168,0799	8,94E-05
ОПТВ-3	168,0881	168,0881	168,0882	168,0881	168,0881	168,0881	4,474E-05
ОПТВ-4	169,7683	169,7684	169,7684	169,7683	169,7684	169,7684	5,47E-05
ОПТВ-5	167,9850	167,9850	167,9849	167,9847	167,9849	167,9849	0,0001

Таблица 3.27 - Результаты измерений объема цельных цилиндров и характеристики точности измерений

Индекс СО	V ₁ , см ³	V ₂ , см ³	V ₃ , см ³	V ₄ , см ³	V ₅ , см ³	Среднее, см ³	u _c (V), см ³	Δ(V), см ³
ОПТВ-0	21,2250	21,2261	21,2245	21,2234	21,2235	21,2245	0,0023	0,0032
ОПТВ-1	21,2375	21,2359	21,2361	21,2376	21,2385	21,2371	0,0023	0,0032
ОПТВ-2	21,2216	21,2235	21,2232	21,2256	21,2240	21,2236	0,0023	0,0034
ОПТВ-3	21,2385	21,2387	21,2373	21,2370	21,2405	21,2384	0,0023	0,0034
ОПТВ-4	21,4408	21,4420	21,4420	21,4416	21,4423	21,4417	0,0023	0,0030
ОПТВ-5	21,2192	21,2197	21,2196	21,2190	21,2228	21,2201	0,0023	0,0035

Таблица 3.28 - Результаты измерений объема цельных цилиндров и характеристики точности измерений

№	V ₁ , см ³	V ₂ , см ³	V ₃ , см ³	V ₄ , см ³	V ₅ , см ³	Среднее, см ³	u _c (V), см ³	Δ(V), см ³
ОПТВ-0	21,2280	21,2192	21,2199	21,2206	21,2198	21,2215	0,0028	0,0052
ОПТВ-1	20,1444	20,1418	20,1431	20,1423	20,1414	20,1426	0,0022	0,0032
ОПТВ-2	19,1051	19,1041	19,1034	19,1034	19,1026	19,1037	0,0021	0,0029
ОПТВ-3	16,9343	16,9272	16,9250	16,9261	16,9255	16,9276	0,0025	0,0051
ОПТВ-4	15,0058	15,0042	15,0054	15,0017	15,0021	15,0038	0,0019	0,0031
ОПТВ-5	10,4706	10,4717	10,4713	10,4716	10,4734	10,4717	0,0014	0,0021

После обработки результатов измерений (таблицы 3.25 – 3.28) были установлены метрологические характеристики стандартных образцов, которые представлены в таблице 3.29.

Таблица 3.29 - 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	± 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		

3.4.3 Разработка стандартного образца открытой пористости горных пород (имитаторы) (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 ~ 30мм, высота ~ 30мм, обладающих достаточно широким интервалом значений открытой пористости (3-50) %.

ГСО 10583-2015 предназначены для поверки и калибровки средств измерений открытой пористости, могут быть использованы для испытаний в целях утверждения типа средств измерений открытой пористости твердых веществ и материалов, однако они не могут быть использованы, например, для контроля точности установок, работающих по жидкостенасыщению. В Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений имеется стандартный образец открытой пористости и газопроницаемости горных пород ГСО 8956–2008, а также стандартные образцы открытой пористости и газопроницаемости горных пород (набор ОПГП СО ГЕОЛОГИКА) ГСО 10913-2017/ГСО 10915-2017. Однако ГСО 8956–2008 представляет собой сборную конструкцию в виде полого цилиндра из твердого сплава, является зарубежным и дорогостоящим, и наиболее востребован для СИ, которые проводят измерения газопроницаемости. ГСО 10913-2017/ГСО 10915-2017 – стандартные образцы, материалом которых является песчаник Огайо. Стандартные образцы, изготовленные из данного материала, также могут быть использованы для определения открытой пористости методом жидкостенасыщения по ГОСТ 26450.1–85. Однако, ГСО 10913-2017/ГСО 10915-2017 имеют достаточно узкий интервал значений открытой пористости от 19,5% до 23,4 %.

Таким образом, была выявлена необходимость создания стандартных образцов, материалом которых является керн и обладающих достаточно широким интервалом значений открытой пористости (3% - 50%).

В качестве исходного материала – кандидата в стандартные образцы открытой пористости был выбран формованный корундовый спеченный огнеупор (содержание Al_2O_3 не менее 85%) в форме цилиндров с габаритными размерами: диаметр ~ 30мм, высота ~ 30мм.



Рисунок 3.74–Внешний вид стандартных образцов открытой пористости твердых веществ горных пород ГСО 11116-2018/ГСО 11119-2018

Исследование однородности не проводилось, т.к. для каждого экземпляра СО устанавливаются значения открытой пористости индивидуально. Источники погрешности/неопределенности, связанные с неоднородностью, отсутствуют.

Исследования стабильности образцов для показателя «открытая пористость» представлены в таблице 3.30 и на рисунках 3.75-3.78. Метод измерений открытой пористости горных пород с помощью газового пикнометра и алгоритм расчета неопределенности представлен в главе 2. Результаты измерений длины СО представлены в таблице 3.31, диаметра СО в таблице 3.32, объема твердой фазы СО в таблице 3.33. На основе результатов результаты измерений входных величин (таблицы 3.31 - 3.33) были проведены расчеты аттестованных значений открытой пористости СО и их неопределенностей с учетом исследований стабильности (таблица 3.30), которые представлены в таблице 3.34.

Таблица 3.30 - Результаты измерений открытой пористости в различное время для оценки стандартной неопределенности от нестабильности образцов

№	Время исследования стабильности образцов, мес.	Открытая пористость, %			
		ОПГП-5	ОПГП-15	ОПГП-30	ОПГП-45
начальная точка	0	4,81	16,53	29,64	43,36
1	2	4,78	16,59	29,58	43,37
2	4	4,79	16,56	29,69	43,54
3	6	4,81	16,57	29,67	43,29
4	8	4,81	16,58	29,55	43,32
5	10	4,78	16,59	29,73	43,49
6	12	4,66	16,58	29,76	43,51
b_1		-0,01	0,00	0,01	0,01
b_0		4,82	16,56	29,61	43,36
$u(b_1)$		0,01	0,00	0,01	0,01
$t(P=0,95; n=5)$		2,57	2,57	2,57	2,57
$t(n-2) \cdot u(b_1)$		0,02	0,01	0,02	0,03
Наклон		Наклон не значим	Наклон не значим	Наклон не значим	Наклон не значим
u_{its}		0,07	0,02	0,11	0,16

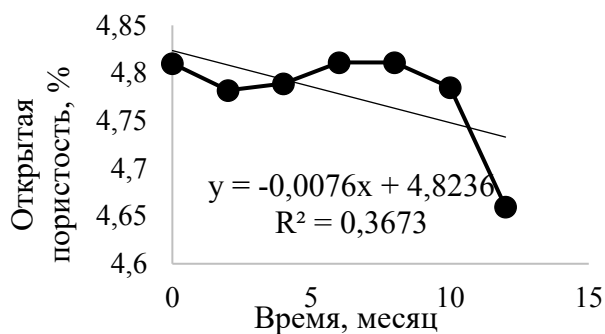


Рисунок 3.75–Результаты измерений открытой пористости образца ОПГП-5 в различное время для оценки его стабильности

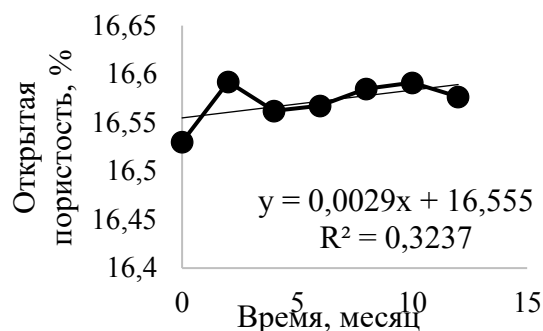


Рисунок 3.76–Результаты измерений открытой пористости образца ОПГП-15 в различное время для оценки его стабильности

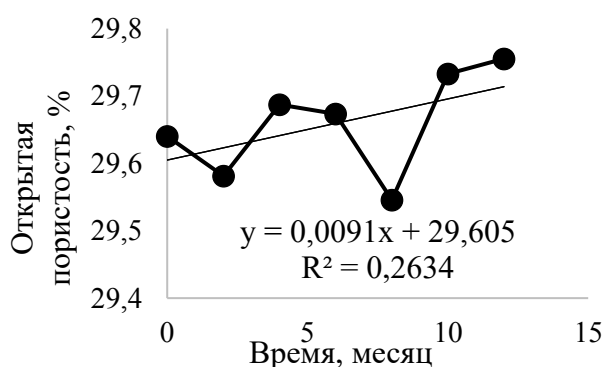


Рисунок 3.77–Результаты измерений открытой пористости образца ОПГП-30 в различное время для оценки его стабильности

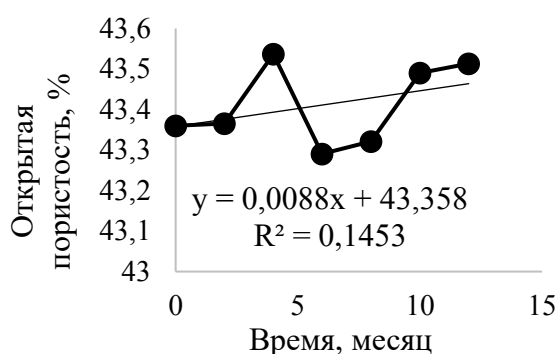


Рисунок 3.78–Результаты измерений открытой пористости образца ОПГП-45 в различное время для оценки его стабильности

Таблица 3.31 - Результаты измерений длины стандартных образцов

Индекс ГСО	l ₁ , мм	l ₂ , мм	l ₃ , мм	l ₄ , мм	l ₅ , мм	Среднее значение, мм	СКО, мм
ОПГП-5	29,848	29,897	29,850	29,871	29,866	29,866	0,020
ОПГП-15	29,797	29,946	29,811	29,855	29,828	29,847	0,060
ОПГП-30	29,944	30,055	29,958	29,973	29,958	29,978	0,045
ОПГП-45	29,266	29,349	29,303	29,313	29,317	29,310	0,030

Таблица 3.32 - Результаты измерений диаметра стандартных образцов

Индекс ГСО	d ₁ , мм	d ₂ , мм	d ₃ , мм	d ₄ , мм	d ₅ , мм	d ₆ , мм	Среднее значение, мм	СКО, мм
ОПГП-5	30,107	30,078	30,084	30,114	30,107	30,054	30,091	0,023
ОПГП-15	29,403	29,388	29,495	29,573	29,516	29,521	29,477	0,064
ОПГП-30	30,267	30,209	30,246	30,265	30,331	30,341	30,277	0,051
ОПГП-45	29,445	29,344	29,418	29,359	29,322	29,287	29,363	0,060

Таблица 3.33 - Результаты измерений объема твердой фазы

№	V _{тв.ф.} , см ³			
	ОПГП-5	ОПГП-15	ОПГП-30	ОПГП-45
1	20,208	16,995	15,188	11,240
2	20,234	16,996	15,184	11,238

№	$V_{\text{тв.ф.}}, \text{см}^3$			
	ОПГП-5	ОПГП-15	ОПГП-30	ОПГП-45
3	20,212	16,998	15,185	11,243
4	20,233	17,000	15,185	11,242
5	20,226	17,003	15,187	11,243
6	20,208	16,999	15,187	11,240
7	20,209	17,001	15,186	11,237
8	20,209	17,001	15,186	11,242
9	20,233	17,002	15,186	11,239
10	20,231	17,001	15,185	11,242
11	20,205	17,002	15,187	11,241
12	20,208	17,006	15,182	11,241
13	20,208	17,005	15,184	11,240
14	20,234	17,004	15,184	11,241
15	20,229	16,995	15,182	11,239
16	20,209	17,001	15,188	11,241
17	20,215	17,002	15,184	11,241
18	20,202	17,002	15,182	11,240
19	20,230	17,001	15,183	11,240
20	20,211	17,003	15,184	11,239
21	20,209	17,001	15,187	11,238
22	20,232	17,006	15,188	11,239
23	20,205	17,000	15,185	11,240
24	20,208	17,002	15,186	11,242
25	20,233	17,002	15,186	11,243
26	-	-	-	11,243
27	-	-	-	11,243
28	-	-	-	11,240
29	-	-	-	11,243
30	-	-	-	11,242
Среднее значение, см^3	20,218	17,001	15,185	11,241
Стандартная неопределенность типа А $u_A, \text{см}^3$	0,0024	0,0006	0,0003	0,0003
СКО, см^3	0,0024	0,0006	0,0003	0,0003

Таблица 3.34 - Аттестованные значения открытой пористости образцов

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

Наименование характеристики	Значение характеристики для экземпляра СО			
	ОПГП-5	ОПГП-15	ОПГП-30	ОПГП-45
Стандартная неопределенность от нестабильности, u_{lts} , %	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

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

Материалом стандартного образца является формованный корундовый огнеупор на основе Al_2O_3 в виде цилиндра габаритными размерами 30x30 мм (рис.3.74).

Порядок проведения измерений и алгоритм расчета подробно 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 3.79 - 3.83 в разных точках обратного порового давления. Как видно из графика, 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 принимали среднее арифметическое значение по двум газам.

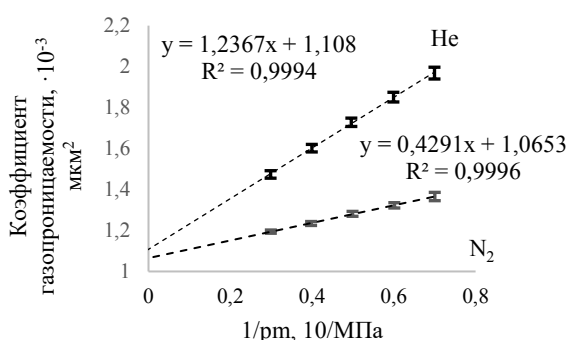


Рисунок 3.79– Зависимость коэффициента газопроницаемости от обратного порового давления $K = f(1/P_{mean})$. Используемый газ – гелий, азот

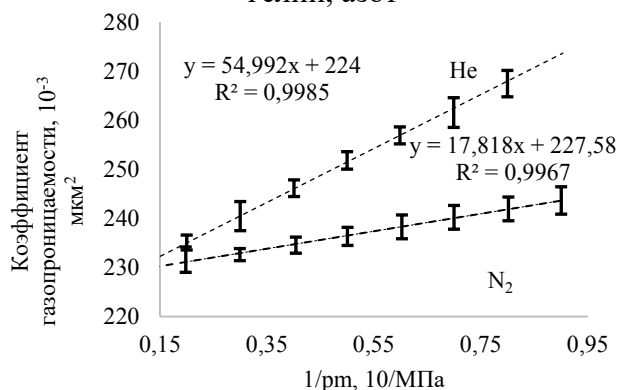


Рисунок 3.81– Зависимость коэффициента газопроницаемости от обратного порового давления $K = f(1/P_{mean})$. Используемый газ – гелий, азот

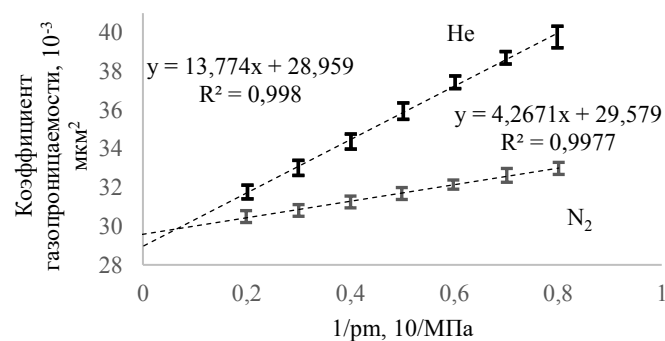


Рисунок 3.80– Зависимость коэффициента газопроницаемости от обратного порового давления $K = f(1/P_{mean})$. Используемый газ – гелий, азот

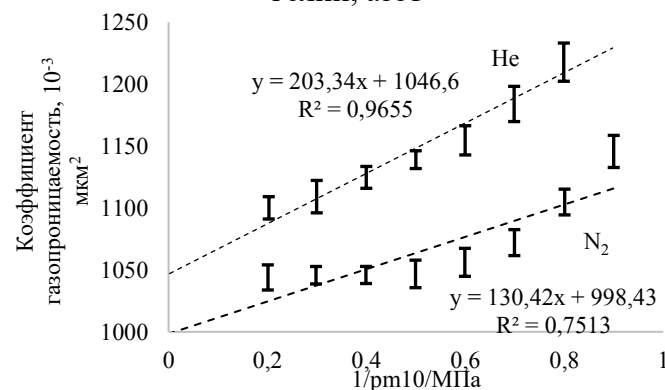


Рисунок 3.82– Зависимость коэффициента газопроницаемости от обратного порового давления $K = f(1/P_{mean})$. Используемый газ – гелий, азот

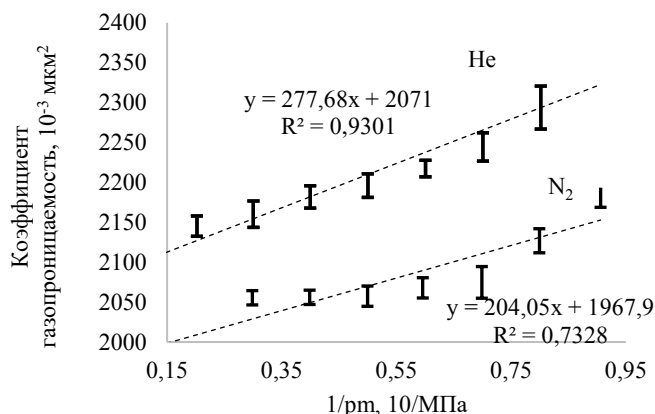


Рисунок 3.83– Точки, в которых производится измерение длины образца (пять пронумерованных красных точек)

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 линейной регрессии.

Исследование однородности не проводилось, т.к. для каждого экземпляра СО устанавливаются значения абсолютного коэффициента газопроницаемости индивидуально. Источники погрешности/неопределенность, связанные с неоднородностью, отсутствуют.

Исследования стабильности образцов для сличений для показателя «абсолютный коэффициент газопроницаемости» представлены в таблице 3.35 и на рисунках 3.84-3.88.

Таблица 3.35 - Результаты измерений абсолютного коэффициента газопроницаемости в различное время для оценки стандартной неопределенности от нестабильности образцов

№	Время исследования стабильности образцов, мес.	Абсолютный коэффициент газопроницаемости Кабс, $\cdot 10^{-3}$ мкм ²				
		34	35	36	37	38
1	0	1,096	29,27	226,1	1023	2020
2	12	1,093	29,58	227,4	1036	2021
3	22	1,103	29,57	224,3	1020	2009
4	32	1,098	29,61	224,0	1017	2034
5	42	1,088	29,28	227,6	1011	2049
6	52	1,081	29,02	225,3	1020	2016
7	60	1,094	29,16	227,1	1021	2036
	b_1	-0,0002	-0,0060	0,0069	-0,1768	0,2820
	b_0	1,0986	29,545	225,75	1026,7	2017,5
	$u(b_1)$	0,00	0,00	0,04	0,18	0,4
	$t(P=0,95; n=5)$	2,57	2,57	2,57	2,57	2,57
	$t(n-2) \cdot u(b_1)$	0,00	0,01	0,11	0,45	0,91
	Наклон	Наклон не значим	Наклон не значим	Наклон не значим	Наклон не значим	Наклон не значим
	ults	0,010	0,26	2,5	11	21
	rel. ults, %	0,9	0,9	1,1	1,0	1,0

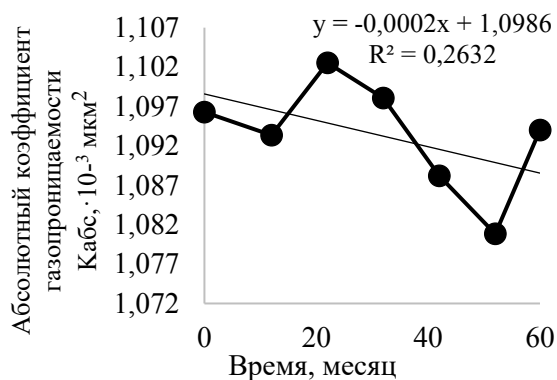


Рисунок 3.84–Результаты измерений абсолютного коэффициента газопроницаемости образца № 34 в различное время для оценки его стабильности

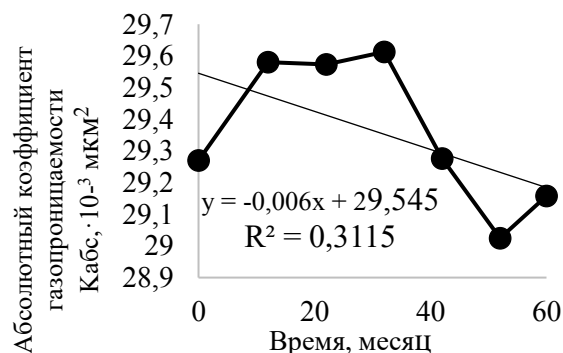


Рисунок 3.85–Результаты измерений абсолютного коэффициента газопроницаемости образца № 35 в различное время для оценки его стабильности

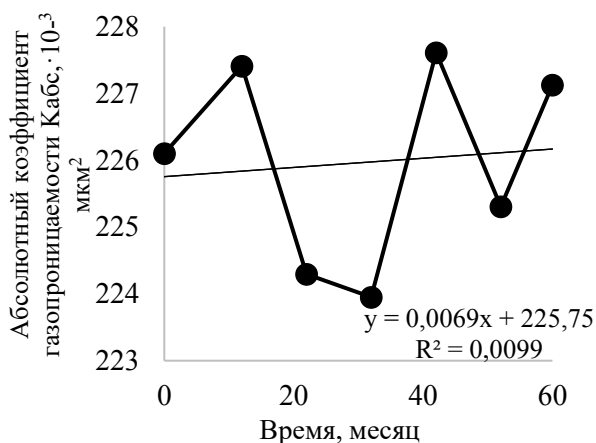


Рисунок 3.86–Результаты измерений абсолютного коэффициента газопроницаемости образца № 36 в различное время для оценки его стабильности

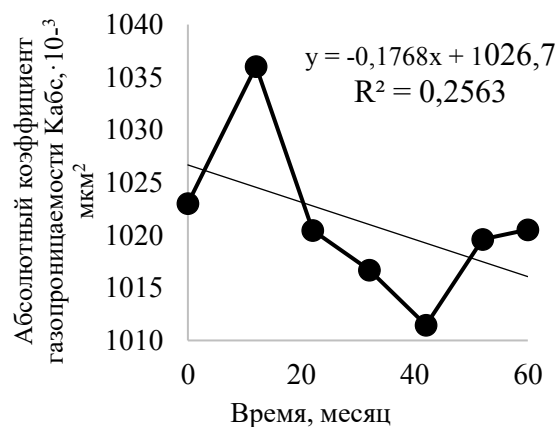


Рисунок 3.87–Результаты измерений абсолютного коэффициента газопроницаемости образца № 37 в различное время для оценки его стабильности

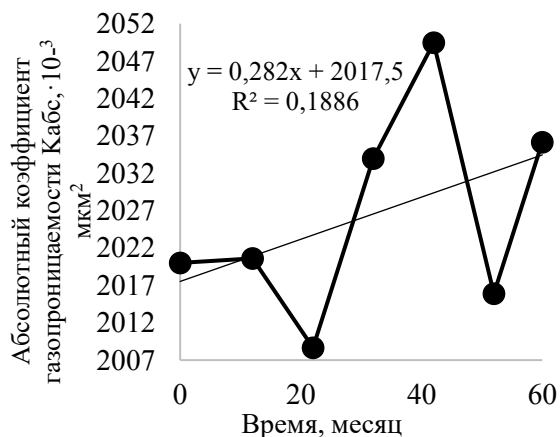


Рисунок 3.88–Результаты измерений абсолютного коэффициента газопроницаемости образца № 38 в различное время для оценки его стабильности

Метрологические характеристики СО газопроницаемости представлены в таблице 3.36.

Таблица 3.36 - Аттестованные значения абсолютного коэффициента газопроницаемости

Индекс СО	34	35	36	37	38
Характеристика					
Аттестованное значение абсолютного коэффициента газопроницаемости $K_{абс}, \cdot 10^{-3}$ мкм ²	1,0963	29,27	226,1	1023	2020
Суммарная неопределенность $u_C, 10^{-3}$ мкм ²	0,0132	0,26	1,2	10	20
Стандартная неопределенность от нестабильности, $u_{lts}, 10^{-3}$ мкм ²	0,0103	0,26	2,5	11	21
Расширенная неопределенность при $k=2$ и $P=0,95, U, 10^{-3}$ 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

3.5 Выводы по главе 3

1. Разработаны основные научно-методические и технологические подходы к изготовлению эталонов сравнения и СО (рабочих эталонов) с аттестованными в широких диапазонах характеристиками удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости, на основе которых создана документация для их серийного выпуска (программа и методика определения МХ СО, методики приготовления материала, фасовки, упаковки, маркировки).

2. Разработаны семь стандартных образцов утвержденного типа (ГСО 10900-2017, ГСО 10735-2015, ГСО 10449-2014, ГСО 11131-2018, ГСО 11155-2018, ГСО 11154-2018, ГСО 10734-2015) и один эталон сравнения для газоадсорбционного метода анализа на основе микропористого цеолита ($D < 2$ нм), мезопористых веществ ($2 \leq D \leq 50$ нм, SiO_2 , C, Al_2O_3), непористых веществ (поведение аналогично макропористым веществам, у которых $D > 50$ нм, SiO_2 , Al) 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 1 до 20 нм. Относительная расширенная неопределенность для аттестованных значений при $k=2$ находится в диапазоне (1,1-4,0) %. Созданные СО (ЭС) закрывают потребности метрологического обеспечения средств измерений на основе газоадсорбционного анализа с учетом различных опций и возможностей приборов для микро-, мезо- и макропор. Впервые для данных СО (ЭС) аттестованы зависимости удельной адсорбции газов от относительного давления, что имеет следующие преимущества: возможность вычисления других величин или по другим моделям, определяемых на основе обработки первичных данных – изотермы сорбции без проведения дополнительных экспериментальных исследований, а также сравнение экспериментальных изотерм сорбции с аттестованными может показывать, что необходима калибровка встроенных датчиков температуры, давления или внутреннего объема анализатора газоадсорбционного. Впервые для контроля низких значений удельной адсорбции газов (0,0009-0,0015) моль/кг и удельной поверхности (0,003-0,10) м²/г предложен модельный эталон сравнения (стандартный образец), представляющий собой стеклянный контейнер, в который помещена алюминиевая пленка, свернутая в рулон, и который может непосредственно подключаться к средствам измерений удельной адсорбции газов и удельной поверхности, и использовать для передачи единиц удельной адсорбции криптона и удельной поверхности от ГЭТ 210 к средствам измерений методом непосредственного сличения. (Патент № 2596227).

3. 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 порометрии 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 $k=2$ 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 вдавленной 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.

4. Разработан комплект ГСО 10583-2015 открытой пористости твердых веществ, материалов, аттестованный методом гидростатического взвешивания, который включает 1

цельный цилиндр и 5 полых цилиндров, внешним диаметром 30 мм и высотой 30 мм в диапазоне открытой пористости от 0 до 50 % с расширенной неопределенностью при $k=2$ 0,05 %. Материалом стандартных образцов является нержавеющая сталь. СО предназначены для калибровки средств измерений открытой пористости твердых веществ и материалов.

5. Разработаны 4 типа ГСО 11116-2018÷ГСО 11119-2018 открытой пористости горных пород, аттестованные методом гелиевой пикнометрии, которые представляют собой 4 цилиндра внешним диаметром 30 мм и высотой 30 мм в диапазоне открытой пористости от 3 до 50 % с расширенной неопределенностью при $k=2$ от 0,20 % до 0,40 %. Материалом стандартных образцов является формованный корундовый спеченный огнеупор (содержание Al_2O_3 не менее 85%), они могут быть использованы для контроля точности результатов измерений открытой пористости по жидкостенасыщению и ЯМР.

6. Разработан стандартный образец газопроницаемости горных пород (ГСО 10799-2016), аттестованный методом стационарной фильтрации в диапазоне абсолютного коэффициента газопроницаемости от 0,1 до 5000 мД с относительной расширенной неопределенностью при $k=2$ в диапазоне от 2,4 % до 3 %. Материалом стандартного образца является формованный корундовый огнеупор на основе Al_2O_3 в виде цилиндра с габаритными размерами 30x30 мм. Характеризация стандартных образцов проводится на основе применения высокочистых азота и гелия. Показано, что результаты измерений абсолютного коэффициента газопроницаемости с учетом поправки Клинкаберга хорошо согласуются между собой.

7. Разработанные 16 типов стандартных образцов утвержденного типа позволяют обеспечить централизованную систему передачи единиц величин, характеризующих пористость и проницаемость, от ГЭТ 210 средствам измерений.

Глава 4 Разработка государственной поверочной схемы для средств измерений удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости¹

В связи с необходимостью 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 [280], необходимо было разработать государственную поверочную схему (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 согласно рекомендациям [265]. 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 [266]. В этой связи необходимо выполнить расчёт структурных параметров поверочной схемы и определить число m ступеней передачи единицы величины поверочной схемы для оптимизации её структуры. Оптимальное число m должно находиться в области допустимых значений, ограниченной снизу минимально возможным m_{\min} и сверху максимально допустимым m_{\max} числами ступеней передачи. Кроме того, необходимо обеспечить рациональный вариант поверочной схемы, критерием которого служит показатель метрологической эффективности F , который равен средневзвешенной сумме с учетом производительности и точности СИ, вероятности принятия годным неисправного СИ данного вида и вычисляется в соответствии с рекомендациями [281, 282].

Оценивание минимального числа ступеней ГПС. Расчёты сделаны в соответствии с [266], в качестве исходных данных использовали:

N_{Σ} – суммарное количество СИ, для которых составляется ГПС. Согласно сведениям Федерального информационного фонда (ФИФ) 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 $T_1 = 1$ г.);

t_1 – время, затрачиваемое на передачу информации о единице величины от ГЭТ 210 (для выпуска очередной партии необходимо провести 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

¹ Основное содержание главы изложено в работах [296, 311].

$$N_3 = T_1 l_1 \tau_3 P / t_1. \quad (4.1)$$

Минимальное число ступеней ГПС вычисляли как

$$m_{\min} = \lg 2N_\Sigma / \lg 2N_3 + 1. \quad (4.2)$$

Результаты расчётов, выполненных по формулам (4.1) , (4.2) , представлены в табл.4.1 и на рис.4.1. При общем парке СИ до 300 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.

Таблица 4.1 – Зависимость минимального числа ступеней ГПС от количества СИ

Параметр	Значение						
	100	1000	2000	3000	5000	8000	10000
Общее число СИ N_3 , шт.							
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

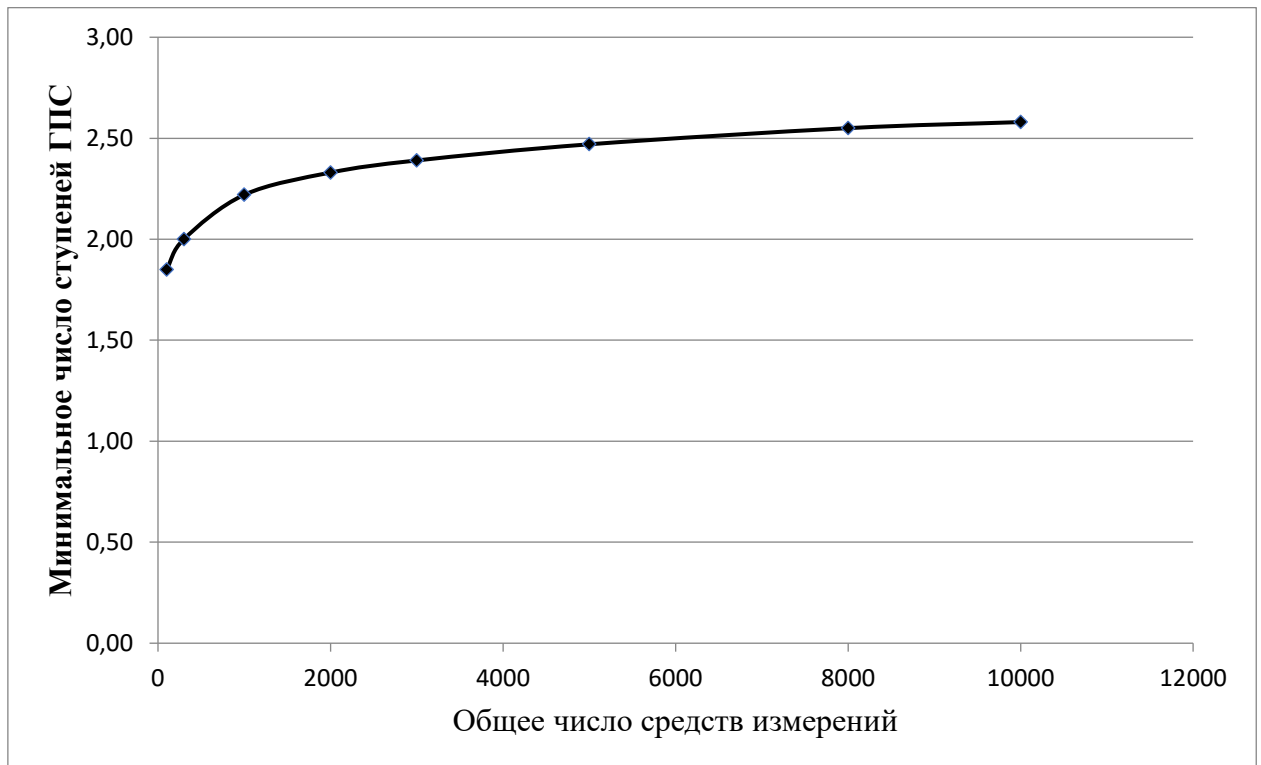


Рисунок 4.1 - Зависимость минимального числа ступеней ГПС от общего числа средств измерений

Оценивание максимального числа ступеней ГПС. Вычисления проводили согласно [266], исходными данными служили:

δ_3 – доверительные границы относительной погрешности единиц величин, характеризующих пористость и проницаемость твердых веществ на ГЭТ 210 (в соответствии с паспортом эталона в зависимости от диапазона и объекта $\delta_3 = (0,4-2,2) \%$, при расчётах принимали $\delta_3 = 2 \%$);

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

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

$$C_{\Sigma} = \delta_{\alpha} / \delta_{СИ}. \quad (4.3)$$

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

$$\bar{C} = n^{-1}, \quad (4.4)$$

где n – запас по точности между полями ГПС.

Максимальное число ступеней ГПС рассчитывали по формуле

$$m_{\max} = \lg C_{\Sigma} / \lg \bar{C} + 1. \quad (4.5)$$

Результаты вычислений, проведённые по формулам (4.3)–(4.5) представлены в табл. 4.2. Если запас по точности $n=1/3$, то число ступеней ГПС $m_{\max}=3$.

Таблица 4.2 – 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 4.2, 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. В соответствии с рекомендациями [281] допускается не оценивать экономические показатели, которые также не рассматривались, т.к. данная ГПС при наличии максимальной возможности передачи между полями заведомо минимизирует стоимость поверки СИ на практике.

Далее был выполнен расчет показателя метрологической эффективности для предложенного варианта ГПС на рисунке 4.2. Для этого в соответствии с рекомендациями [281] определяли соотношения пределов допускаемой погрешности между эталоном и поверяемыми СИ

$$\alpha_i = \delta_{\alpha, i-1} / \delta_{СИ, i} \quad (4.6)$$

где $\delta_{\alpha, i-1}$ – доверительные границы относительной погрешности воспроизведения 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 или рабочих эталонов i -й ступени передачи единицы величины;

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

Далее в соответствии с рекомендациями [281, 282, 283] 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 проверке к пределу допускаемой погрешности γ_i в расчетах принимали равной 0,8 в соответствии с [283]. 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 равной 1,25 в соответствии с [283]. При этих значениях α_i и γ_i по таблицам 1 и 2 [283] определяли P_{bami} для сорбционных свойств. Далее рассчитывали показатель метрологической эффективности по уравнению:

$$F = \frac{\sum_{i=1}^3 \frac{P_{bami} N_i \Pi_i}{\delta_i^2}}{\sum_{i=1}^3 \frac{N_i \Pi_i}{\delta_i^2}}, \quad (4.7)$$

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

Π_i - средняя производительность СИ/эталонов, равная максимальному числу измерений, которые могут быть выполнены с учетом затрат времени на профилактику, проверку и ремонт (в расчетах принимали раной 10 измерений в час). Показатель метрологической эффективности для разработанной ГПС, изображенной на рис.4.2, 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, изображённая на рисунке 4.2, 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 4.33. Передача единиц величин была изменена путем включения независимой ветки 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, что достаточно двухступенчатой схемы передачи единиц величин, при этом критерий метрологической эффективности для данных единиц величин составляет 0,048, что также менее рекомендуемого допуска 5 %.

**ГОСУДАРСТВЕННАЯ ПОВЕРОЧНАЯ СХЕМА ДЛЯ СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЙ
УДЕЛЬНОЙ АДОРБЦИИ ГАЗОВ, УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ, УДЕЛЬНОГО
ОБЪЕМА И РАЗМЕРА ПОР ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ**

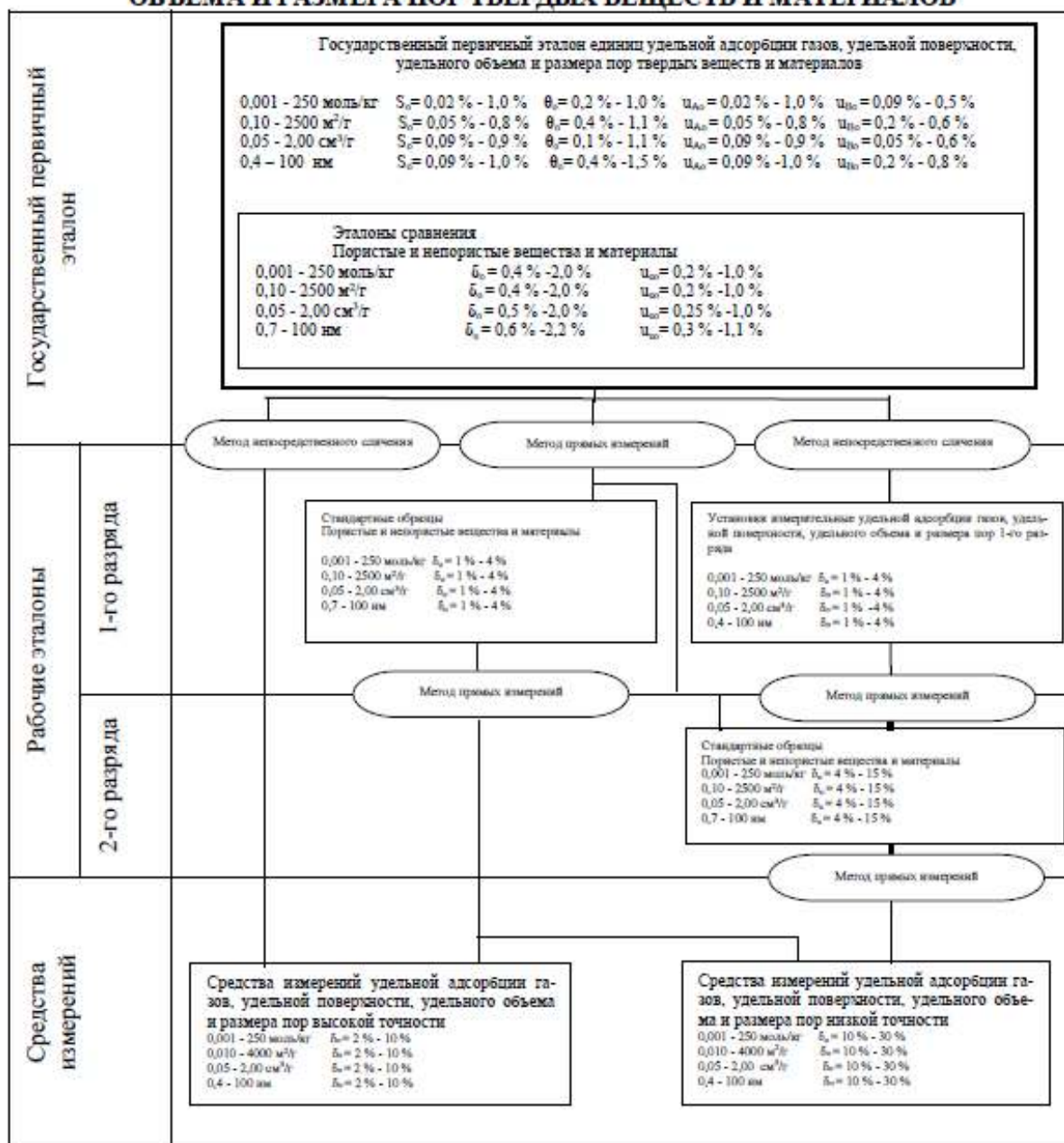


Рисунок 4.2 - Государственная поверочная схема для средств измерений удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и размера пор твердых веществ и материалов (действующая ГПС, утв. Приказом Росстандарта №2341 от 09.11.2018 г)

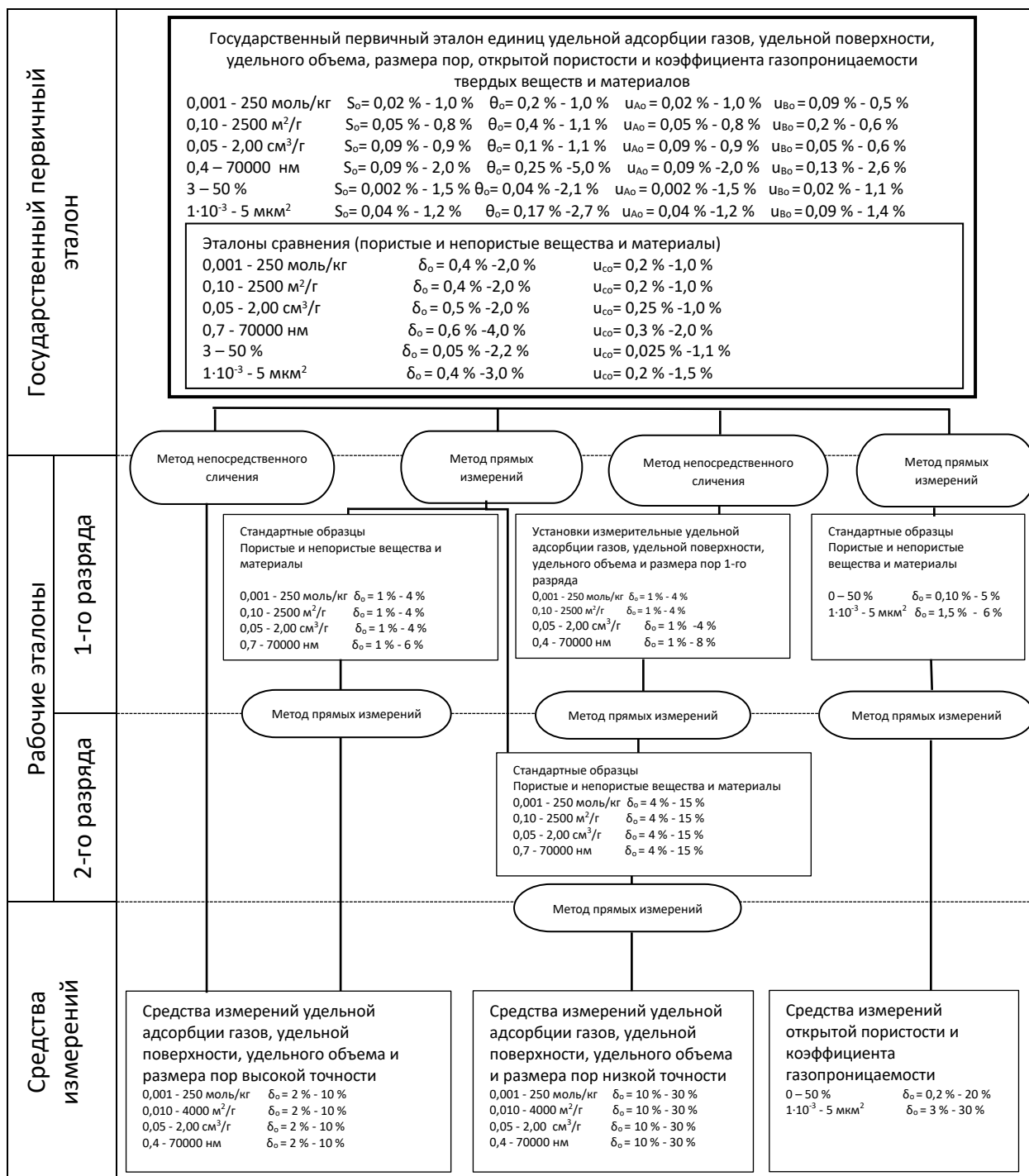


Рисунок 4.3 - Государственная поверочная схема для средств измерений удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ и материалов (проект ГПС, представленный при совершенствовании ГЭТ 210 в 2019 г.)

Единицы величин от ГЭТ 210 преимущественно передают с помощью мобильных средств – СО пористых и непористых твёрдых 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.

Выводы по главе 4

1. С учетом анализа парка средств измерений, методов и средств передачи, а также необходимого уровня точности передачи единиц величины и технико-экономических и временных затрат на передачу единиц создана оптимальная государственная поверочная схема для СИ удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и размера пор 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.

2. После совершенствования ГЭТ 210 подготовлены изменения в разработанную ГПС, учитывающие появление СИ открытой пористости и коэффициента газопроницаемости. Рассмотрение нового проекта государственной поверочной схемы будет проходить в течение 2020 г., схема будет утверждена в установленном порядке.

Глава 5 Результаты международных сличений ГЭТ 210¹

5.1 Общие положения

В соответствии с Федеральным законом РФ № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» государственные первичные эталоны единиц величин подлежат сличению с эталонами единиц величин Международного бюро мер и весов и национальными эталонами единиц величин иностранных государств.

Сличение эталонов – это сравнение размеров единицы, воспроизводимых и (или) хранимых двумя или более эталонами [259]. Степень эквивалентности национальных измерительных эталонов устанавливается посредством ключевого сличения, которое проводит один из Консультативных комитетов Международного Бюро мер и весов (МБМВ). Степень эквивалентности национального эталона - степень, до которой значение, хранимое (воспроизводимое) национальным эталоном, соответствует опорному значению ключевого сличения. Она выражается количественно как отклонение от опорного значения ключевого сличения и как неопределенность этого отклонения [259]. Только ключевое сличение под эгидой Консультативного Комитета МБМВ дает опорное значение ключевого сличения и приводит к установлению степеней эквивалентности национальных эталонов. Результатом успешного участия в ключевом сличении является признание измерительных возможностей национального метрологического института и опубликование их в базе данных, находящейся в свободном доступе на сайте МБМВ, Приложение С www.bipm.org.

Проведение сличения впервые разработанного государственного первичного эталона с аналогичными эталонами других стран является обязательным условием утверждения эталона и в дальнейшем его периодической аттестации [260].

С момента создания и утверждения ГЭТ 210 измерительные возможности эталона были подтверждены в ряде сличений, в том числе в международных ключевых сличениях, проводимых Консультативным Комитетом по количеству вещества – метрология в химии и биологии (CCQM).

В 5.2 и 5.3 приведена более подробная информация по двум ключевым сличениям в области измерений характеристик пористости нанопористого оксида алюминия и непористого оксида кремния, в 5.4 и 5.5 приведена краткая информация о результатах пилотных сличений под эгидой КООМЕТ в области измерений открытой пористости, газопроницаемости, в 5.5 представлена сводная информация по всем сличениям ГЭТ 210, включая участие в международных межлабораторных сличениях и пилотных сличениях под эгидой КООМЕТ.

5.2 Ключевое сличение в области измерений характеристик пористости (удельная адсорбция, удельная поверхность, удельный объем и диаметр пор) нанопористого оксида алюминия Al₂O₃ CCQM-K136

5.2.1 Общие сведения о сличении

Ключевое сличение CCQM-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) CCQM, чтобы сопоставить способности метрологических институтов по измерению сорбционных свойств (удельной адсорбции, удельной поверхности, удельного объема пор и диаметра пор) нанопористого оксида алюминия Al₂O₃.

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.

¹ Основное содержание главы изложено в работах [304, 306]

5.2.2 Исследование однородности и стабильности образцов для сличений

В качестве образца для сличения использовали сорбент оксида алюминия промышленного производства с диаметром пор около 12 нм. Согласно классификации IUPAC, данный образец относится к мезопористым веществам.

Исходная проба массой 500 г была измельчена поочередно на лабораторных мельницах Pulverisette 13 фирмы Fritsch GmbH и Pulverisette 2 фирмы Fritsch GmbH. После тщательной гомогенизации пробы были проведены исследования по оценке однородности материала образцов. Исследование однородности проведено методом однофакторного дисперсионного анализа, результаты приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 - Результаты исследований однородности оксида алюминия (образца для сличения ССQM-K136)

№ экземпляра	Удельная поверхность, S(BET), м ² /г		Размах, г, м ² /г	Стандартное отклонение, м ² /г
1	208,26	205,82	2,45	1,73
2	207,71	206,94	0,77	0,54
3	208,32	206,69	1,64	1,16
4	207,69	206,82	0,87	0,61
5	207,13	207,52	0,39	0,28
6	209,25	205,53	3,72	2,63

Для оценки вклада от неоднородности был проведен однофакторный дисперсионный анализ результатов из таблицы 5.1. Результаты дисперсионного анализа представлены в таблицах 5.2 и 5.3. Стандартную неопределенность от неоднородности вычисляли согласно ИСО 35 [261] по уравнениям (5.1) и (5.2) :

$$u_h = \sqrt{\frac{MS_{among} - MS_{within}}{n}}, \quad (5.1)$$

$$u_h = \sqrt{\frac{MS_{within}}{n}} \sqrt[4]{\frac{2}{N(n-1)}}, \quad (5.2)$$

где $N=6$ – число экземпляров, $n=2$ число измерений.

Таблица 5.2 - Дисперсионный анализ

№ экземпляра	Число измерений	Сумма	Среднее	Дисперсия
1	2	414,0813	207,0407	2,995128
2	2	414,6524	207,3262	0,294758
3	2	415,009	207,5045	1,340867
4	2	414,5054	207,2527	0,374286
5	2	414,6522	207,3261	0,077225
6	2	414,7882	207,3941	6,920688

Таблица 5.3 - Дисперсионный анализ

source	SS	df	MS	F
Among	0,24243216	5	0,048486	0,024237
Within	12,0029515	6	2,000492	
Sum	12,2453837	11		
Стандартная неопределенность, обусловленная неоднородностью, u_h		-		Уравнение (5.1)
Стандартная неопределенность, обусловленная неоднородностью, u_h		0,76	м²/г	Уравнение (5.2)
Относительная стандартная неопределенность, обусловленная неоднородностью, u_{ho}		0,37	%	

Исследования стабильности оксида алюминия для сличений представлены в таблице 5.4 и на рисунке 5.1.

Таблица 5.4 - Результаты измерений удельной поверхности оксида алюминия в различное время для оценки его стабильности

№	Дата	Удельная поверхность, м ² /г
1	23.12.2014	208,26
2	24.12.2014	205,82
3	26.12.2014	207,71
4	27.12.2014	206,94
5	30.12.2014	208,32
6	31.12.2014	206,69
7	01.01.2015	207,69
8	03.01.2015	206,82
9	13.01.2015	207,13
10	14.01.2015	207,52
11	15.01.2015	209,25
12	16.01.2015	205,53
13	29.09.2015	206,36
14	30.09.2015	206,41
15	01.10.2015	207,05
16	02.10.2015	205,50
17	03.10.2015	204,93
18	05.10.2015	205,27
19	21.03.2016	204,02
20	22.03.2016	205,61
Среднее, X_s		206,64
Стандартное отклонение результатов участников ключевого сличения, S		1,38
X_s+S		208,02
X_s-S		205,26
Наклон, b		-0,0054
Стандартная неопределенность наклона, u_{slope}		0,0013
Стандартная неопределенность, обусловленная длительной нестабильностью, u_s		0,67
Относительная стандартная неопределенность, обусловленная длительной нестабильностью, u_{so} , %		0,32
Время проведения измерений в ключевом сличении, t_{max} , days		120

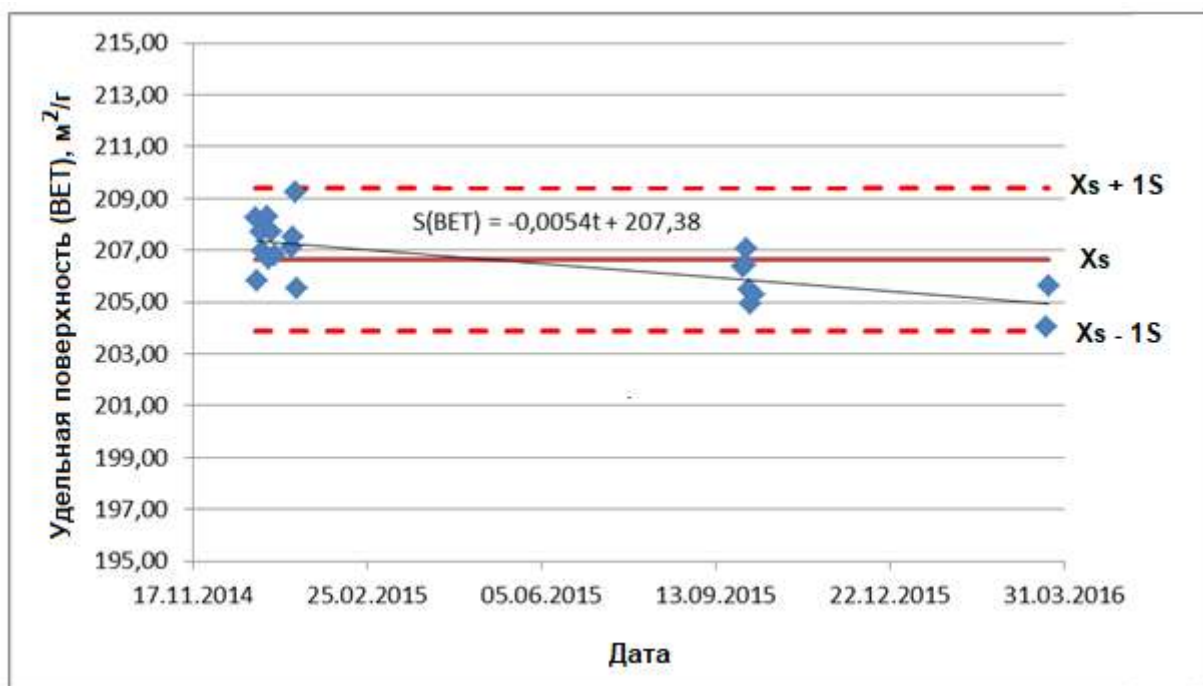


Рисунок 5.1 - Результаты измерений удельной поверхности оксида алюминия в различное время для оценки его стабильности

Данные таблицы 5.4 были обработаны методом наименьших квадратов. Стандартная неопределенность, обусловленная длительной нестабильностью, была рассчитана по формуле

$$u_s = \sqrt{(t_{\max} u_{slope})^2 + (bt_{\max})^2}, \quad (5.3)$$

где b - наклон,

u_{slope} - стандартная неопределенность угла наклона;

t_{\max} - время проведения ключевого сличения.

Поскольку, стандартная неопределенность от неоднородности составляет 0,4 %, от нестабильности 0,3 %, то пробы приняты как стабильные и однородные, т.к. целевая неопределенность составляет (1-3) %.

Пробы были направлены участникам сличений компанией DHL. Все участники получили пробы без повреждений.

5.2.3 Инструкция для участников

Основные требования к подготовке, проведению измерений и представлению результатов, приведенные в инструкции для участников, перечислены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 - Требования к подготовке, проведению измерений и обработке результатов, приведенные в Инструкции для участников ССQM-K136

Параметр	Требования инструкции
Подготовка пробы Al ₂ O ₃	Нагревание навески Al ₂ O ₃ в вакууме (1-2) Па со скоростью 10 °С/мин до 250 °С, выдерживание при температуре 250 °С в течение 5 часов, затем медленное охлаждение образца до комнатной температуры.
Число измерений и минимальная навеска Al ₂ O ₃	5 параллельных измерений на различных навесках Al ₂ O ₃ . Рекомендуемая минимальная навеска 0,5 г.
Измерение изотерм адсорбции (адсорбционной ветви) при 77.3 К и удельной адсорбции азота при P/Po=0.10; P/Po=0.30; P/Po=0,99.	Первая точка изотермы не ниже P/Po=0.01, последняя точка изотермы при P/Po=0.995. Промежуточными необходимо выбрать точки при P/Po=0.10; P/Po=0.30; P/Po=0.99 (коэффициент неидеальности $0.464 \cdot 10^{-6} \text{ Па}^{-1}$ для азота при 77.35 К).
Удельная поверхность	Для определения удельной поверхности S необходимо использовать не менее 10 точек адсорбционной изотермы в диапазоне относительных давлений $0.05 \leq P/Po \leq 0.30$ (площадь, занимаемая одной молекулы азота: $a_{N_2} = 0.162 \text{ нм}^2$).
Удельный объем пор (Правило Гурвича)	Удельный объем пор вычислять по правилу Гурвича из адсорбционной ветви при относительном давлении P/Po=0,99.
Средний диаметр пор D (гидравлический диаметр)	Рассчитать по уравнению $D=4V/S$.

5.2.4 Сведения о подготовке проб, применяемом участниками оборудования и источниках неопределенности

Сведения о подготовке проб и оборудовании, применяемом участниками сличения, полученные из их протоколов, приведены в таблицах 5.6, 5.7.

Таблица 5.6 - Сведения о подготовке проб

Институт	Масса навески, г	Условия термотренировки	Коррекция на выталкивающую силу воздуха
ВАМ	0.5544-0.7138	Образец был нагрет для термотренировки в вакууме со скоростью 10 °С /мин до 110 °С, выдержан при этой температуре, а затем нагрет до 250°С (10°С /мин) и выдержан в течении 6 часов. Затем образец медленно охлаждали до комнатной температуры.	нет
INMETRO	0.5029-0.5798	Образец был нагрет для термотренировки в вакууме со скоростью 10 °С /мин от 25 до 250 °С, а затем выдержан в течении 5 часов.	нет
NIM	~ 0.45	Образец был нагрет для термотренировки в вакууме со скоростью 10 °С /мин до 250 °С, выдержан при этой температуре в течение 6 часов. Затем образец медленно охлаждали до комнатной температуры. Потеря массы составила 8,3 %.	нет
NMIJ	~ 0.47	Образец был нагрет для термотренировки в вакууме (2-4) Па со скоростью 12 °С /мин до 250 °С, выдержан при этой температуре в течение 5 часов. Затем образец медленно охлаждали до	нет

Институт	Масса навески, г	Условия термотренировки	Коррекция на выталкивающую силу воздуха
		комнатной температуры. Потеря массы составила 7,5 %.	
UNIM	0.399 - 0.7794	Образец был нагрет для термотренировки в вакууме (1-3) Па со скоростью 10 °С /мин до 250 °С, выдержан при этой температуре в течение 5 часов. Затем образец медленно охлаждали до комнатной температуры. Потеря массы составила 6,7 %.	да

Таблица 5.7 - Сведения о применяемом оборудовании и прослеживаемости

НМИ	Адсорбат	Модель прибора	Прослеживаемость
ВАМ	N ₂	ASAP 2020 фирмы Micromeritics, USA	Аттестованный стандартный образец CRM ВАМ Р-106
INMETRO	N ₂	Autosorb-1 фирмы Quantachrome Instruments, USA	Весы AB 265-S/FACT (Mettler Toledo), аттестованный стандартный образец BCR®-173
NIM	N ₂	Autosorb-1-MP фирмы Quantachrome Instruments, USA	- весы (дискретность 0.1 мг) калиброваны гирей E ₂ , - калиброванные датчики давления и температуры, - калиброванный встроенный объем N ₂ прослеживается до национального эталона плотности, - аттестованный стандартный образец
NMIJ	N ₂	BEL-SORP-mini II фирмы Microtrac	Аттестованный стандартный образец CRM ВАМ Р-105. Откалиброванные весы (гирями 40 г).
UNIM	N ₂	ASAP 2020MP фирмы Micromeritics, USA	Откалиброванные средства измерений: - термометр ПТСВ-1-1; - преобразователь МИТ 2.05; - компаратор ССЕ 2004; - датчик давления Баратрон 690А.

Участники использовали разные подходы для расчета неопределенности свойств пористости методом газовой адсорбции и приняли во внимание различные источники неопределенности. Основные источники неопределенности приведены в таблице 5.8.

Таблица 5.8 – Источники неопределенности, оцененные участниками сличения ССQM-K136

НМИ	Предоставление исходных изо-терм	Оцененные источники неопределенности
ВАМ	+	<p>Тип А</p> <ul style="list-style-type: none"> - повторяемость измерений образца для сличения (Тип А), - повторяемость измерений CRM ВАМ Р-106, - разность между аттестованным значением CRM ВАМ Р-106 и средним арифметическим значением результатов измерений CRM ВАМ Р-106. <p>Тип В</p> <ul style="list-style-type: none"> - неопределенность аттестованного значения CRM ВАМ Р-106.
INMETRO	+	<p>Тип А</p> <ul style="list-style-type: none"> - повторяемость измерений образца для сличения, расчет удельной адсорбции в заданной точке путем математической интерполяции. <p>Тип В</p> <ul style="list-style-type: none"> - масса образца, температура, давление, объемы.
NIM	-	<p>Тип А</p> <ul style="list-style-type: none"> - повторяемость измерений образца для сличения, расчет удельной адсорбции в заданной точке путем математической интерполяции. <p>Тип В</p> <ul style="list-style-type: none"> - масса образца, температура, давление, объемы.
NMIJ	+	<p>Тип А</p> <ul style="list-style-type: none"> - повторяемость измерений образца для сличения. - разность между аттестованным значением CRM ВАМ Р-105 и средним арифметическим значением результатов измерений CRM ВАМ Р-105. <p>Тип В</p> <ul style="list-style-type: none"> - масса образца, неопределенность аттестованного значения CRM ВАМ Р-105.
UNIM	+	<p>Тип А</p> <ul style="list-style-type: none"> - повторяемость измерений образца для сличения, расчет удельной адсорбции в заданной точке путем математической интерполяции. <p>Тип В</p> <ul style="list-style-type: none"> - масса образца, температура, давление, объемы, молярная масса идеального газа. Неопределенность для удельной поверхности рассчитана методом Монте-Карло

5.2.5 Алгоритмы обработки результатов измерений

В соответствии с ССQM guidance note [262], первым этапом обработки результатов измерений участников является проверка их совместимости с использованием следующих алгоритмов:

$$\bar{x}_u = \frac{\sum_{i=1}^m x_i / u(x_i)^2}{\sum_{i=1}^m 1 / u(x_i)^2}, \quad (5.4)$$

$$\chi_{obs}^2 = \sum_{i=1}^m \left(\frac{x_i - \bar{x}_u}{u(x_i)} \right)^2, \quad (5.5)$$

где x_i - результат i -го НМИ, $u(\bar{x})$ - стандартная неопределенность \bar{x} ,

m - число участников ключевого сличения.

После вычислений по формулам (5.4), (5.5) сравнивали χ_{obs}^2 с числом степеней свободы $m-1$ и $\chi_{0.05, m-1}^2$ при доверительной вероятности 0,95 с числом степеней свободы $m-1$.

Если $\chi_{obs}^2 < m-1$ это означает, что результаты являются совместимыми.

Если $m-1 < \chi_{obs}^2 < \chi_{0.05, m-1}^2$ данные не являются строго совместимыми. В этом случае решение по обработке данных должна принимать рабочая группа.

Если $\chi_{obs}^2 > \chi_{0.05, m-1}^2$ - результаты являются несовместимыми.

Согласно рекомендациям [262], были использованы разные способы расчета опорного значения ключевого сличения (key comparison reference value - KCRV). Формулы для вычислений приведены ниже.

Среднее арифметическое

$$\bar{x} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m x_i, \quad (5.6)$$

$$u^2(\bar{x}) = \frac{\sum_{i=1}^m (x_i - \bar{x})^2}{m(m-1)}, \quad (5.7)$$

где x_i - результат i -го НМИ,

$u(\bar{x})$ - стандартная неопределенность \bar{x} ,

m - число участников ключевого сличения.

Средневзвешенное значение

$$\bar{x}_u = \sum_{i=1}^m w_i x_i, \quad (5.8)$$

$$w_i = \frac{1/u^2(x_i)}{\sum_{i=1}^m 1/u^2(x_i)}, \quad (5.9)$$

$$\frac{1}{u^2(\bar{x}_u)} = \sum_{i=1}^m 1/u^2(x_i), \quad (5.10)$$

где $u(x_i)$ - стандартная неопределенность x_i .

Медиана

$$med(x) = \begin{cases} \frac{1}{2}(x'_{m/2} + x'_{m/2+1}), & \text{even } m \\ x'_{(m+1)/2}, & \text{odd } m \end{cases}, \quad (5.11)$$

$$u^2(med(x)) = \frac{\pi}{2m} \ddot{\sigma}^2, \quad (5.12)$$

$$\ddot{\sigma} = 1.483 med(|d_i|), \quad (5.13)$$

где $d_i = x_i - med(x)$.

Оценка методом Mandel-Paule

$$\bar{x}_{MP} = \sum_{i=1}^m w_i x_i, \quad (5.14)$$

$$w_i = \frac{1}{\sum_{i=1}^m \frac{u^2(x_i) + u^2(q)}{u^2(x_i) + u^2(q)}}, \quad (5.15)$$

$$u(\bar{x}_{MP})^2 = \frac{1}{\sum_{i=1}^m w_i}, \quad (5.16)$$

где $u^2(q)$ дополнительная вариация, которая оценивается в итерационном алгоритме.

Оценки методом The DerSimonian-Laird procedure

$$\bar{x}_u = \frac{1}{W_1} \sum_{i=1}^m w_i x_i, \quad (5.17)$$

$$w_i = \frac{1}{u(x_i)^2}, \quad (5.18)$$

$$W_1 = \sum_{i=1}^m w_i, \quad (5.19)$$

$$\lambda = \max \left[0, \frac{\sum_{i=1}^m w_i (x_i - x_s)^2 - m + 1}{W_1 - W_2 / W_1} \right], \quad (5.20)$$

$$W_2 = \sum_{i=1}^m w_i^2, \quad (5.21)$$

$$\bar{x}_{DL} = \sum_{i=1}^m \tilde{w}_i x_i, \quad (5.22)$$

$$\tilde{w}_i = \frac{(u^2(x_i) + \lambda)^{-1}}{\sum_{i=1}^m (u^2(x_i) + \lambda)^{-1}}, \quad (5.23)$$

$$u^2(\bar{x}_{DL}) = \frac{\sum_{i=1}^m \tilde{w}_i (x_i - \bar{x}_{DL})^2}{1 - \tilde{w}_i}, \quad (5.24)$$

Оценки методом Huber estimate 2 (H15)

$$\tilde{\mu}_{H15} = \frac{1}{W} \sum_{i=1}^m W_i x_i, \quad (5.25)$$

$$W_i = \min \left[1, \frac{k\sigma}{|x_i - \tilde{\mu}_{H15}|} \right], \quad (5.26)$$

$$u^2(\tilde{\mu}_{H15}) = \frac{1}{e} \tilde{\sigma}_{H15}, \quad (5.27)$$

где σ_{H15} - робастная оценка стандартного отклонения, полученная в итерационном алгоритме одновременно с оцениванием μ_{H15} и e (0.95 $k=1.345$).

Степени эквивалентности участников были рассчитаны в соответствии с рекомендациям [262] по уравнениям

$$d_i = x_i - x_{ref}, \quad (5.28)$$

$$U(d_i) = 2\sqrt{\left(u(x_i)^2 + u(x_{ref})^2 - 2\text{cov}(x_i, x_{ref})\right)} \quad (5.29)$$

где d_i - степень эквивалентности между результатом НМИ, x_i , и опорным значением ключевого сличения (KCRV), x_{ref} ,

$U(d_i)$ – расширенная ($k = 2$) неопределенность d_i ,

$u(d_i)$ – стандартная неопределенность результата НМИ;

$u(x_{ref})$ – стандартная неопределенность KCRV.

$\text{cov}(x_i, x_{ref})$ - слагаемое, учитывающее корреляцию результата НМИ и KCRV в случае, если результат НМИ участвует в расчете KCRV.

5.2.6 Результаты сличения по удельной адсорбции азота при P/Po=0.990

Значения удельной адсорбции азота при P/Po=0.990 и соответствующие неопределенности всех участников представлены в таблице 5.9. Оцененные значения опорного значения получены различными способами (среднее арифметическое, средневзвешенное, медиана, оценка Mandel-Paule, оценка по процедуре DerSimonian-Laird, оценка Huber estimate 2 (H15)) и представлены в таблице 5.9. Графически результаты представлены на рисунках 5.2 и 5.3.

Предложено использовать медиану как робастную оценку опорного значения по следующим причинам:

- ▶ $\chi_{obs}^2 > \chi_{0.05, m-1}^2$ в этом случае данные несовместимы;
- ▶ Значения неопределенности отличаются не значительно (за исключением неопределенностей NMIJ);
- ▶ Есть одно экстремальное значение согласно критерия $(x_i - \text{med}(x))/u(x_i)$;
- ▶ Согласно рисунку 5.2 трансформированное распределение результатов для удельной адсорбции азота при P/Po=0.990 является ассиметричным.

Таблица 5.9 – Значения удельной адсорбции азота при $P/P_0=0.990$ и соответствующие неопределенности

№	Вид сличений	НМИ	Удельная адсорбция азота при $P/P_0=0.990$, моль/кг	Суммарная стандартная неопределенность, u_c , моль/кг	Расширенная неопределенность, $U(k=2)$, моль/кг	d_i , моль/кг	(d_i) , моль/кг	Заключение
1	Ключевые	UNIIM	18.59	0.10	0.20	-0.311	.359	+
2	Ключевые	ВAM	18.71	0.07	0.14	-0.191	.329	+
3	Ключевые	INMETR O	18.901	0.165	0.33*	0.000	.444	+
4	Ключевые	NMIJ	19.011	0.016	0.032	0.110	.299	+
5	Ключевые	NIM	19.08	0.17	0.34	0.179	.452	+
Медиана			18.901	0.149	0.298	KCRV		
Среднее			18.858	0.092	0.183			
Средневзвешенное			18.986	0.015	0.030			
Mandel-Paule			18.847	0.091	0.183			
DerSimonian-Laird			18.848	0.094	0.187			
Huber estimate 2 (H15)			18.858	0.102	0.205			
Проверка совместимости результатов						Вывод		
χ_{obs}^2			$\chi_{0.05,m-1}^2$		m	$\chi_{obs}^2 > \chi_{0.05,m-1}^2$		
34.24			9.49		4	несовместимы		

* $k=2.23$

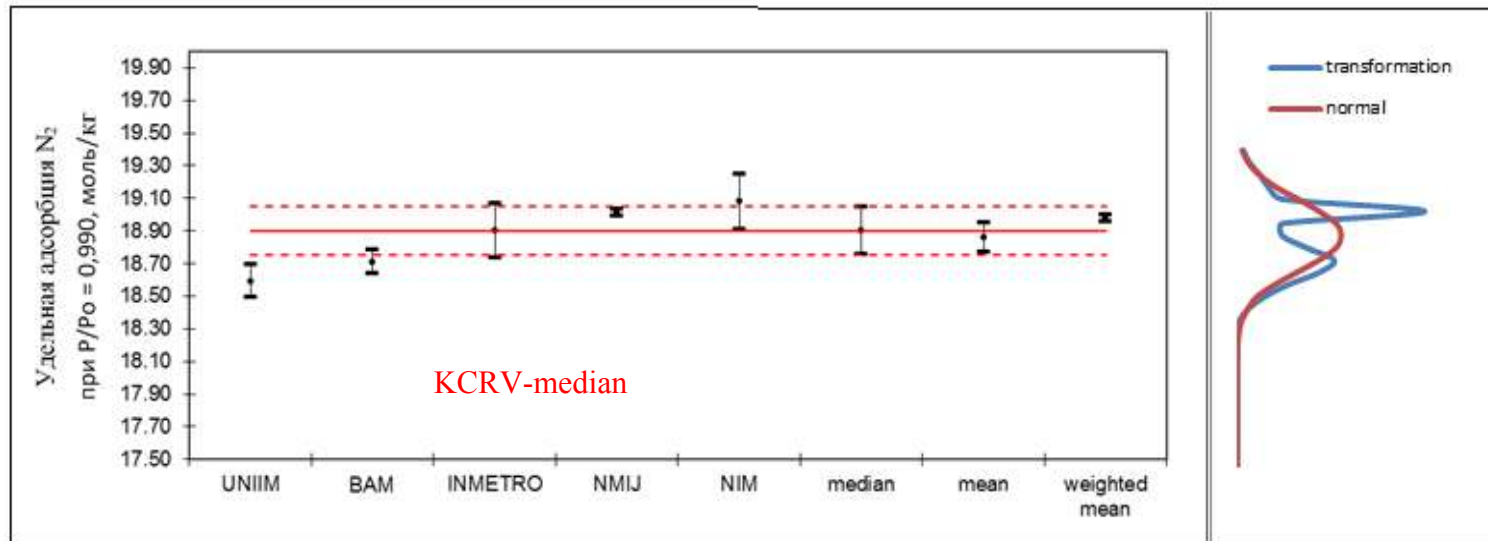


Рисунок 5.2 - Результаты сличения CCQM-K136 по измерению удельной адсорбции азота при $P/P_0=0,990$ (отрезки соответствуют стандартной неопределенности, представленной участниками в протоколах; сплошная горизонтальная линия - это KCRV; пунктирные линии показывают верхнюю и нижнюю границы стандартной неопределенности KCRV, соответственно)

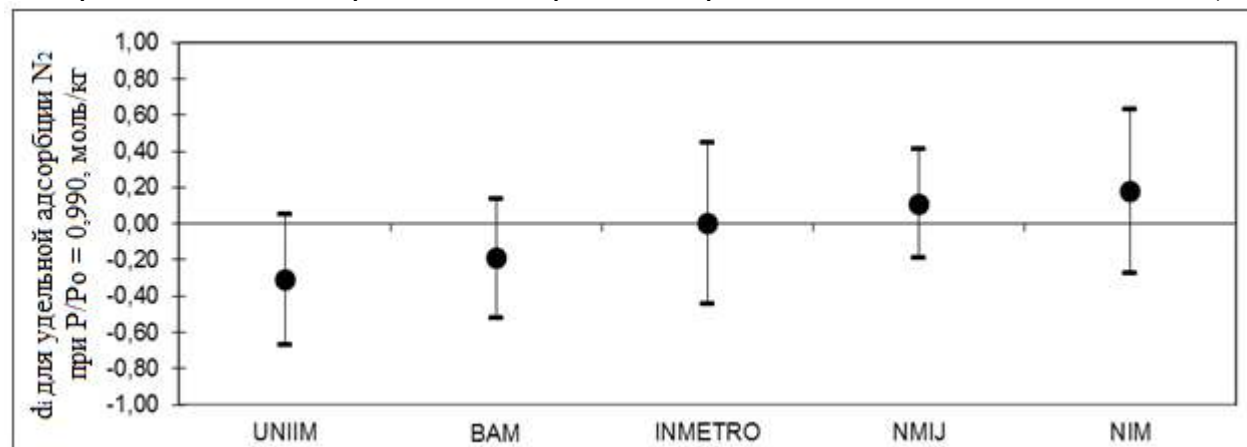


Рисунок 5.3 - Степени эквивалентности d_i и расширенная неопределенность $U(d_i)$ ($k=2$)

5.2.7 Результаты сличения по удельной адсорбции азота при P/Po=0.300

Значения удельной адсорбции азота при P/Po=0.300 и соответствующие неопределенности всех участников представлены в таблице 1.11. Оцененные значения опорного значения получены различными способами (среднее арифметическое, средневзвешенное, медиана, оценка Mandel-Paule, оценка по процедуре DerSimonian-Laird, оценка Huber estimate 2 (H15)) представлены в таблице 5.10. Графически результаты представлены на рисунках 5.4, 5.5.

Предложено использовать медиану как робастную оценку опорного значения по следующим причинам:

- ▶ $m-1 < \chi_{obs}^2 < \chi_{0.05, m-1}^2$ в этом случае значения неопределенностей являются недостаточно очевидно совместимыми;
- ▶ Значения неопределенности отличаются не значительно (за исключением неопределенностей NMIJ);
- ▶ Есть два экстремальных значения согласно критерия $(x_i - med(x))/u(x_i)$;
- ▶ Согласно рисунку 5.4 трансформированное распределение результатов для удельной адсорбции азота при P/Po=0.300 является одномодальным и в этом случае оценки опорного значения хорошо согласуются между собой.

Таблица 5.10 – Значения удельной адсорбции азота при P/Po=0.300 и соответствующие неопределенности

№	Вид сличений	НМИ	Удельная адсорбция азота при P/Po=0.300, моль/кг	Суммарная стандартная неопределенность, ис, моль/кг	Расширенная неопределенность, U(k=2), моль/кг	di, моль/кг	U(di), моль/кг	Заключение
1	Ключевые	INMETRO	2.944	0.037	0.074*	0.011 0	0.076 2	+
2	Ключевые	UNIIM	2.955	0.0095	0.019	0.000 0	0.026 4	+
3	Ключевые	NMIJ	2.955	0.003	0.006	0.000 0	0.019 2	+
4	Ключевые	BAM	2.971	0.0115	0.023	0.016 0	0.029 4	+
5	Ключевые	NIM	2.998	0.028	0.056	0.043 0	0.058 9	+
Медиана			2.9550	0.0091	0.0183	KCRV		
Среднее арифметическое			2.9646	0.0050	0.0099			
Средневзвешенное			2.9563	0.0028	0.0055			
Mandel-Paule			2.9568	0.0033	0.0067			
DerSimonian-Laird			2.9568	0.0033	0.0065			
Huber estimate 2 (H15)			2.9612	0.0066	0.0132			
Проверка совместимости результатов						Вывод		
χ_{obs}^2			$\chi_{0.05, m-1}^2$		m	$m-1 < \chi_{obs}^2 < \chi_{0.05, m-1}^2$		
4.17			9.49		4	значения неопределенностей являются недостаточно очевидно совместимыми		

* k=2.20

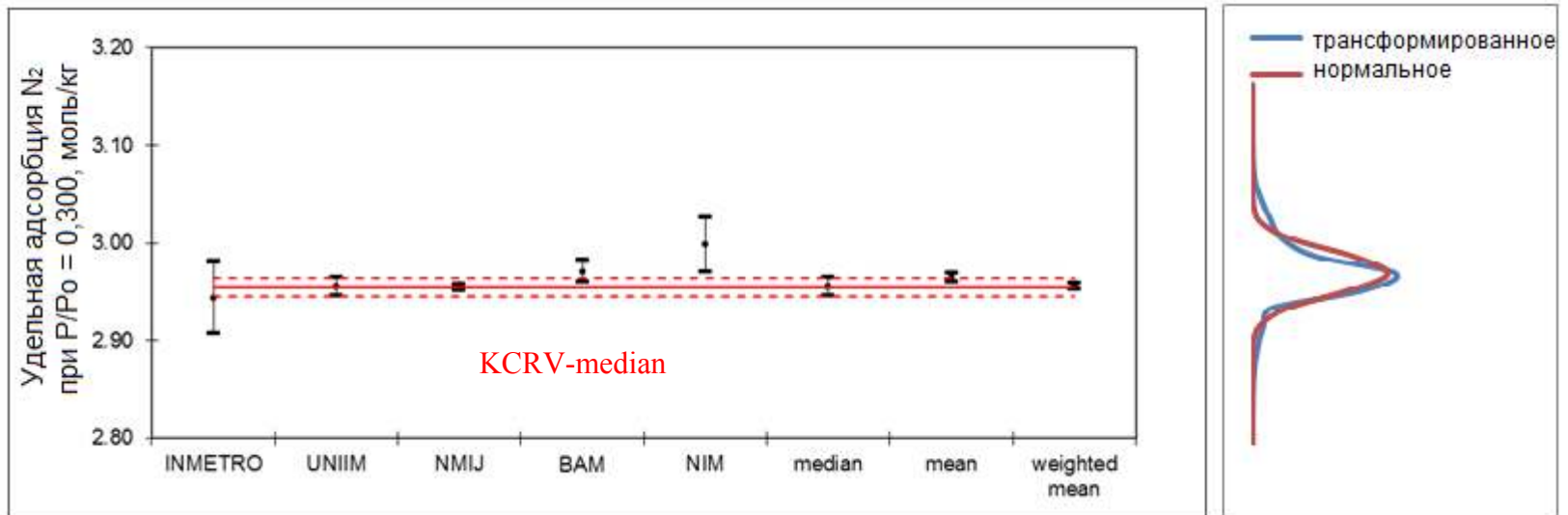


Рисунок 5.4 - Результаты сличения CCQM-K136 по измерению удельной адсорбции азота при $P/P_0=0,300$ (отрезки соответствуют стандартной неопределенности, представленной участниками в протоколах; сплошная горизонтальная линия - это KCRV; пунктирные линии показывают верхнюю и нижнюю границы стандартной неопределенности KCRV, соответственно)

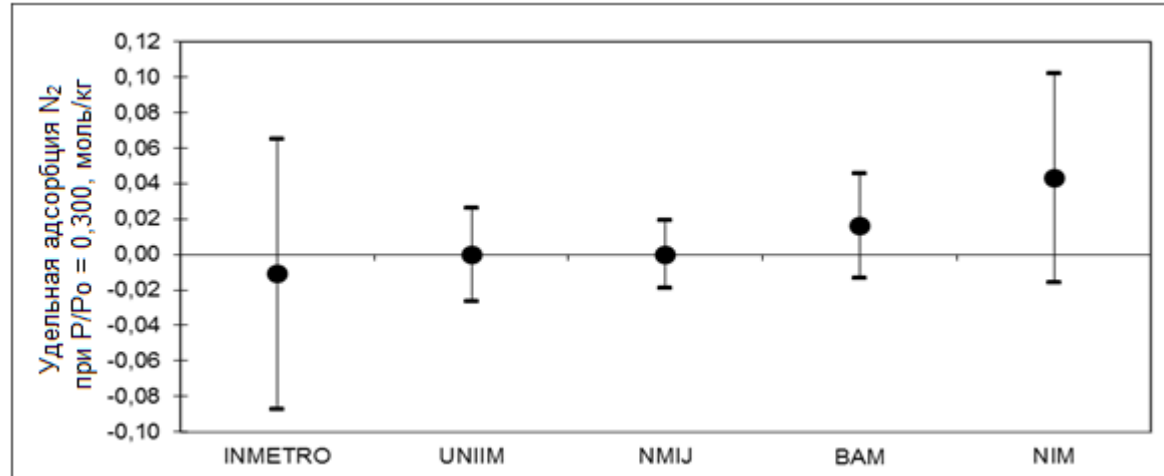


Рисунок 5.5 - Степени эквивалентности d_i и расширенная неопределенность $U(d_i)$ ($k=2$)

5.2.8 Результаты сличения по удельной адсорбции азота при P/Po=0.100

Значения удельной адсорбции азота при P/Po=0.100 и соответствующие неопределенности всех участников, а также оцененные значения опорного значения, полученные различными способами (среднее арифметическое, средневзвешенное, медиана, оценка Mandel-Paule, оценка по процедуре DerSimonian-Laird, оценка Huber estimate 2 (H15)), представлены в таблице 5.11. Графически результаты представлены на рисунках 5.6 и 5.7.

Предложено использовать медиану как робастную оценку опорного значения по следующим причинам:

▶ $m-1 < \chi_{obs}^2 < \chi_{0.05, m-1}^2$ в этом случае значения неопределенностей являются недостаточно очевидно совместимыми;

▶ Значения неопределенности отличаются не значительно (за исключением неопределенностей NMIJ);

▶ Есть одно экстремальное значение согласно критерия $(x_i - med(x))/u(x_i)$;

▶ Согласно рисунку 5.6 трансформированное распределение результатов для удельной адсорбции азота при P/Po=0.300 является одномодальным и в этом случае оценки опорного значения хорошо согласуются между собой.

Таблица 5.11 – Значения удельной адсорбции азота при P/Po=0.100 и соответствующие неопределенности

№	Вид сличений	НМИ	Удельная адсорбция азота при P/Po=0.100, моль/кг	Суммарная стандартная неопределенность, u_c , моль/кг	Расширенная неопределенность, $U(k=2)$, моль/кг	d_i , моль/кг	$U(d_i)$, моль/кг	Заключение
1	Ключевые	INMETRO	2.173	0.015	0.032*	-0.0220	0.0326	+
2	Ключевые	NMIJ	2.191	0.001	0.002	-0.0040	0.0134	+
3	Ключевые	UNIIM	2.195	0.0075	0.015	0.0000	0.0200	+
4	Ключевые	BAM	2.203	0.0085	0.017	0.0080	0.0216	+
5	Ключевые	NIM	2.226	0.0200	0.040	0.0310	0.0422	+
медиана			2.1950	0.0066	0.0133	KCRV		
Среднее			2.1976	0.0086	0.0173			
Средневзвешенное			2.1912	0.0010	0.0020			
Mandel-Paule			2.1950	0.0060	0.0120			
DerSimonian-Laird			2.1941	0.0035	0.0071			
Huber estimate 2 (H15)			2.1963	0.0045	0.0089			
Проверка совместимости результатов						Вывод		
χ_{obs}^2			$\chi_{0.05, m-1}^2$		m	$m-1 < \chi_{obs}^2 < \chi_{0.05, m-1}^2$		
6.75			9.49		4	значения неопределенностей являются недостаточно очевидно совместимыми		

* k=2.15

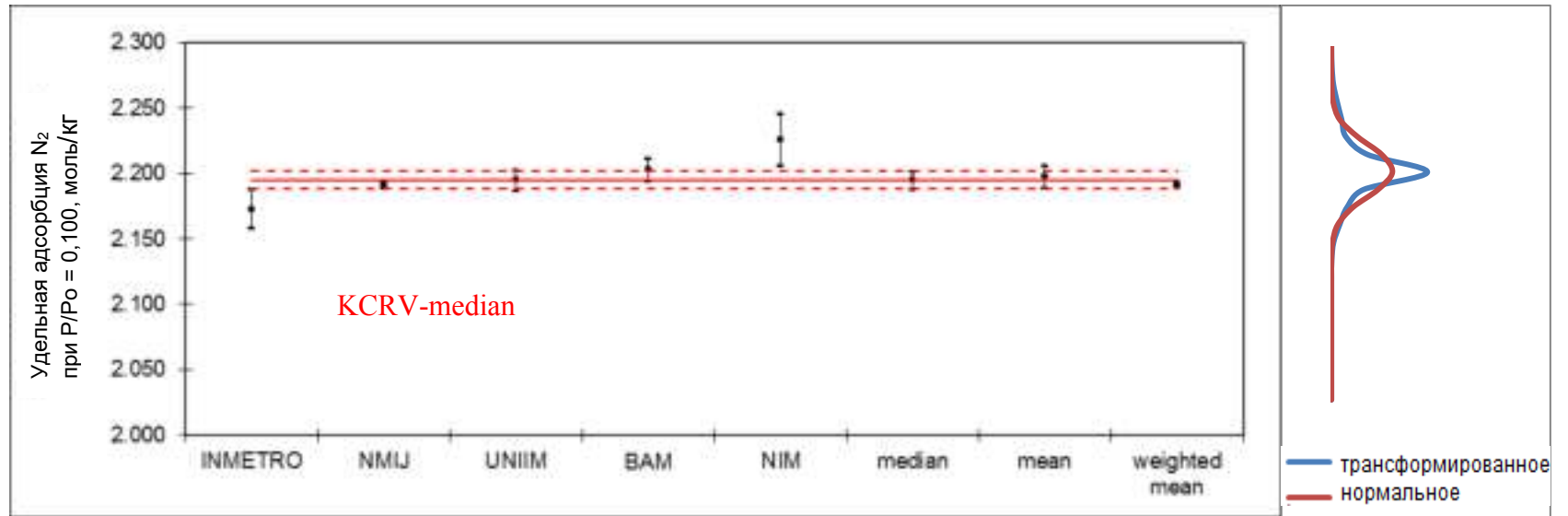


Рисунок 5.6 - Результаты сличения CCQM-K136 по измерению удельной адсорбции азота при $P/P_0=0,100$ (отрезки соответствуют стандартной неопределенности, представленной участниками в протоколах; сплошная горизонтальная линия - это KCRV; пунктирные линии показывают верхнюю и нижнюю границы стандартной неопределенности KCRV, соответственно)

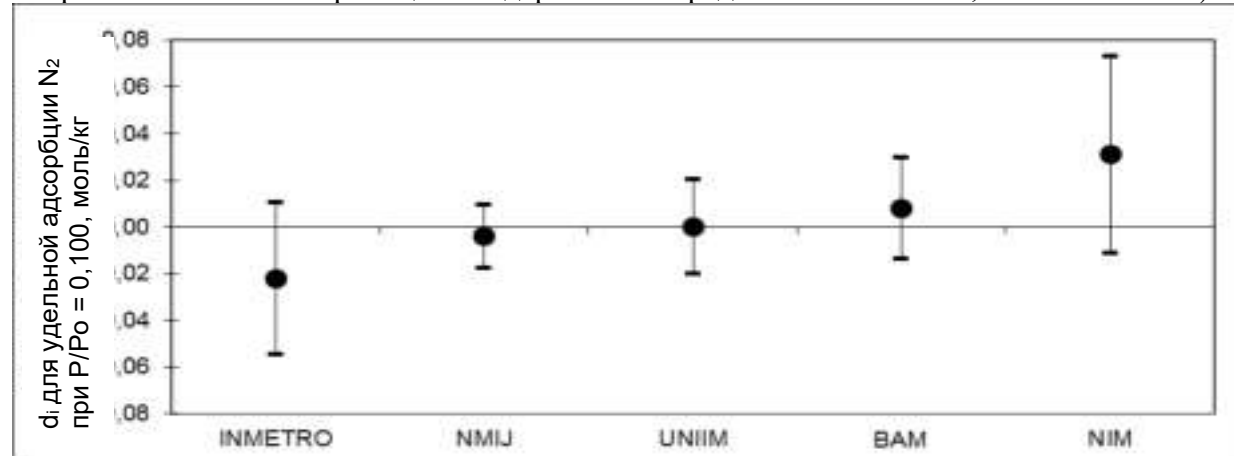


Рисунок 5.7 - Степени эквивалентности d_i и расширенная неопределенность $U(d_i)$ ($k=2$)

5.2.9 Результаты сличения по удельной поверхности

Значения удельной поверхности и соответствующие неопределенности всех участников, а также оцененные значения опорного значения получены различными способами (среднее арифметическое, средневзвешенное, медиана, оценка Mandel-Paule, оценка по процедуре DerSimonian-Laird, оценка Huber estimate 2 (H15)), представлены в таблице 5.12. Графически результаты представлены на рисунках 5.7 и 5.8.

Предложено использовать медиану как робастную оценку опорного значения по следующим причинам:

- ▶ $m-1 < \chi_{obs}^2 < \chi_{0.05, m-1}^2$ в этом случае значения неопределенностей являются недостаточно очевидно совместимыми,
- ▶ Значения неопределенности отличаются не значительно,
- ▶ Есть два экстремальных значения согласно критерия $(x_i - med(x)) / u(x_i)$.

Таблица 5.12 – Значения удельной поверхности и соответствующие неопределенности

Вид сличений	НМИ	Удельная поверхность, м ² /г	Суммарная стандартная неопределенность, u_c , м ² /г	Расширенная неопределенность, U(k=2), м ² /г	di, м ² /г	U(di), м ² /г	Заключение
Ключевые	INMETRO	205.60	0.72	1.60*	-0.40	1.58	+
Ключевые	UNIIM	205.90	0.47	0.94	-0.10	1.15	+
Ключевые	NMIJ	206.00	1.10	2.20	0.00	2.30	+
Ключевые	BAM	207.36	0.79	1.57	1.36	1.71	+
Ключевые	NIM	208.90	1.60	3.20	2.90	3.27	+
медиана		206.00	0.33	0.66	KCRV		
Среднее арифм.		206.75	0.62	1.23			
Средневзвешенное		206.23	0.33	0.66			
Mandel-Paule		206.39	0.48	0.97			
Der Simonian-Laird		206.36	0.42	0.83			
Huber estimate 2 (H15)		206.60	0.51	1.03			
Проверка совместимости результатов					Вывод		
χ_{obs}^2		$\chi_{0.05, m-1}^2$		m	$m-1 < \chi_{obs}^2 < \chi_{0.05, m-1}^2$		
6.16		9.49		4	значения неопределенностей являются недостаточно очевидно совместимыми		

* k=2.23

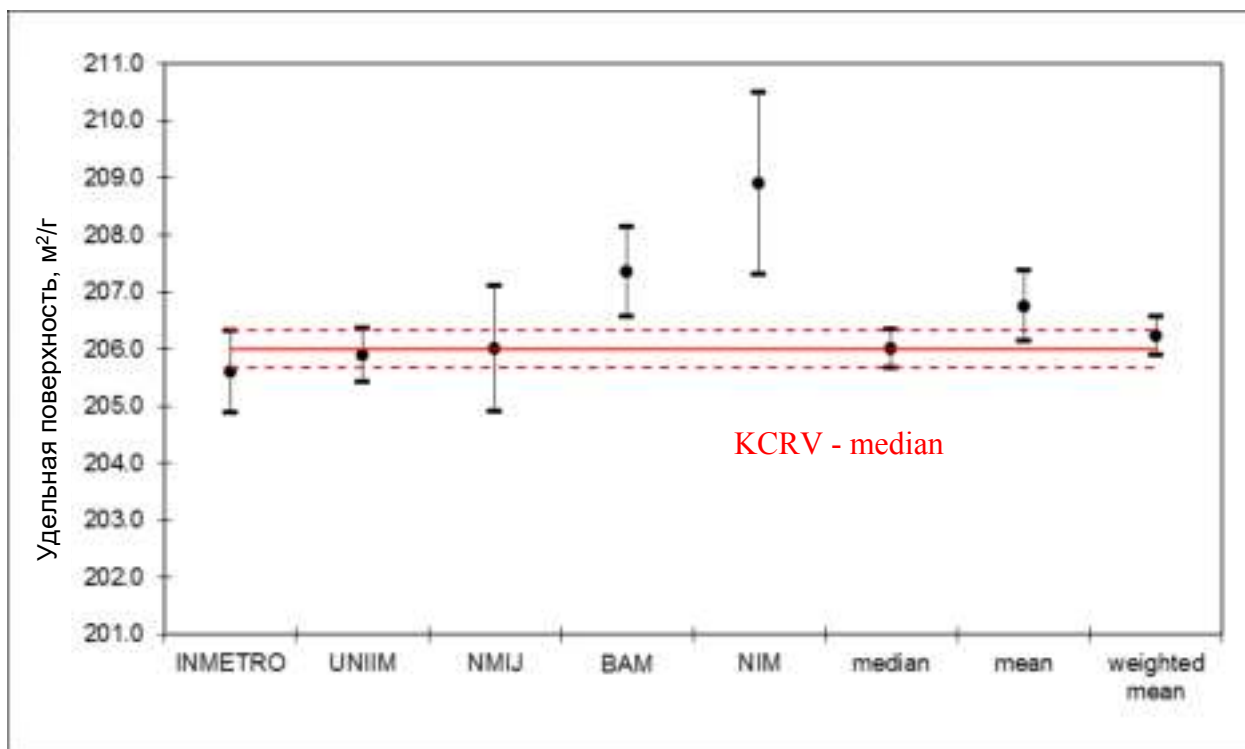


Рисунок 5.8 - Результаты сличения ССQM-K136 по измерению удельной поверхности (отрезки соответствуют стандартной неопределенности, представленной участниками в протоколах; сплошная горизонтальная линия - это KCRV; пунктирные линии показывают верхнюю и нижнюю границы стандартной неопределенности KCRV, соответственно)

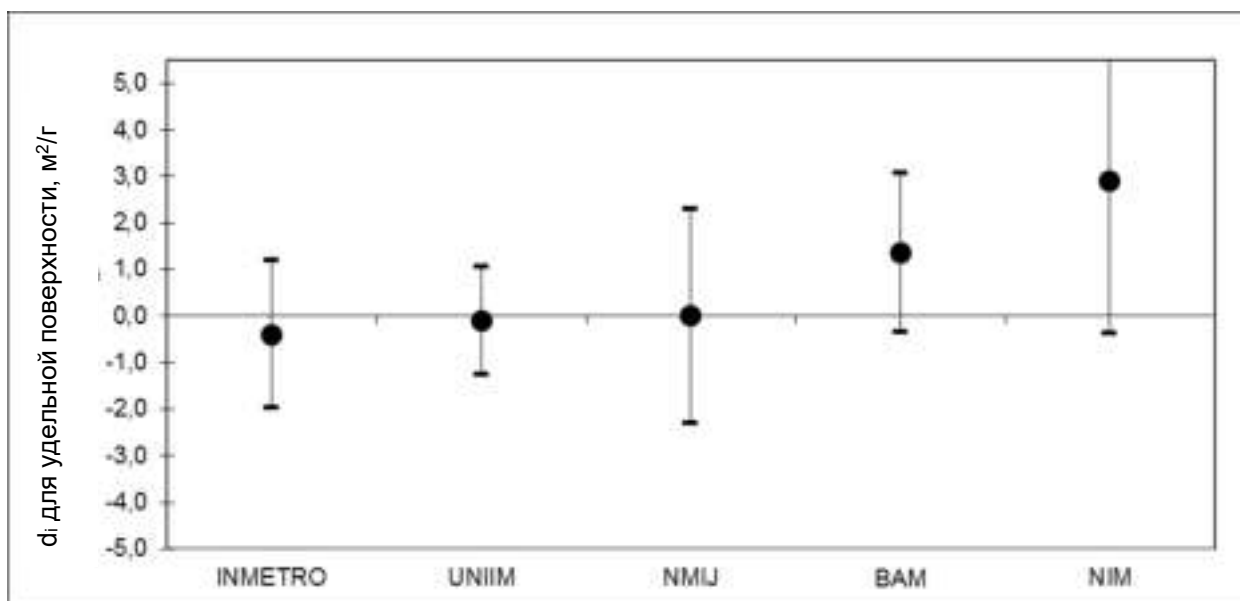


Рисунок 5.9 - Степени эквивалентности d_i и расширенная неопределенность $U(d_i)$ ($k=2$)

5.2.10 Результаты сличения по удельному объему пор

Значения удельного объема пор и соответствующие неопределенности всех участников, а также оцененные значения опорного значения, полученные различными способами (среднее арифметическое, средневзвешенное, медиана, оценка Mandel-Paule, оценка по процедуре DerSimonian-Laird, оценка Huber estimate 2 (H15)), представлены в таблице 5.13. Графически результаты представлены на рисунках 5.10 и 5.11.

Предложено использовать медиану как робастную оценку опорного значения по следующим причинам:

- ▶ $m-1 < \chi_{obs}^2 < \chi_{0.05, m-1}^2$ в этом случае значения неопределенностей являются недостаточно очевидно совместимыми;
- ▶ Значения неопределенности отличаются не значительно;
- ▶ Есть два экстремальных значения согласно критерия $(x_i - med(x)) / u(x_i)$

Таблица 5.13 – Значения удельного объема пор и соответствующие неопределенности

№	Вид сличений	НМИ	Удельный объем пор, см ³ /г	Суммарная стандартная неопределенность, u_c , см ³ /г	Расширенная неопределенность, $U(k=2)$, см ³ /г	i , см ³ /г	(di) , см ³ /г	Заключение	
1	Ключевые	UNIIM	0.6450	0.0036	0.0072	-	0.0120	0.0123	+
2	Ключевые	ВAM	0.6487	0.0024	0.0048	-	0.0083	0.0111	+
3	Ключевые	INMET-RO	0.6570	0.0055	0.0120*	0.0000	0.0148		+
4	Ключевые	NMIJ	0.6590	0.0090	0.0180	0.0020	0.0206		+
5	Ключевые	NIM	0.6630	0.0070	0.0140	0.0060	0.0172		+
медиана			0.6570	0.0050	0.0100	KCRV			
Среднее арифметическое			0.6545	0.0033	0.0067				
Средневзвешенное			0.6500	0.0018	0.0036				
Mandel-Paule			0.6522	0.0033	0.0065				
DerSimonian-Laird			0.6520	0.0032	0.0064				
Huber estimate 2 (H15)			0.6545	0.0039	0.0078				
Проверка совместимости результатов						Вывод			
χ_{obs}^2			$\chi_{0.05, m-1}^2$		m	$m-1 < \chi_{obs}^2 < \chi_{0.05, m-1}^2$			
8.32			9.49		4	значения неопределенностей являются недостаточно очевидно совместимыми			

* k=2.20

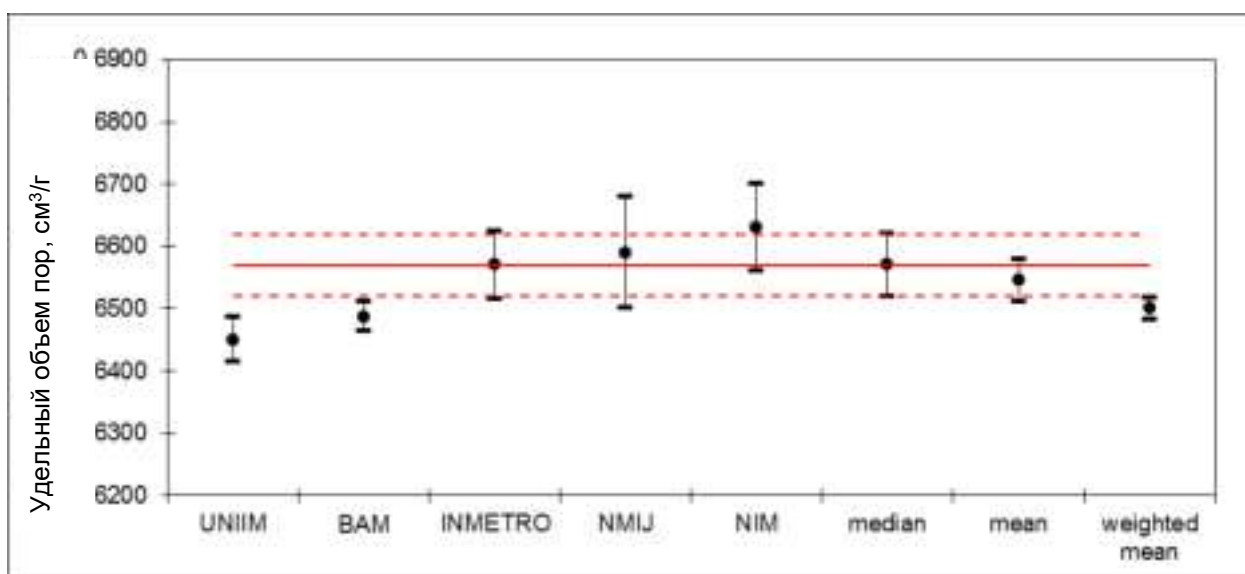


Рисунок 5.10 - Результаты сличения ССQM-K136 по измерению удельного объема пор (отрезки соответствуют стандартной неопределенности, представленной участниками в протоколах; сплошная горизонтальная линия - это KCRV; пунктирные линии показывают верхнюю и нижнюю границы стандартной неопределенности KCRV, соответственно)

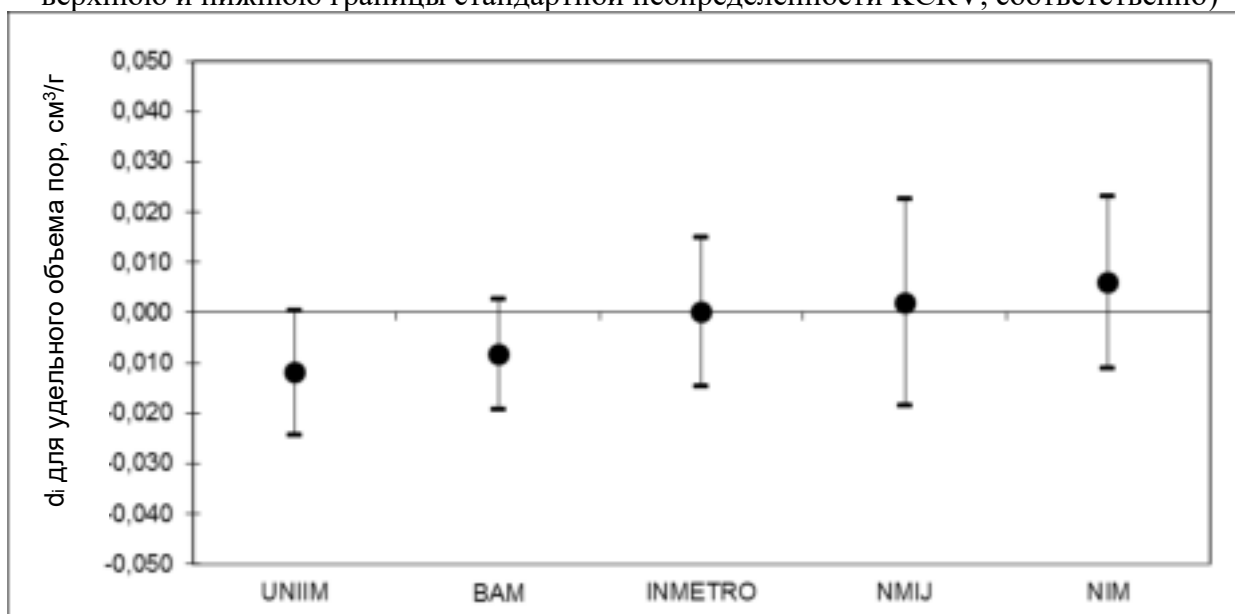


Рисунок 5.11 - Степени эквивалентности d_i и расширенная неопределенность $U(d_i)$ ($k=2$)

5.2.10 Результаты сличения по удельному объему пор

Значения диаметра пор и соответствующие неопределенности всех участников, а также оцененные значения опорного значения, полученные различными способами (среднее арифметическое, средневзвешенное, медиана, оценка Mandel-Paule, оценка по процедуре DerSimonian-Laird, оценка Huber estimate 2 (H15)), представлены в таблице 5.14. Графически результаты представлены на рисунках 5.12 и 5.13.

Предложено использовать медиану как робастную оценку опорного значения по следующим причинам:

▶ $m-1 < \chi_{obs}^2 < \chi_{0.05, m-1}^2$ в этом случае значения неопределенностей являются недостаточно очевидно совместимыми;

▶ Значения неопределенности отличаются не значительно (за исключением неопределенности, представленной BAM);

▶ Есть одно экстремальное значение согласно критерия $(x_i - med(x))/u(x_i)$,

Таблица 5.14 – Значения диаметра пор и соответствующие неопределенности

№	Вид сличений	НМИ	Диаметр пор, нм	Суммарная стандартная неопределенность, u_c , нм	Расширенная неопределенность, $U(k=2)$, нм	d_i , нм	(d_i) , нм	Заключение
1	Ключевые	BAM	12.513	0.009	0.017	-0.187	0.167	-
2	Ключевые	UNIIM	12.53	0.07	0.14	-0.170	0.217	+
3	Ключевые	NIM	12.70	0.10	0.20	0.000	0.260	+
4	Ключевые	INMETRO	12.782	0.113	0.226	0.082	0.281	+
5	Ключевые	NMIJ	12.80	0.21	0.42	0.100	0.452	+
медиана			12.700	0.083	0.166	KCRV		
Среднее арифметическое			12.665	0.061	0.122			
Средневзвешенное			12.516	0.008	0.017			
Mandel-Paule			12.609	0.057	0.115			
Der Simonian-Laird			12.608	0.061	0.122			
Huber estimate 2 (H15)			12.665	0.091	0.181			
Проверка совместимости результатов						Вывод		
χ_{obs}^2			$\chi_{0.05, m-1}^2$		m	$\chi_{obs}^2 > \chi_{0.05, m-1}^2$		
10.92			9.49		4	несовместимы		

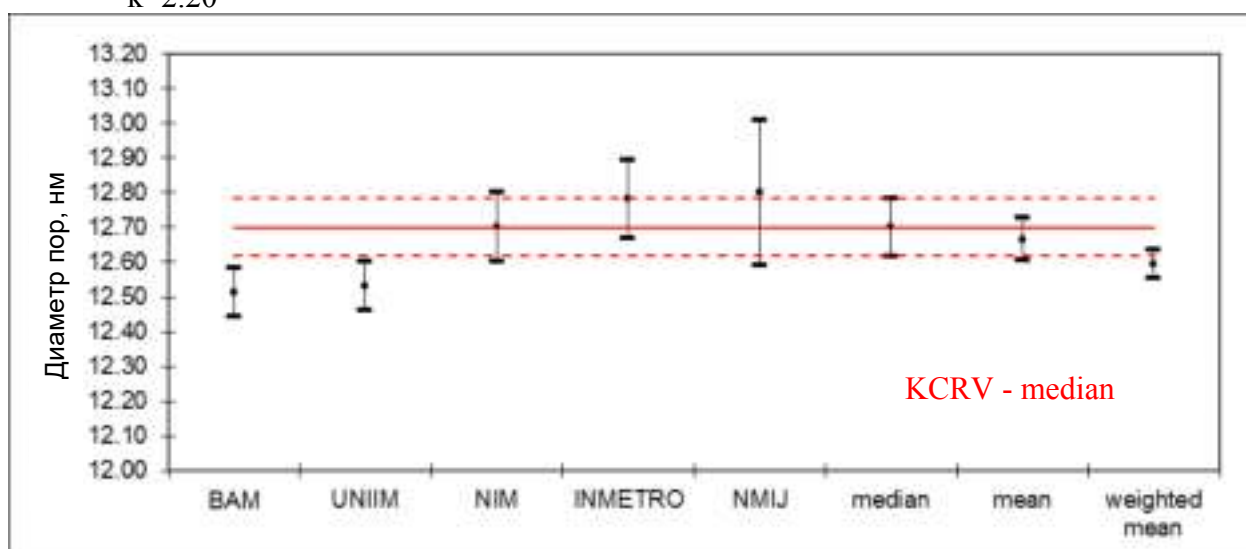
* $k=2.20$ 

Рисунок 5.12 - Результаты сличения ССQM-K136 по измерению диаметра пор (отрезки соответствуют стандартной неопределенности, представленной участниками в протоколах; сплошная горизонтальная линия - это KCRV; пунктирные линии показывают верхнюю и нижнюю границы стандартной неопределенности KCRV, соответственно)

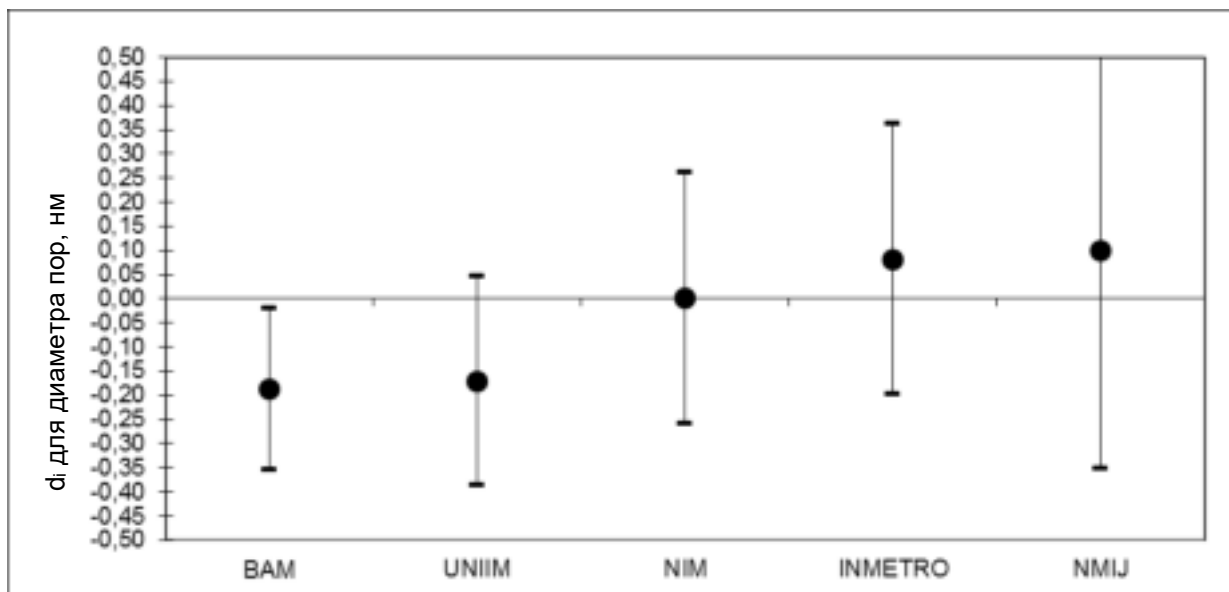


Рисунок 5.13 - Степени эквивалентности d_i и расширенная неопределенность $U(d_i)$ ($k=2$)

5.2.11 Выводы по результатам сличения ССQM-K136

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 . Все участники использовали газоадсорбционный (объемный) метод.

Результат участия УНИИМ положительный по всем перечисленным характеристикам.

Отчет по сличению согласован с участниками, утвержден руководителем рабочей группы по анализу поверхности, размещен на сайте МБМВ и рекомендован для поддержки измерительных и калибровочных возможностей (СМС) участников.

ФГУП «УНИИМ» подготовил по результатам участия в данных сличениях 16 строк измерительных и калибровочных возможностей и определил область СМС, на которые может быть распространены результаты данных ключевых сличений, а именно, определил, что данные сличения поддерживают СМС для мезопористых твердых веществ и материалов, для характеристики которых чаще всего используется азот как адсорбат.

5.3 Ключевое сличение по измерению удельной адсорбции азота и криптона на непористом оксиде кремния при температуре жидкого азота ССQM-K153

5.3.1 Общие сведения о сличении

Ключевое сличение ССQM-K153 по измерению удельной адсорбции азота и криптона на непористом оксиде кремния при температуре жидкого азота было инициировано и организовано лично автором под эгидой рабочей группы по анализу поверхности (Surface analysis working group - SAWG) ССQM, чтобы проверить способности метрологических институтов по измерению сорбционных характеристик непористых веществ и обеспечению прослеживаемого определения удельной площади поверхности (ВЕТ) в соответствии с процедурами и параметрами, согласованными и стандартизированными в ISO 9277 [78].

Уральский научно-исследовательский институт метрологии (УНИИМ) выступал в качестве пилотной лаборатории. Пять национальных метрологических институтов (НМИ) приняли участие в этом ключевом сличении: УНИИМ (Россия), BAM (Германия), TUBITAK UME (Турция), NIM (Китай), NMIJ (Япония). Все участники использовали газоадсорбционный (объемный) метод измерения физической низкотемпературной адсорбции азота и/или криптона.

5.3.2 Исследование однородности и стабильности образцов для сличений

В качестве образца для сличения использовали песок (белый кварц) промышленного производства, представляющий собой диоксид кремния с преобладающим диаметром частиц ~ 30 мкм. Согласно классификации IUPAC, оксид кремния SiO₂ относится к непористым веществам.

Исходная проба массой 1000 г была перемешана в миксере типа «пьяная бочка» С 2.0 Turbular. После тщательной гомогенизации пробы были проведены исследования по оценке однородности материала образцов. Исследование однородности проведено методом однофакторного дисперсионного анализа согласно ИСО 35 [261], результаты приведены в таблицах 5.15 и 5.16.

Таблица 5.15 – Результаты исследования однородности образцов для сличения ССQM-K153

№ эк-зем-пляра	Удельная адсорбция N ₂ , A(P/Po=0.05), моль/кг		Сумма	Среднее	Дисперсия
1	0.00835	0.00801	0.016362	0.008181027	5.948E-08
2	0.00837	0.00785	0.016222	0.008110985	1.326E-07
3	0.00791	0.00820	0.016108	0.008054093	4.258E-08
4	0.00836	0.00748	0.015849	0.007924676	3.872E-07
5	0.00835	0.00734	0.015688	0.007843911	5.173E-07
6	0.00884	0.00801	0.016846	0.008423205	3.438E-07
7	0.00835	0.00785	0.016207	0.008103468	1.250E-07
8	0.00837	0.00820	0.016569	0.008284258	1.420E-08
9	0.00791	0.00748	0.015393	0.00769644	8.967E-08
10	0.00836	0.00734	0.01570	0.007849997	5.298E-07
11	0.00835	0.00837	0.016721	0.008360502	1.285E-10
12	0.00884	0.00791	0.016746	0.008373013	4.321E-07

Таблица 5.16 – Дисперсионный анализ (ANOVA)

source	SS	df	MS	F
Among	1.22E-06	11	1.11145E-07	0.4987954
Within	2.67E-06	12	2.22826E-07	
Sum	3.90E-06	23		
Стандартная неопределенность, обусловленная неоднородностью, u_h		-		Уравнение (5.1)
Стандартная неопределенность, обусловленная неоднородностью, u_h		0,00021	моль/кг	Уравнение (5.2)

Исследования стабильности диоксида кремния для сличений представлены в таблице 5.17 и на рисунке 5.1.

Таблица 5.17- Результаты измерений удельной адсорбции диоксида кремния, $A(P/P_0=0,05)$, в различное время для оценки его стабильности

№	Дата	Удельная адсорбция, моль/кг
1	30.12.2016	0.00835
2	29.12.2016	0.00837
3	15.09.2016	0.00791
4	15.09.2016	0.00836
5	14.09.2016	0.00835
6	13.09.2016	0.00884
7	12.09.2016	0.00801
8	12.09.2016	0.00785
9	07.09.2016	0.00748
10	07.09.2016	0.00734
11	05.09.2016	0.00820
Среднее, X_s		0,00810
Стандартное отклонение результатов участников ключевого сличения, S		0.00020
X_s+2S		0.00850
X_s-2S		0.00770
Наклон, b		$3.3 \cdot 10^{-6}$
Стандартная неопределенность наклона, u_{slope}		$3.1 \cdot 10^{-6}$
Стандартная неопределенность, обусловленная длительной нестабильностью, u_s		0.00027
Время проведения измерений в ключевом сличении, t_{max} , days		90

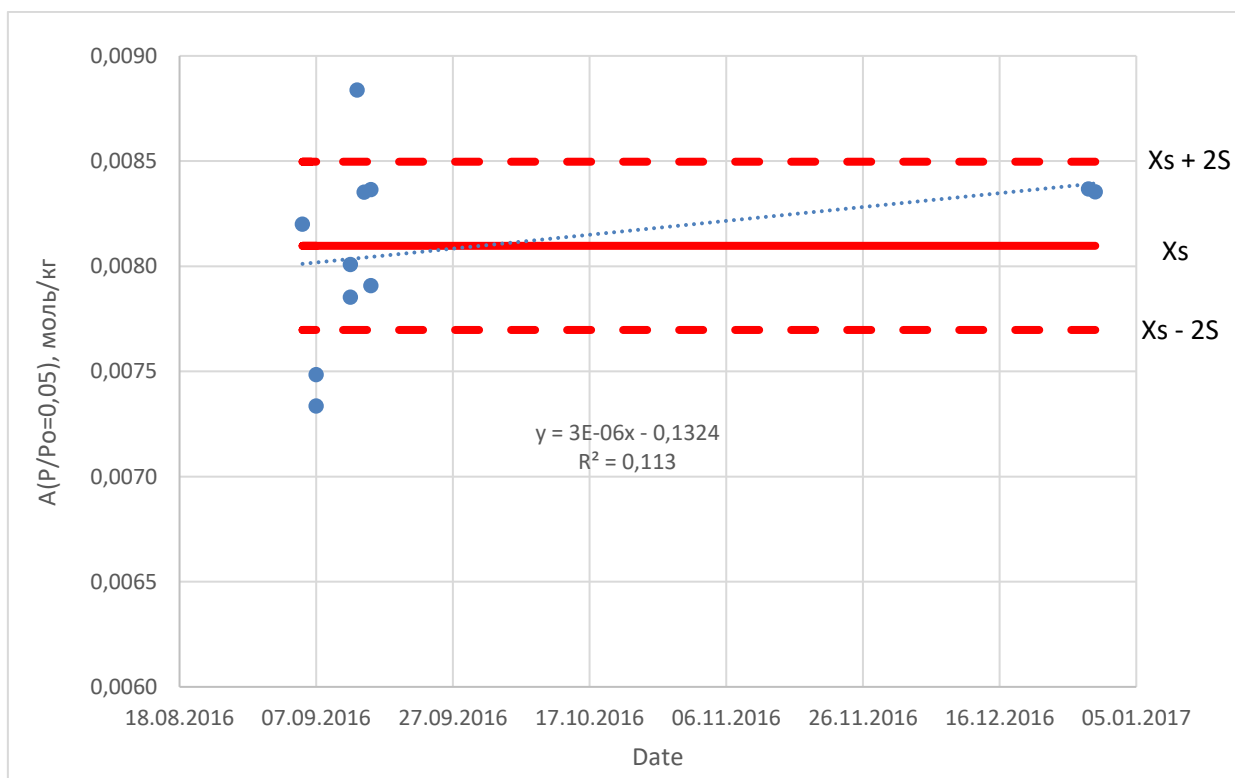


Рисунок 5.14 - Результаты измерений удельной адсорбции азота на диоксиде кремния в различное время для оценки его стабильности

Данные таблицы 5.17 были обработаны методом наименьших квадратов. Стандартная неопределенность, обусловленная длительной нестабильностью, была рассчитана по формуле (5.3), при этом угловой коэффициент b ввиду его незначимости принят равным нулю.

Значения стандартной неопределенности, обусловленной неоднородностью и нестабильностью материала образца для сличения, оцененные для разных значений P/P_0 , приведены в таблице 5.18.

Таблица 5.18 - Результаты измерений удельной адсорбции диоксида кремния, $A(P/P_0=0,05)$, в различное время для оценки его стабильности

Относительное давление, P/P_0	Стандартная неопределенность, обусловленная неоднородностью, u_h , моль/кг	Стандартная неопределенность, обусловленная длительной нестабильностью, u_s , моль/кг	Адсорбат
0.05	0.00021	0.00028	N ₂
0.10	0.00018	0.00021	N ₂
0.20	0.00021	0.00026	N ₂
0.05	0.00022	0.00031	Kr
0.10	0.00034	0.00029	Kr
0.20	0.00015	0.00029	Kr
Среднее арифметическое	0.00022	0.00027	N ₂ , Kr

По данным таблицы 5.18 видно, что стандартная неопределенность из-за долгосрочной нестабильности для удельной адсорбции криптона и азота составила 0,00027 моль/кг; стандартная неопределенность из-за неоднородности удельной адсорбции криптона и азота составила 0,00022 моль/кг. Исходя из этих значений, были сделаны оценки относительной стандартной неопределенности из-за долгосрочной нестабильности и относительной стандартной неопределенности из-за неоднородности для удельной поверхности, которые составили 1,0 % и 1,5 %, соответственно. Было рекомендовано включить значения стандартной неопределенности из-за долгосрочной нестабильности и неоднородности, приведенные в таблице 5.18, в бюджет неопределенности каждого участника.

После исследования однородности и стабильности гомогенизированный материал распределили по стеклянным бутылкам по 25 г в каждую, закрыли металлическими крышками. Пять из 40 бутылок были выбраны случайным образом и представлены участникам.

Пробы были направлены участникам сличений компанией DHL. Все участники получили пробы без повреждений.

5.3.3 Инструкция для участников

Основные требования к подготовке, проведению измерений и представлению результатов, приведенные в инструкции для участников, перечислены в таблице 5.19.

Таблица 5.19 - Требования к подготовке, проведению измерений и обработке результатов, приведенные в Инструкции для участников ССQM-K153

Параметр	Требования инструкции
Подготовка пробы SiO ₂	Нагревание навески SiO ₂ в вакууме (1-5) Па со скоростью (5-10) °С/мин до 150 °С, выдерживание при температуре 150 °С в течение 30 минут, затем медленное охлаждение образца до комнатной температуры.
Число измерений и минимальная навеска SiO ₂	5 параллельных измерений на различных навесках SiO ₂ . Рекомендуемая минимальная навеска 5 г.
Измерение изотерм адсорбции	Первая точка изотермы P/P ₀ =0.01, последняя точка изотермы при P/P ₀ =0.30. (коэффициент неидеальности 0.464·10 ⁻⁶ Па ⁻¹ для азота при 77.35 К, коэффициент неидеальности 0.225·10 ⁻⁶ Па ⁻¹ для криптона при 77.35 К).
Удельная поверхность	Для определения удельной поверхности S используется не менее 10 точек адсорбционной изотермы в диапазоне относительных давлений 0.05≤P/P ₀ ≤0.23 (площадь, занимаемая одной молекулой азота: a _{N2} = 0.162 нм ² , площадь, занимаемая одной молекулой криптона: a _{Kr} = 0.210 нм ²).

5.3.4 Сведения о подготовке проб и применяемом участниками оборудования

Сведения о подготовке проб и оборудовании, применяемом участниками сличения, полученные из их протоколов, приведены в таблицах 5.20, 5.21.

Таблица 5.20 - Сведения о подготовке проб

Институт	Масса навески, г	Условия термотренировки	Коррекция на выталкивающую силу воздуха
ВАМ	~ 5.0	Образец нагревали для дегазации в вакууме до 150 °С, выдерживали при температуре 1,5 часа. После этого образец медленно охлаждали до температуры окружающей среды.	нет
TUBITAK-UME	~ 5.0	Образцы нагревали в вакууме 1,3 Па со скоростью 10 °С / мин до 150 °С и выдерживали при 150 °С в течение 5 часов. После этого образцы медленно охлаждали до температуры окружающей среды. Потеря веса в процессе дегазации составила в среднем 0,3%.	нет
NIM	~ 5.0	Образец нагревали для дегазации в вакууме со скоростью наклона от 10 °С / мин до 150 °С, а затем выдерживали в течение 2 часов, чтобы обеспечить повышение давления газа менее 0,0067 Па / мин. После этого образец медленно охлаждали до температуры окружающей среды.	нет
NMIJ	~ 5.0	Образец нагревали в вакууме (3-5) Па со скоростью 12 °С / мин до 150 °С и выдерживали при 150 °С в течение 0,5 часа. После этого его медленно охлаждали до температуры окружающей среды. Потеря веса в процессе дегазации составила в среднем 0,03%.	нет

Институт	Масса навески, г	Условия термотренировки	Коррекция на выталкивающую силу воздуха
UNIM	~ 5.0	Образец нагревали для дегазации в вакууме 1 Па со скоростью от 10 °С / мин до 150 °С, при температуре выдержки 150 °С в течение 1 часа. После этого дайте образцу медленно остыть до температуры окружающей среды. Потеря веса в процессе дегазации составила в среднем 0,08%	да

Таблица 5.21 - Сведения о применяемом оборудовании и прослеживаемости

НМИ	Адсорбат	Модель прибора	Прослеживаемость
ВАМ	N ₂ , Kr	ASAP 2020 Micromeritics, USA	CRM ВАМ Р-101, CRM ВАМ Р-102
TUBITAK-UME	Kr	Micromeritics 3FlexMicromeritics, USA	Калибровка прибора: XP205 Mettler Toledo в диапазоне от 0,01 мг до 220 г. Неопределенность массы определяли по уравнению $U(L) = [0,000009 \text{ г} + 2,8 \cdot 10^{-6} \cdot L]$. Высокоточный датчик давления Baratron 690А с диапазоном измерений от 0 до 133 300 Па, относительной расширенной неопределенностью ($k = 2$) 0,05%, производства «MKS Instruments», Германия. Высокоточный термометр сопротивления с диапазоном измерений от 10 до 60 °С, расширенной неопределенностью ($k = 2$) 0,002 °С.
NIM	N ₂ , Kr	Autosorb-1-MP Quantachrome Instruments, USA	Аналитические весы (дискретность до 0,1 мг) для взвешивания образцов калибровали с использованием стандартных разновесов класса E2. Датчики температуры и давления также были откалиброваны, и данные прослеживаются до национальных эталонов. Объем адсорбированного газа Kr и N ₂ можно проследить до национального эталона плотности твердого тела. Кроме того, с помощью NIM CRM для физической адсорбции инертного газа, был проверен измерительный прибор и аналитический метод был валидирован.
NMIJ	N ₂	BEL-SORP-mini II MicrotracBEL	Весы, платиновый термометр сопротивления, датчики давления и объем дозирования, использованные для измерения удельной адсорбции, были откалиброваны в соответствии с Международной системой единиц (СИ). Удельную поверхность определяли многоточечным методом BET, основанным на прослеживаемом измерении удельной адсорбции.
UNIM	N ₂ , Kr	ASAP 2020MP Micromeritics, USA	Применялись калиброванные средства измерений: - высокоточный термометр сопротивления ПТСВ-1-1 с диапазоном измерений от 10 °С до

НМИ	Адсор-бат	Модель прибора	Прослеживаемость
			<p>60 ° С, расширенной неопределенностью ($k = 2$) 0,002 ° С, производства ФГУП «ВНИИФТРИ», Москва, Россия, и двухканальный прецизионный прибор для измерения температуры MIT 2.05 производства ООО «ИзТех», Зеленоград, Россия;</p> <p>- компаратор массы CSE 2004 с диапазоном измерений от 0,0001 до 2500 г, стандартное отклонение 0,0002 г, производства «Sartorius Weighing Technology GmbH», Германия;</p> <p>- вес 2 кг (класс точности E1) производства ЗАО «Сартогосм»;</p> <p>- высокоточный датчик давления Baratron 690A с диапазоном измерения от 0 до 133 300 Па, относительной расширенной неопределенностью ($k = 2$) 0,05%, производства «MKS Instruments», Германия.</p>

Участники учитывали аналогичные источники неопределенности, что и в сличении ССQM-K136, они приведены в таблице 5.22.

Таблица 5.22 – Источники неопределенности, оцененные участниками сличения ССQM-K153

НМИ	Предоставление исходных изотерм	Оцененные источники неопределенности
ВАМ	+	<p>Тип А</p> <p>- повторяемость измерений образца для сличения (Тип А),</p> <p>- повторяемость измерений CRM ВАМ Р-106,</p> <p>- разность между аттестованным значением CRM ВАМ Р-106 и средним арифметическим значением результатов измерений CRM ВАМ Р-106.</p> <p>Тип В</p> <p>- неопределенность аттестованного значения CRM ВАМ Р-106.</p>
TUBITAK-UME	+	<p>Тип А</p> <p>- повторяемость измерений образца для сличения, расчет удельной адсорбции в заданной точке путем математической интерполяции.</p> <p>Тип В</p> <p>- масса образца, температура, давление, объемы.</p>
NIM	-	<p>Тип А</p> <p>- повторяемость измерений образца для сличения, расчет удельной адсорбции в заданной точке путем математической интерполяции.</p> <p>Тип В</p> <p>- масса образца, температура, давление, объемы.</p>
NMIJ	+	<p>Тип А</p> <p>- повторяемость измерений образца для сличения.</p> <p>- разность между аттестованным значением CRM ВАМ Р-</p>

НМИ	Предоставление исходных изотерм	Оцененные источники неопределенности
		105 и средним арифметическим значением результатов измерений CRM BAM P-105. Тип В - масса образца, неопределенность аттестованного значения CRM BAM P-105.
UNIIM	+	Тип А - повторяемость измерений образца для сличения, расчет удельной адсорбции в заданной точке путем математической интерполяции. Тип В - масса образца, температура, давление, объемы, молярная масса идеального газа; - неопределенность для удельной поверхности рассчитана методом Монте-Карло.

5.3.5 Алгоритмы обработки результатов измерений ССQM-K153

Обработка результатов сличения ССQM-K153 была выполнена по алгоритму, описанному в 5.2.5.

5.3.6 Результаты сличения по удельной адсорбции криптона при P/Po=0.05

Значения удельной адсорбции криптона при P/Po=0.05 и соответствующие неопределенности всех участников представлены в таблице 5.23. Опорное значение ключевого сличения (KCRV) получено тремя способами (среднее арифметическое, средневзвешенное, медиана), результаты расчетов приведены в таблице 5.23. Графически результаты представлены на рисунках 5.15 и 5.16.

Предложено использовать средневзвешенное значение в качестве опорного значения по следующим причинам:

- Результаты участников совместимы между собой;
- Нет экстремальных значений;
- Значения неопределенности отличаются незначительно.

Таблица 5.23 – Результаты сличения ССQM-K153. Значения удельной адсорбции криптона при P/Po=0.05 и соответствующие неопределенности

№	НМИ	Удельная адсорбция криптона при P/Po=0.050, моль/кг	Суммарная стандартная неопределенность, u_c , моль/кг	Расширенная неопределенность, $U(k=2)$, моль/кг	d_i , моль/кг	$U(d_i)$, моль/кг	Заключение
1	UNIIM	0.00480	0.00047	0.00094	-0.00011	0.00077	+
2	TUBITAK-UME	0.00488	0.00034	0.00067	-0.00003	0.00039	+
3	BAM	0.00489	0.00039	0.00077	-0.00002	0.00055	+
4	NIM	0.00505	0.00040	0.00080	0.00014	0.00059	+
Медиана		0.00489	0.00004	0.00008			
Среднее		0.00491	0.00005	0.00010			
Средневзвешенное		0.00491	0.00005	0.00010	KCRV		
Проверка совместимости результатов						Вывод	
χ_{obs}^2		$\chi_{0.05,m-1}^2$		m	$\chi_{obs}^2 < \chi_{0.05,m-1}^2$		
0.19		7.81		4	совместимы		

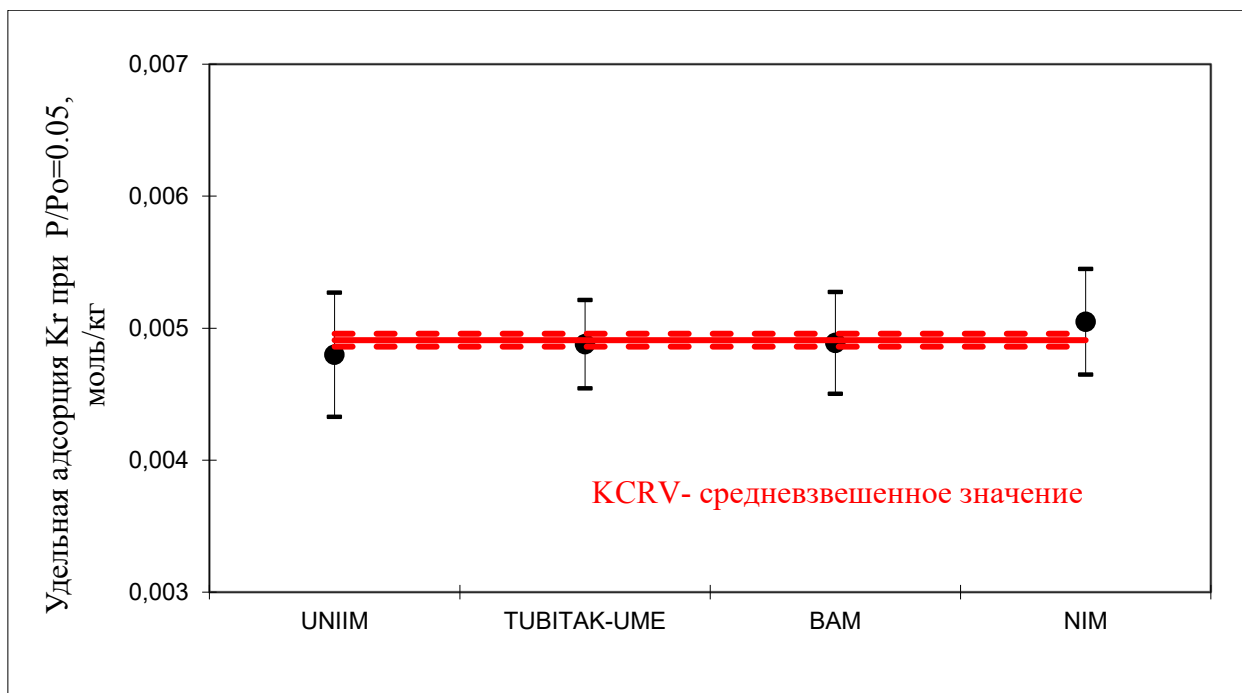


Рисунок 5.15 - Результаты сличения CCQM-K153 по измерению удельной адсорбции криптона при $P/P_o=0.05$ (отрезки соответствуют стандартной неопределенности, представленной участниками в протоколах; сплошная горизонтальная линия - это KCRV; пунктирные линии показывают верхнюю и нижнюю границы стандартной неопределенности KCRV, соответственно)

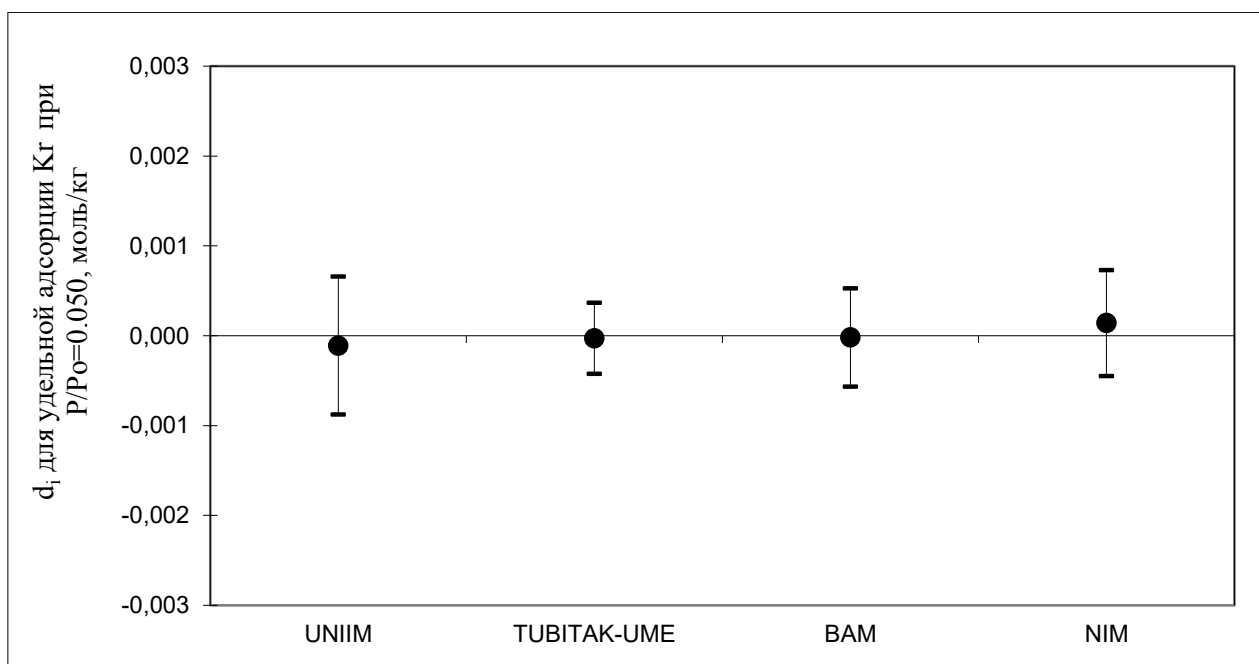


Рисунок 5.16 - Степени эквивалентности d_i и расширенная неопределенность $U(d_i)$ ($k=2$) для удельной адсорбции криптона при $P/P_o=0.05$

5.3.7 Результаты сличения по удельной адсорбции криптона при $P/P_o=0.200$

Значения удельной адсорбции криптона при $P/P_o=0.200$ и соответствующие неопределенности всех участников представлены в таблице 5.24. Опорное значение ключевого сличения (KCRV) рассчитано тремя способами (среднее арифметическое, средневзвешенное, медиана), результаты расчетов приведены в таблице 5.24. Графически результаты представлены на рисунках 5.17 и 5.18.

Предложено использовать средневзвешенное значение в качестве опорного значения по следующим причинам:

- Результаты участников совместимы между собой;
- Нет экстремальных значений;
- Значения неопределенности отличаются незначительно.

Таблица 5.24 – Результаты сличения ССQM-K153. Значения удельной адсорбции криптона при $P/P_0=0.200$ и соответствующие неопределенности

№	НМИ	Удельная адсорбция криптона при $P/P_0=0.200$, моль/кг	Суммарная стандартная неопределенность, u_c , моль/кг	Расширенная неопределенность, $U(k=2)$, моль/кг	d_i , моль/кг	$U(d_i)$, моль/кг	Заключение
1	UNIIM	0.00740	0.00034	0.00067	-0.00015	0.00038	+
2	TUBITAK-UME	0.00759	0.00039	0.00078	0.00004	0.00055	+
3	BAM	0.00767	0.00040	0.00080	0.00012	0.00058	+
4	NIM	0.00770	0.00060	0.00120	0.00015	0.00107	+
Медиана		0.00489	0.00763	0.000033	0.00007		
Среднее		0.00491	0.00759	0.000067	0.00013		
Средневзвешенное		0.00491	0.00755	0.000074	0.00015		
Проверка совместимости результатов					Вывод		
χ^2_{obs}		$\chi^2_{0.05,m-1}$		m	$\chi^2_{obs} < \chi^2_{0.05,m-1}$		
0.36		7.81		4	совместимы		

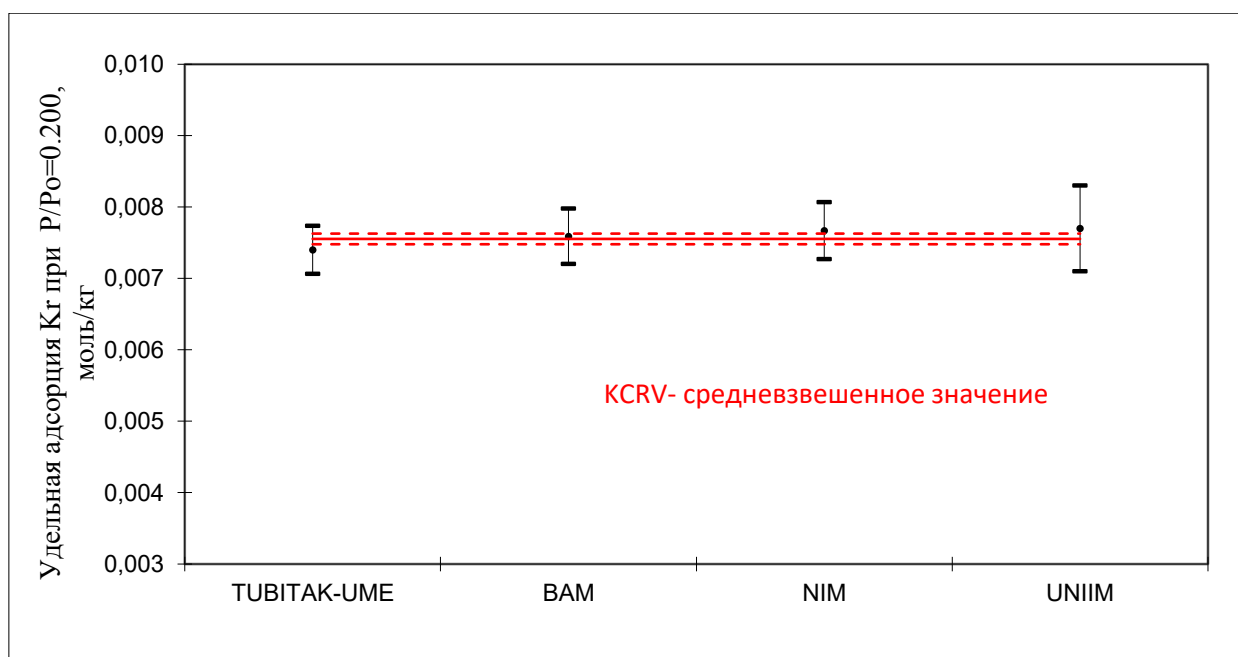


Рисунок 5.17 - Результаты сличения ССQM-K153 по измерению удельной адсорбции криптона при $P/P_0=0.200$ (отрезки соответствуют стандартной неопределенности, представленной участниками в протоколах; сплошная горизонтальная линия - это KCRV; пунктирные линии показывают верхнюю и нижнюю границы стандартной неопределенности KCRV, соответственно)

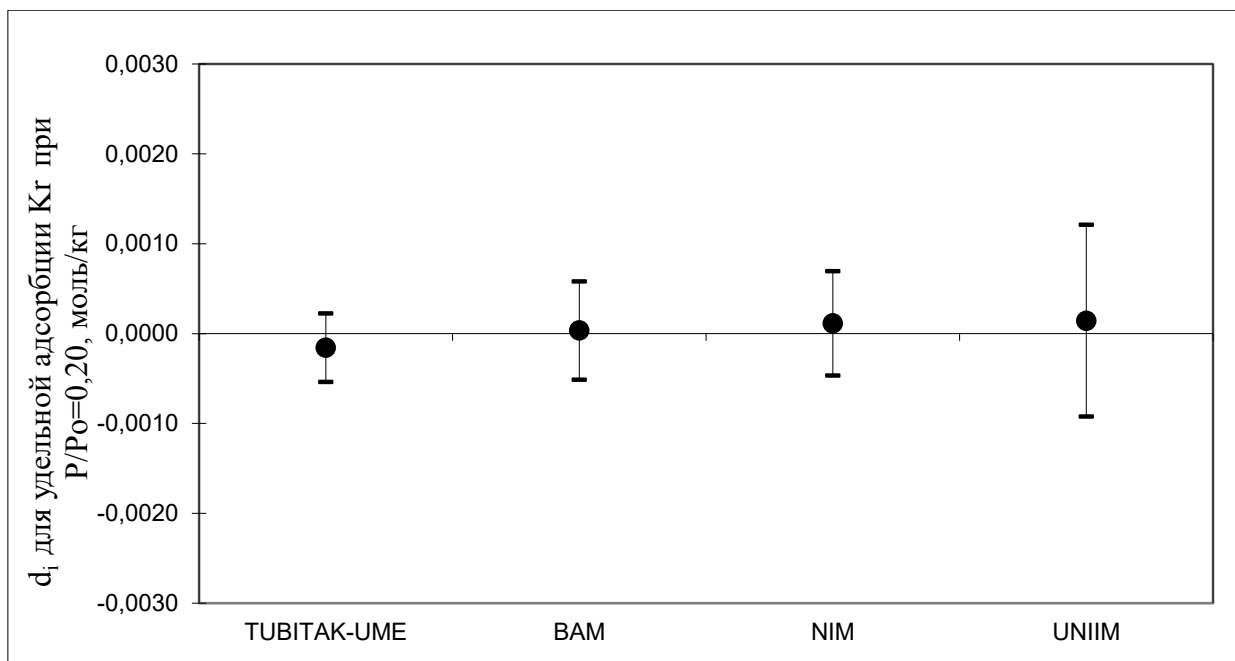


Рисунок 5.18 - Степени эквивалентности d_i и расширенные неопределенности $U(d_i)$ ($k=2$) по измерению удельной адсорбции криптона при $P/P_o=0.200$

5.3.8 Результаты сличения по удельной адсорбции азота при $P/P_o=0.050$

Результаты сличения по удельной адсорбции азота при $P/P_o=0.050$ и неопределенности всех участников представлены в таблице 5.25. Опорное значение ключевого сличения (KCRV) получено тремя способами (среднее арифметическое, средневзвешенное, медиана), результаты расчетов приведены в таблице 5.25. Графически результаты представлены на рисунках 5.19 и 5.20.

Предложено использовать средневзвешенное значение в качестве опорного значения по следующим причинам:

- Результаты участников совместимы между собой;
- Нет экстремальных значений;
- Значения неопределенности отличаются незначительно.

Таблица 5.25- Результаты сличения ССQM-K153 по удельной адсорбции азота при $P/P_o=0.050$ и соответствующие неопределенности

№	НМИ	Удельная адсорбция азота при $P/P_o=0.050$, моль/кг	Суммарная стандартная неопределенность, u_c , моль/кг	Расширенная неопределенность, $U(k=2)$, моль/кг	d_i , моль/кг	$U(d_i)$, моль/кг	Заключение
1	UNIIM	0.00783	0.00038	0.00077	-0.00025	0.00059	+
2	TUBITAK-UME	0.00803	0.00044	0.00088	-0.00005	0.00073	+
3	BAM	0.00810	0.00035	0.00070	0.00002	0.00050	+
4	NIM	0.00830	0.00035	0.00070	0.00022	0.00050	+
Медиана		0.00807	0.00012	0.00025			
Среднее		0.00807	0.00010	0.00019			
Средневзвешенное		0.00808	0.00010	0.00020	KCRV		
Проверка совместимости результатов					Вывод		
χ_{obs}^2		$\chi_{0.05,m-1}^2$		m	$\chi_{obs}^2 < \chi_{0.05,m-1}^2$		
0.83		7.81		4	совместимы		

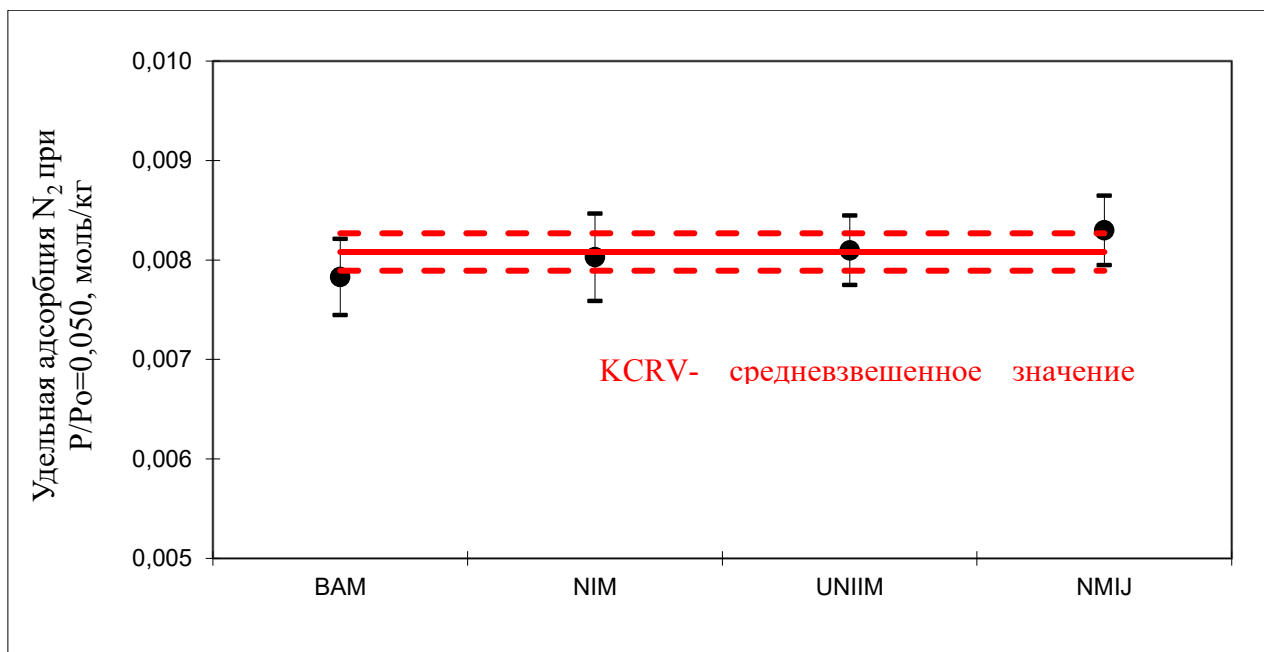


Рисунок 5.19 - Результаты сличения CCQM-K153 по измерению удельной адсорбции азота при $P/P_o=0.050$ (отрезки соответствуют стандартной неопределенности, представленной участниками в протоколах; сплошная горизонтальная линия - это KCRV; пунктирные линии показывают верхнюю и нижнюю границы стандартной неопределенности KCRV, соответственно)

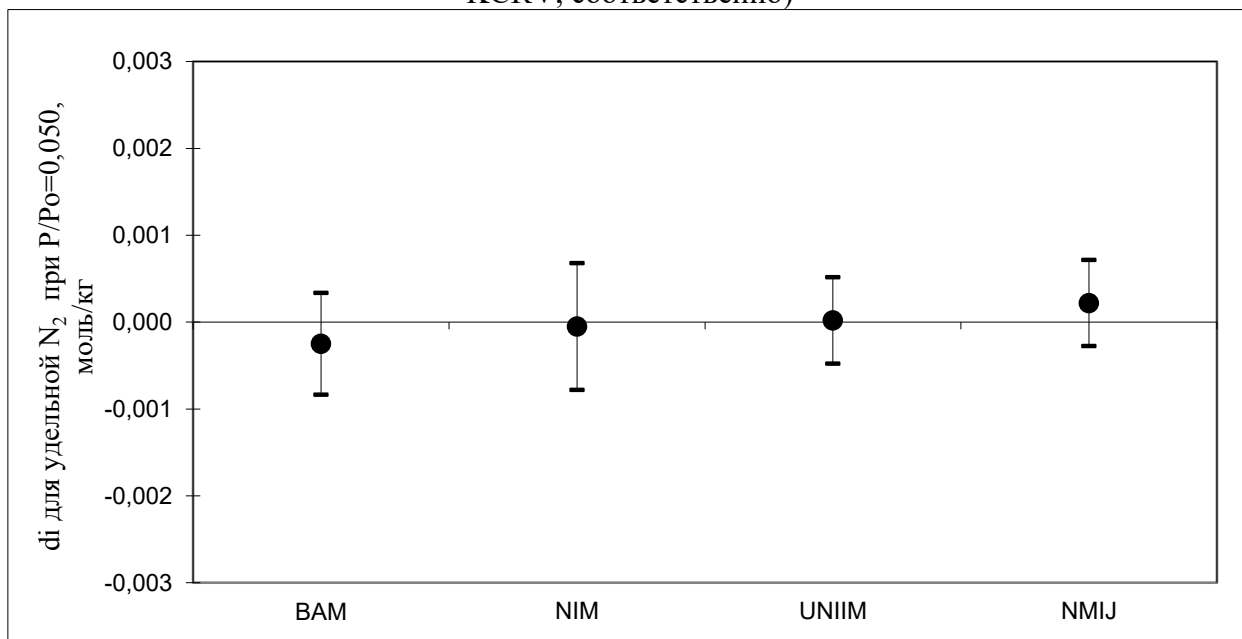


Рисунок 5.20 - Степени эквивалентности d_i и расширенные неопределенности $U(d_i)$ ($k=2$) по измерению удельной адсорбции азота при $P/P_o=0.050$

5.3.9 Результаты сличения по удельной адсорбции азота при $P/P_o=0.200$

Значения удельной адсорбции азота при $P/P_o=0.200$ и соответствующие неопределенности всех участников представлены в таблице 5.26. Опорное значение ключевого сличения (KCRV) рассчитано тремя способами (среднее арифметическое, средневзвешенное, медиана), результаты расчетов приведены в таблице 5.26. Графически результаты представлены на рисунках 5.21 и 5.22.

Предложено использовать средневзвешенное значение в качестве опорного значения по следующим причинам:

- Результаты участников совместимы между собой;
- Нет экстремальных значений;

➤ Значения неопределенности отличаются незначительно.

Таблица 5.26 – Результаты сличения ССQM-K153 по удельной адсорбции азота при $P/P_0=0.200$ и соответствующие неопределенности

№	НМИ	Удельная адсорбция азота при $P/P_0=0.200$, моль/кг	Суммарная стандартная неопределенность, u_c , моль/кг	Расширенная неопределенность, $U(k=2)$, моль/кг	d_i , моль/кг	$U(d_i)$, моль/кг	Заключение
1	UNIIM	0.01040	0.00040	0.00080	-0.00027	0.00059	+
2	TUBITAK-UME	0.01070	0.00042	0.00085	0.00003	0.00065	+
3	BAM	0.01077	0.00048	0.00096	0.00010	0.00079	+
4	NIM	0.01080	0.00035	0.00070	0.00013	0.00044	+
Медиана		0.01074	0.00005	0.00009			
Среднее		0.01067	0.00010	0.00020			
Средневзвешенное		0.01067	0.00009	0.00019	KCRV		
Проверка совместимости результатов					Вывод		
χ_{obs}^2		$\chi_{0.05,m-1}^2$		m	$\chi_{obs}^2 < \chi_{0.05,m-1}^2$		
0.64		7.81		4	совместимы		

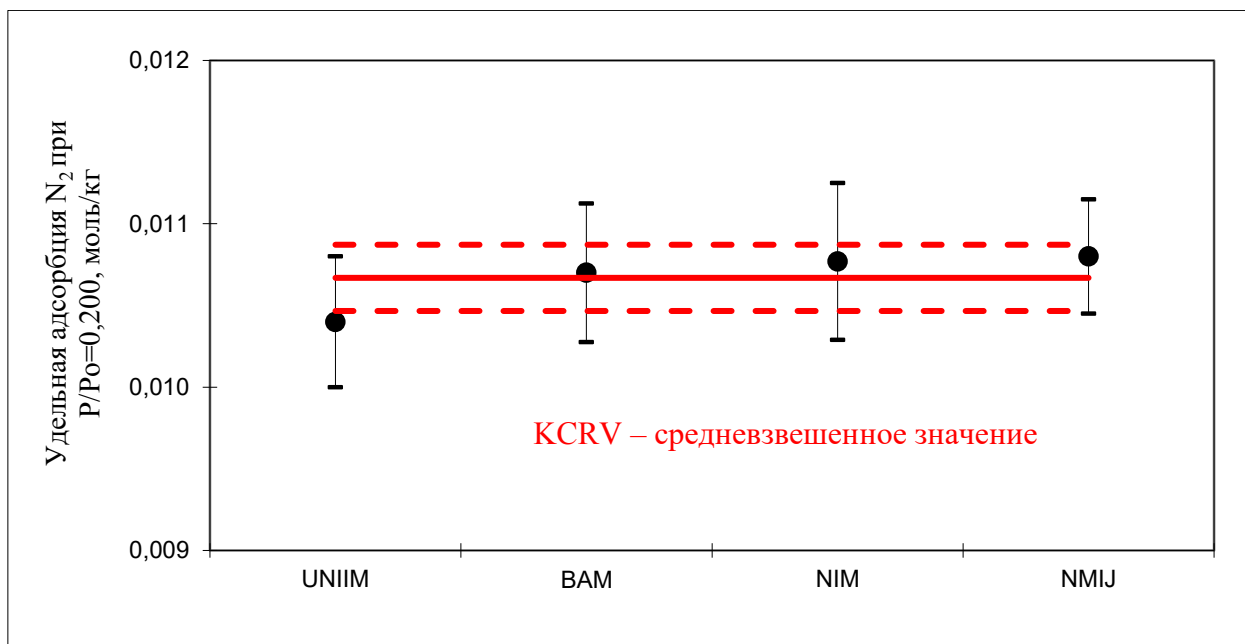


Рисунок 5.21 - Результаты сличения ССQM-K153 по измерению удельной адсорбции азота при $P/P_0=0.200$ (отрезки соответствуют стандартной неопределенности, представленной участниками в протоколах; сплошная горизонтальная линия - это KCRV; пунктирные линии показывают верхнюю и нижнюю границы стандартной неопределенности KCRV, соответственно).

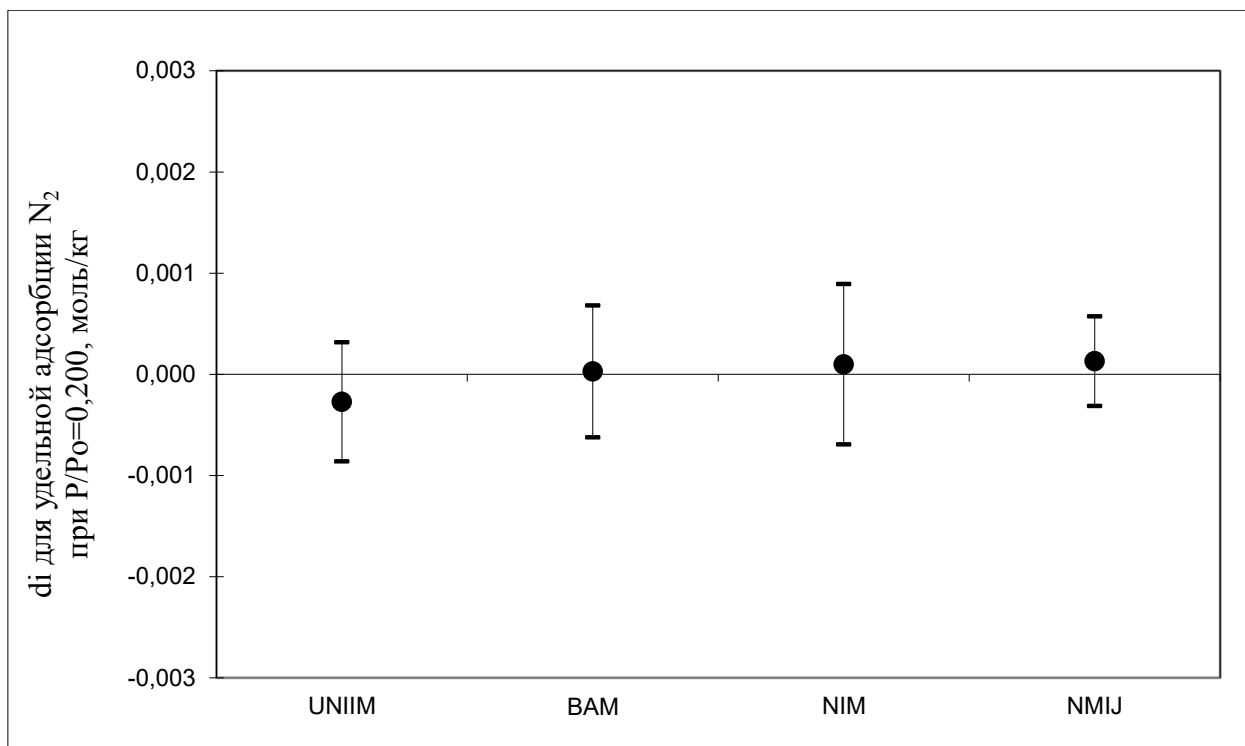


Рисунок 5.22 - Степени эквивалентности d_i и расширенные неопределенности $U(d_i)$ ($k=2$) для удельной адсорбции азота при $P/P_o=0,200$

5.3.10 Результаты по удельной поверхности, полученные из измерения удельной адсорбции N_2 и Kr

Значения удельной поверхности, полученные расчетным способом из результатов измерений удельной адсорбции при использовании в качестве адсорбатов азота и криптона, и соответствующие им неопределенности представлены в таблице 5.27.

Таблица 5.27 – Результаты сличения ССQM-K153 по удельной поверхности

№	Адсорбат	NMI/DIS	Удельная поверхность, m^2/g	Суммарная стандартная неопределенность, u_c , m^2/g	Расширенная неопределенность, $U(k=2)$, m^2/g	d_i , m^2/g	$U(d_i)$, m^2/g	Заключение
1	Kr	UNIIM (Kr)	0,808	0,027	0,054	-0,023	0,051	+
2	Kr	TUBITAK-UME (Kr)	0,815	0,022	0,045	-0,017	0,041	+
3	Kr	BAM (Kr)	0,834	0,010	0,019	0,003	0,006	+
4	Kr	NIM (Kr)	0,838	0,025	0,050	0,007	0,047	+
5	N2	UNIIM (N2)	0,819	0,024	0,048	-0,012	0,044	+
6	N2	NIM (N2)	0,857	0,036	0,072	0,026	0,070	+
7	N2	NMIJ (N2)	0,860	0,055	0,110	0,029	0,109	+
8	N2	BAM (N2)	0,869	0,055	0,110	0,038	0,108	+
		Медиана	0,836	0,014	0,028			
		Среднее	0,837	0,008	0,016			
		Средневзвешенное	0,831	0,005	0,009		RV	
Проверка совместимости результатов						Вывод		
	χ_{obs}^2		$\chi_{0,05,m-1}^2$		m	$\chi_{obs}^2 < \chi_{0,05,m-1}^2$		
	2,97		14,07		7	совместимы		

Поскольку удельная поверхность является расчетной величиной, по рекомендации Рабочей группы по анализу поверхности, для нее вместо KCRV оценивали опорное значение RV. Оценки опорного значения RV, полученные с помощью различных подходов (среднее арифметическое, средневзвешенное, среднее значение), также приведены в таблице 5.27. Графически результаты представлены на рисунках 5.23 и 5.24.

Предложено использовать средневзвешенное значение в качестве опорного значения по следующим причинам:

- Результаты участников совместимы между собой;
- Нет экстремальных значений;
- Значения неопределенности отличаются незначительно.

По данным таблицы 5.27 и рисункам 5.23 и 5.24 видно, что в целом все результаты участников являются согласованными, но неопределенности результатов удельной поверхности меньше, когда в качестве адсорбата используется криптон по сравнению с азотом. Причина в том, что при измерениях с использованием криптона использовалось гораздо более высокое значение давления насыщения, и провести измерения удельной адсорбции можно с более высокой точностью. Другим важным обстоятельством является то, что результаты измерений удельной поверхности для оксида кремния хорошо согласуются при использовании в качестве адсорбатов как азота, так и криптона. Следовательно, для данной матрицы – непористого оксида кремния высокоточными измерениями доказано, что в стандарте ISO 9277 очень хорошо установлены константы для площадей, занимаемые одной молекулой азота и криптона.

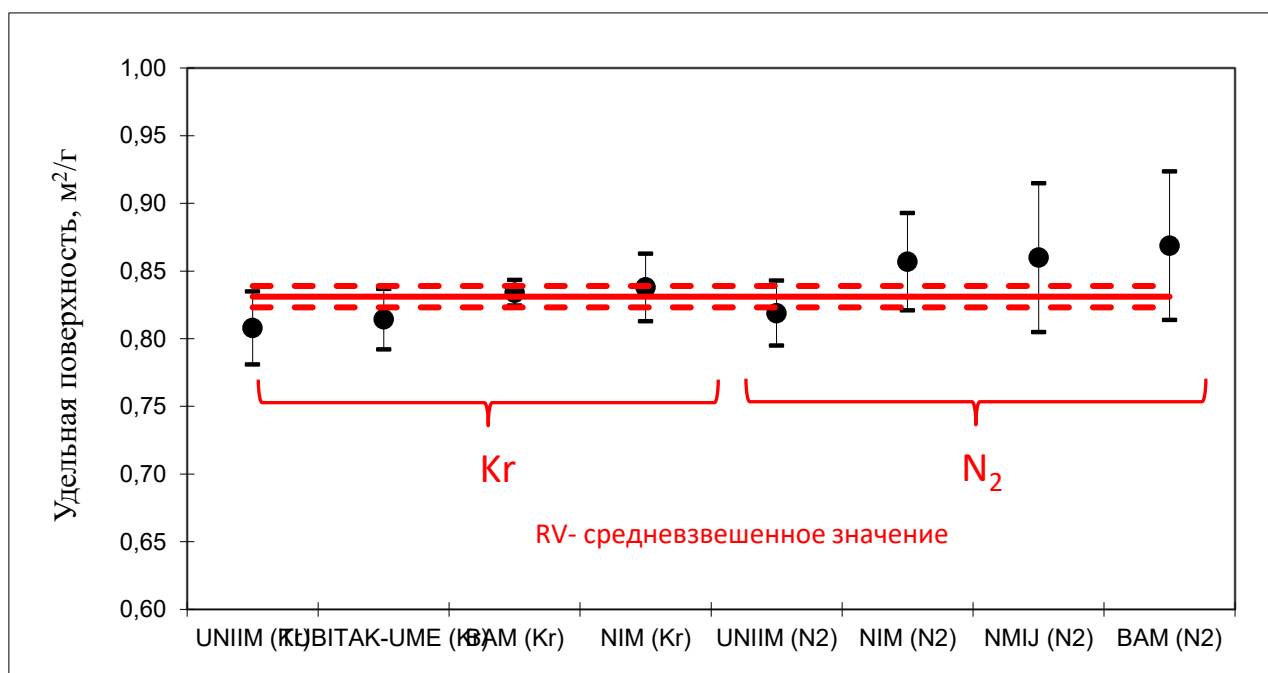


Рисунок 5.23 - Результаты сличения ССQM-K153 по удельной поверхности, полученной расчетным путем из результатов измерений удельной адсорбции криптона и азота (отрезки соответствуют стандартной неопределенности, представленной участниками в протоколах; сплошная горизонтальная линия - это RV; пунктирные линии показывают верхнюю и нижнюю границы стандартной неопределенности RV, соответственно).

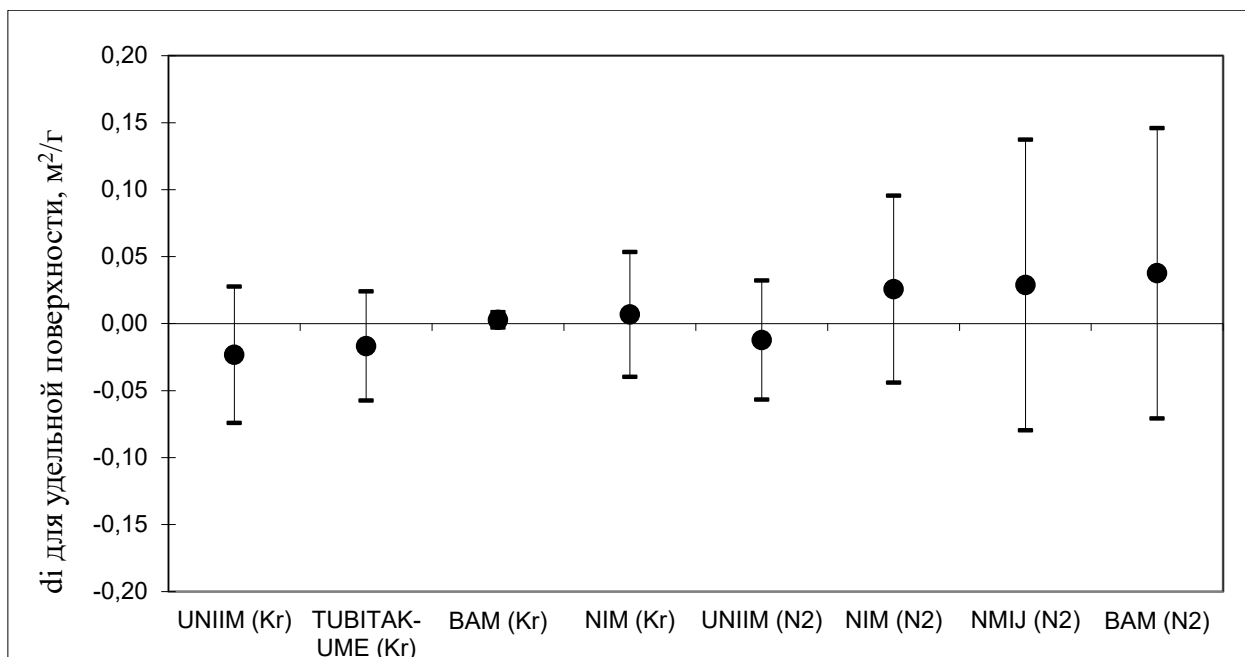


Рисунок 5.24 - Степени эквивалентности d_i и расширенные неопределенности $U(d_i)$ ($k=2$) для удельной поверхности

5.3.11 Выводы по результатам сличения ССQM-K153

Ключевое сличение ССQM К-153 продемонстрировало очень хорошую согласованность между пятью участвующими НМИ по измерению удельной адсорбции непористого оксида кремния с использованием в качестве адсорбатов азота и криптона.

Результаты по удельной поверхности, получаемые расчетным путем из данных удельной адсорбции, представленные участниками, также согласуются в пределах их неопределенностей. Значения неопределенности результатов удельной поверхности меньше, когда в качестве адсорбата используется криптон по сравнению с азотом, из-за значительно более высоких значениях давления насыщения для криптона.

Все участники использовали газоадсорбционный (объемный) метод.

Результат участия УНИИМ положительный по всем перечисленным характеристикам.

Отчет по сличению согласован с участниками и руководителем рабочей группы по анализу поверхности. Ожидается, что до конца 2019 года отчет будет утвержден для поддержки измерительных и калибровочных возможностей (СМС) участников.

ФГУП «УНИИМ» планирует по результатам участия в сличении ССQM-K153 подать 3 строки измерительных и калибровочных возможностей.

5.4 Пилотное сличение в области измерений пористости и газопроницаемости горных пород КОOMET №754/RU/18

5.4.1 Общие сведения о сличении

Решение о проведении пилотных сличений КОOMET №754/RU/18 связано с усовершенствованием Государственного первичного эталона единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и размера пор твердых веществ и материалов ГЭТ 210-2014 (Приказ Росстандарта об утверждении ГЭТ от 29.01.2015 г. № 128) путем введения в действия новых установок, основанных на методах стационарной фильтрации, гелиевой пикнометрии при атмосферных и пластовых условиях.

Анализ литературы и сайта МБМВ показал, что сличения в области измерений открытой пористости и коэффициента газопроницаемости не проводились, среди метрологических институтов найдено, что такими измерениями занимался только NRC - метрологи-

ческий институт Канады. В связи с этим требовалась предварительная пилотная тема, которая была предложена ФГУП «УНИИМ», и рассмотрена и одобрена на заседании ТК 1.8 «Физико-химия» в 2018 г, г. Санкт-Петербург. После обсуждения было выяснено, что НМИ в КООМЕТ не оснащены оборудованием для измерений пористости и газопроницаемости и не имеют опыта проведения данных измерений. В связи с этим в данных пилотных сличениях было решено допустить другие институты и организации, которые имеют опытных специалистов и оборудование.

Участниками сличений стали следующие организации: ФГУП «УНИИМ» (Россия), Лаборатория коллекторских свойств и нефтевытеснения Гомельского отдела обоснования кондиций месторождений нефти и проектирования буровых скважин филиала «МНРЭГБ» Государственного предприятия «НПЦ по геологии» (Республика Беларусь), Филиал ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг» «Когалым НИПИнефть» в г. Тюмени Центр исследования керна и пластовых флюидов (Россия), ООО «Тюменский нефтяной научный центр» (Россия), ООО «ЭкогеосПром» (Россия).

ФГУП «УНИИМ» выступил в качестве лаборатории-пилота для данных пилотных сличений.

5.4.2 Исследование однородности и стабильности образцов

В качестве образцов для проведения сличений были использованы 5 цилиндров с внешним диаметром 30 мм и высотой 30 мм, выполненные из формованного корундового спеченного огнеупора с содержанием оксида алюминия более 90 %.

Объектом сличений являлись следующие величины: открытая пористость, абсолютный коэффициент газопроницаемости и коэффициента газопроницаемости по азоту и гелию при заданных значениях обратного порового давления ($1/P_{\text{mean}}$ 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9).

Исследование однородности не проводилось, т.к. для каждого экземпляра СО устанавливаются значения открытой пористости индивидуально. Источники погрешности/неопределенности, связанные с неоднородностью, отсутствуют.

Исследования стабильности образцов для сличений для показателя «открытая пористость» представлены в таблице 5.28.

Таблица 5.28 - Результаты измерений открытой пористости, в различное время для оценки его стабильности

№	Дата	Открытая пористость, %				
		Образец № 1	Образец № 2	Образец № 3	Образец № 4	Образец № 5
1	08.10.2018	15,798	23,501	30,253	35,904	31,761
2	15.10.2018	15,740	23,476	30,446	36,022	31,875
3	22.10.2018	15,924	23,459	30,315	36,018	31,750
4	05.11.2018	15,744	23,463	30,414	35,965	31,672
5	12.11.2018	15,949	23,483	30,389	35,900	31,761
6	19.11.2018	15,836	23,445	30,276	35,922	31,959
7	03.12.2018	15,792	23,457	30,244	35,926	31,791
8	10.12.2018	15,724	23,500	30,342	35,901	31,874
9	17.12.2018	15,813	23,436	30,387	36,066	31,728
10	07.01.2019	15,821	23,462	30,206	35,891	31,759
11	14.01.2019	15,934	23,449	30,308	36,021	31,673
12	21.01.2019	15,825	23,439	30,233	35,924	31,829
Среднее, X_s		15,825	23,464	30,318	35,955	31,786

№	Дата	Открытая пористость, %				
		Образец № 1	Образец № 2	Образец № 3	Образец № 4	Образец № 5
Стандартное отклонение результатов участников ключевого сличения, S		0,079	0,021	0,077	0,063	0,088
X _s +2S		15,984	23,507	30,472	36,081	31,963
X _s -2S		15,666	23,422	30,164	35,829	31,609
Наклон, b		0,0003	-0,0003	-0,0009	-0,0001	-0,0003
b ₀		15,808	23,481	30,336	35,96	31,8
Стандартная неопределенность наклона, u _{slope}		0,001	0,000	0,001	0,001	0,001
Стандартная неопределенность, обусловленная длительной нестабильностью, u _s		0,09	0,04	0,13	0,06	0,10
Относительная стандартная неопределенность, обусловленная длительной нестабильностью, u _{s0} , %		0,54	0,17	0,44	0,18	0,30
Время проведения измерений в ключевом сличении, t _{max} , дней		120	120	120	120	120

Данные таблицы 5.28 были обработаны методом наименьших квадратов. Стандартная неопределенность, обусловленная длительной нестабильностью, была рассчитана по формуле (5.3).

Поскольку, относительная стандартная неопределенность от нестабильности составляет от 0,17 % до 0,54 %, то образцы для сличений по показателю открытая пористость приняты как стабильные, т.к. целевая неопределенность составляет (0,6 – 1,0) %.

Исследования стабильности образцов для сличений для показателя «абсолютный коэффициент газопроницаемости» представлены в таблице 5.29.

Таблица 5.29 - Результаты измерений открытой пористости, в различное время для оценки его стабильности

№	Месяц исследования	Абсолютный коэффициент газопроницаемости, ·10 ⁻³ мкм ²				
		Образец № 1	Образец № 2	Образец № 3	Образец № 4	Образец № 5
1	1	1,073	29,895	238,4	1074	2134
2	2	1,071	29,942	238,4	1076	2124
3	3	1,075	30,007	238,2	1075	2127
4	4	1,071	29,960	237,9	1076	2125
5	5	1,076	29,992	237,9	1075	2121
6	6	1,073	29,926	238,2	1074	2126
7	7	1,074	29,927	238,2	1072	2127
8	8	1,071	30,028	238,5	1071	2125
9	9	1,072	29,959	237,8	1075	2128
10	10	1,075	29,872	238,1	1074	2130
11	11	1,072	29,880	238,3	1075	2128

№	Месяц исследования	Абсолютный коэффициент газопроницаемости, $\cdot 10^{-3}$ мкм ²				
		Образец № 1	Образец № 2	Образец № 3	Образец № 4	Образец № 5
12	12	1,074	29,929	237,9	1074	2130
Среднее, X_s		1,073	29,943	238,2	1074	2127
Стандартное отклонение результатов участников ключевого сличения, S		0,002	0,051	0,245	1,595	3,386
X_s+2S		1,077	30,045	238,6	1077	2134
X_s-2S		1,070	29,841	237,7	1071	2120
Наклон, b		0,00003	-0,0036	-0,0215	-0,0806	0,155
b_0		1,0729	29,967	238,3	1075	2126
Стандартная неопределенность наклона, u_{slope}		0,0002	0,004	0,040	0,130	0,288
Стандартная неопределенность, обусловленная длительной нестабильностью, u_s , $\cdot 10^{-3}$ мкм ²		0,00	0,07	0,55	1,83	3,93
Относительная стандартная неопределенность, обусловленная длительной нестабильностью, u_{s0} , %		0,17	0,22	0,23	0,17	0,18
Время исследования стабильности, t_{max} , месяцев		12	12	12	12	12

Данные таблицы 5.29 были обработаны методом наименьших квадратов. Стандартная неопределенность, обусловленная длительной нестабильностью, была рассчитана по формуле (5.3).

Поскольку относительная стандартная неопределенность от нестабильности за время проведения исследования, равное одному году, составляет для показателя «абсолютный коэффициент газопроницаемости» от 0,17 % до 0,22 %, то образцы для сличений по показателю абсолютный коэффициент газопроницаемости приняты как стабильные, т.к. целевая неопределенность составляет (6 – 15) %.

5.4.3 Сведения о применяемом участниками сличений оборудовании

Оборудование, использованное участниками сличений, и сведения о применяемых методах сведены в таблицах 5.30 и 5.31.

Таблица 5.30 – Оборудование и методы, используемые для измерения открытой пористости

Предприятие	Применяемое оборудование	Наименование метода
Федеральное государственное унитарное предприятие «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» ФГУП «УНИИМ» (УНИИМ)	- Пикнометр газовый РYCNOMATIC ATC - Весы электронные GX-1000 A&D Company Ltd., I (специальный) класс точности по ГОСТ OIML 76-1, ФИФ № 20325-06;	Метод гелиевой пикнометрии

Предприятие	Применяемое оборудование	Наименование метода
	<ul style="list-style-type: none"> - Микрометр цифровой 293-241-30 Mitutoyo Corporation, ФИФ № 30740-12; - Шкаф сушильный Thermocenter TC40; - Гелий газообразный (сжатый), марка А, по ТУ 0271-001-37924839; - Секундомер механический СОСпр-26-2-010, ФИФ № 11519-11; - Термогигрометр электронный «CENTER» 313, ФИФ № 22129-09; - Мультиметр цифровой Fluke 289, ФИФ № 38207-08. 	
<p>Лаборатория коллекторских свойств и нефтевытеснения Гомельского отдела обоснования кондиций месторождений нефти и проектирования буровых скважин филиала «МНРЭГБ» Государственного предприятия «НПЦ по геологии» (МНРЭГБ)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Автоматическое устройство для поэтапного насыщения по ТКП 17.04-42-2012 (02120); - Весы лабораторные AR 2140 2-го класса точности с погрешностью $\pm 0,0005$ г при взвешивании до 50 г по ГОСТ 24104; - Шкаф сушильный ШС-80 соответствует требованиям ТУ 92-00243346-01-92; - Термометр по ГОСТ 28498; - Керосин технический по ГОСТ 18499 	<p>Метод определения пористости жидкостенасыщением по ТКП 17.04-42-2012 (02120). В качестве рабочей жидкости использовался керосин технический по ГОСТ 18499</p>
<p>Филиал ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг» «Когалым НИПИнефть» в г. Тюмени Центр исследования керна и пластовых флюидов Отдел литолого-физических исследований (Когалым НИПИнефть New)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Анализатор газопроницаемости и пористости ПИК-ПП, ФИФ № 53157-13 	<p>Метод гелиевой пикнометрии</p>
<p>Лаборатория стандартных исследований фильтрационно-емкостных свойств (Когалым НИПИнефть Old)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Анализатор пористости и газопроницаемости горных пород AP-608, ФИФ № 45259-10 	<p>Метод гелиевой пикнометрии</p>
<p>Общество с ограниченной ответственностью «Тюменский нефтяной научный центр» (ТННЦ)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Анализатор газопроницаемости и пористости ПИК-ПП, ФИФ № 53157-13; - Анализатор пористости и газопроницаемости горных пород AP-608, ФИФ № 45259-10 	<p>Метод гелиевой пикнометрии</p>
<p>Общество с ограниченной ответственностью «Экогеос-Пром» (Экогеоспром)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Прибор для измерений открытой пористости «Поромер», ФИФ №62233-15 	<p>Метод гелиевой пикнометрии</p>

Таблица 5.31 – Оборудование и методы, используемые для измерения газопроницаемости

Предприятие	Применяемое оборудование	Наименование метода
Федеральное государственное унитарное предприятие «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» ФГУП «УНИИМ» (УНИИМ)	- Анализатор пористости и газопроницаемости MG2P500, ФИФ № 68446-17; - Микрометр цифровой 293-241-30, диапазон измерений от 25 до 50 мм, пределы допускаемой абсолютной погрешности ± 2 мкм	Метод стационарной фильтрации
Лаборатория коллекторских свойств и нефтевытеснения Гомельского отдела обоснования кондиций месторождений нефти и проектирования буровых скважин филиала «МНРЭГБ» Государственного предприятия «НПЦ по геологии» (МНРЭГБ)	- Модернизированная лабораторная установка УИПК-1М по ТКП 17.04-42-2012 (02120); - Весы лабораторные AR 2140 2-го класса точности с погрешностью $\pm 0,0005$ г при взвешивании до 50 г по ГОСТ 24104; - Секундомер электронный С-01; - Термометр лабораторный ТЛ класс 1; - Барометр анероид класс точности 0,1; - Сжатый азот в баллонах А-150 по ГОСТ 949; - Штангенциркуль с нониусом по ГОСТ 166	Метод стационарной фильтрации при атмосферном давлении на выходе образца по ТКП 17.04-42-2012 (02120).
Филиал ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг» «Когалым НИПИнефть» в г. Тюмени Центр исследования керна и пластовых флюидов Отдел литолого-физических исследований Лаборатория стандартных исследований фильтрационно-емкостных свойств (Когалым НИПИнефть)	- Анализатор газопроницаемости и пористости ПИК-ПП, ФИФ № 53157-13	Метод нестационарной фильтрации
Общество с ограниченной ответственностью «Тюменский нефтяной научный центр» (ТННЦ)	- Анализатор газопроницаемости и пористости ПИК-ПП, ФИФ № 53157-13; - Анализатор пористости и газопроницаемости горных пород AP-608, ФИФ № 45259-10)	Метод нестационарной фильтрации
Общество с ограниченной ответственностью «Экогеос-Пром» (Экогеоспром)	- Прибор для измерения коэффициента газопроницаемости Дарсиметр, ФИФ № 59887-15	Метод стационарной фильтрации

Обработка результатов сличений проведена аналогично алгоритмам, приведенным выше. В качестве «опорного» значения на графиках приведено среднеарифметическое значение всех результатов измерений. Типичные результаты по показателю «открытая пористость» представлены на рисунках 5.25 и в таблице 5.32.

Таблица 5.32 – Открытая пористость. Образец № 1

№	Наименование участника сличений	Открытая пористость, %	Суммарная стандартная неопределенность, u_c , %	Расширенная неопределенность, $U(k=2)$, %	d_i , %	$U(d_i)$, %	Заключение
1	ТННЦ ПИК-ПП(OLD)	15,557	0,467	0,933	-0,213	0,951	+
2	КогалымНИПИнефть ПИК-ПП(OLD) нестационар He	15,628	0,156	0,313	-0,142	0,361	+
3	ТННЦ АР-608(OLD) нестационар He	15,680	0,470	0,941	-0,090	0,958	+
4	ТННЦ АР-608(NEW) нестационар He	15,710	0,471	0,943	-0,060	0,960	+
5	КогалымНИПИнефть ПИК-ПП(NEW) нестационар He	15,757	0,158	0,315	-0,013	0,363	+
6	УНИИМ	15,777	0,104	0,207	0,007	0,274	+
7	МНРЭГБ	16,282	0,155	0,310	0,512	0,358	-
Среднеарифметическое (RV)		15,770	0,090	0,180			
Средневзвешенное		15,831	0,066	0,132			
Медиана		15,710	0,047	0,095			

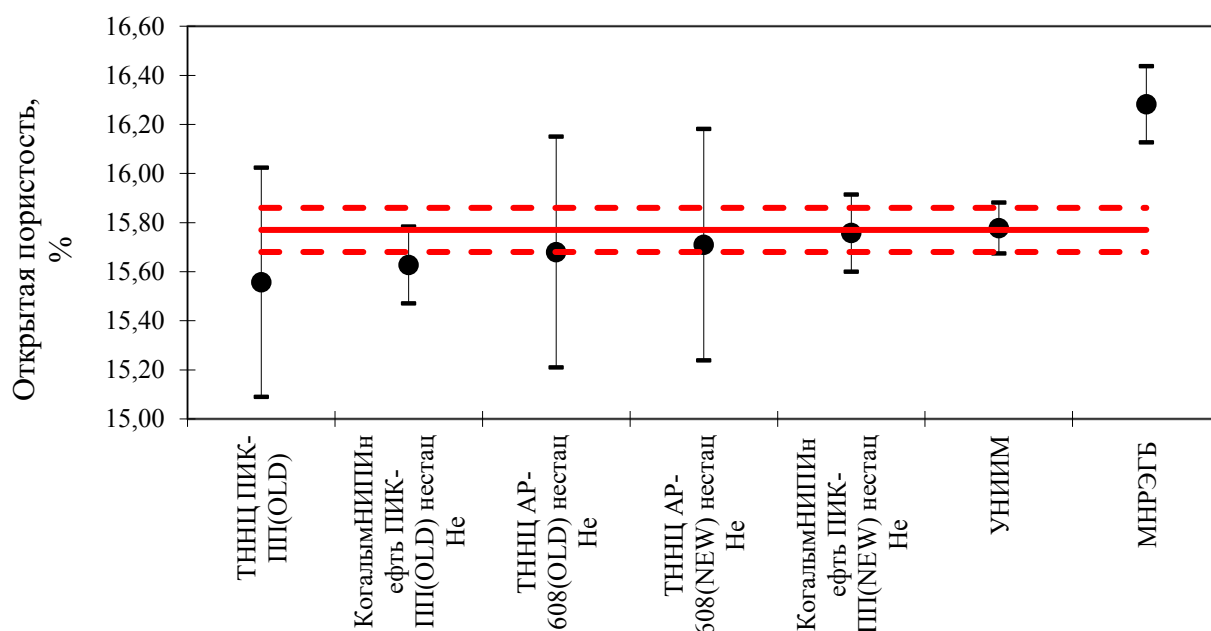


Рисунок 5.25 - Результаты сличений КОOMET № 754/RU/18 по показателю «открытая пористость» для образца № 1. На графике представлена стандартная неопределенность участников. Сплошные и пунктирные горизонтальные линии представляют собой среднеарифметическое, верхний и нижний пределы стандартной неопределенности опорного значения, соответственно

В таблице 5.33 приведены результаты измерений участников для абсолютного коэффициента газопроницаемости для образца № 1 в качестве примера. Результаты сличений в графическом виде по показателю «абсолютный коэффициент газопроницаемости» приведены на рисунках 5.26 - 5.30 для образцов № 1 - № 5.

Таблица 5.33 – Абсолютный коэффициент газопроницаемости. Образец № 1

№	Наименование участника сличений	Значение абсолютного коэффициента газопроницаемости Кабс, $\cdot 10^{-3}$ мкм ²	Суммарная стандартная неопределенность, $u_c, \cdot 10^{-3}$ мкм ²	Расширенная неопределенность, $U(k=2), \cdot 10^{-3}$ мкм ²	di, %	U(di), %	Заклю-чение
1	ЭкогеосПром N2	0,98	0,03	0,06	-0,09	0,08	-
2	ЭкогеосПром постоянное сопротивление N2	1,01	0,03	0,06	-0,06	0,08	+
3	УНИИМ N2	1,05	0,02	0,04	-0,02	0,06	+
4	ЭкогеосПром постоянное сопротивление He	1,06	0,03	0,06	-0,01	0,08	+
5	ЭкогеосПром He	1,07	0,03	0,06	-0,01	0,08	+
6	УНИИМ He	1,07	0,02	0,04	0,00	0,06	+
7	ТННЦ DGP-300 N2	1,13	0,03	0,07	0,05	0,08	+
8	ТННЦ Sanchez N2	1,21	0,04	0,07	0,14	0,09	-
9	ТННЦ AP-608(NEW) нестац He	1,34	0,04	0,08	0,27	0,09	-
10	ТННЦ AP-608(OLD) нестац He	1,39	0,04	0,08	0,32	0,10	-
11	ТННЦ ПИК-ПП(OLD) нестац He	1,39	0,04	0,08	0,32	0,10	-
12	МНРЭГБ N2	1,55	0,55	1,10	0,48	1,10	+
13	КогалымНИПИнефть ПИК-ПП(OLD) нестац He	1,65	0,03	0,07	0,58	0,08	-
14	КогалымНИПИнефть ПИК-ПП(NEW) нестац He	1,72	0,03	0,07	0,64	0,08	-
15	МНРЭГБ He	1,75	0,53	1,06	0,68	1,06	+
Среднеарифметическое (n=8), стационарный метод, RV*		1,073	0,025	0,049			
Среднеарифметическое (n=5), нестационарный метод		1,498	0,076	0,153			
δ (относительное расхождение при использовании разных методов), %		39,6					
Средневзвешенное (n=8), стационарный метод		1,064	0,009	0,019			
Медиана (n=8), стационарный метод		1,063	0,020	0,040			
Кабс (N2), $\cdot 10^{-3}$ мкм² стационарный		1,08	Кабс (He), $\cdot 10^{-3}$ мкм² стационарный		1,07		

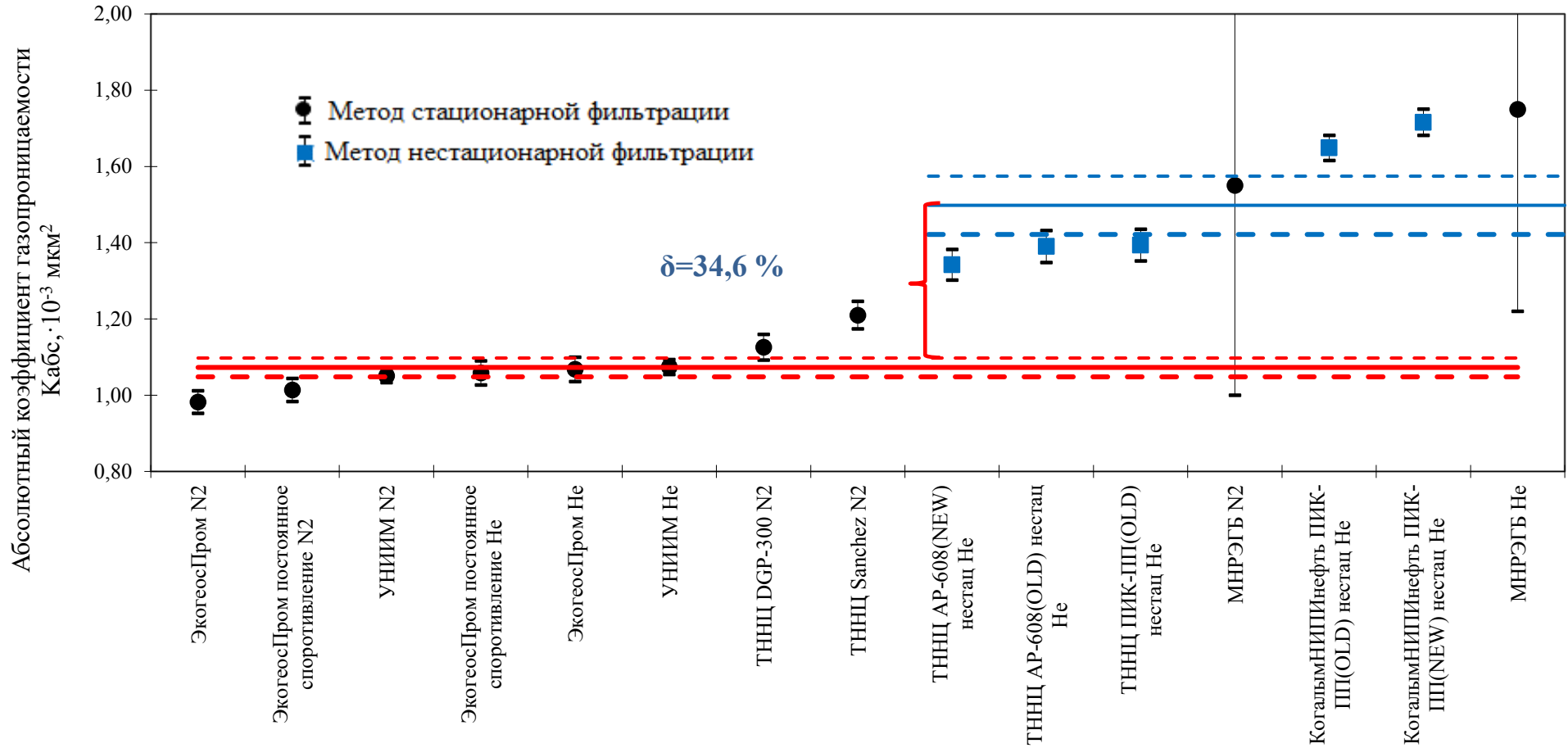


Рисунок 5.26 - Результаты сравнений по показателю «абсолютный коэффициент газопроницаемости» для **образца № 1**. На графике представлена стандартная неопределенность участников. Сплошные и пунктирные **красные** горизонтальные линии представляют собой среднеарифметическое (по результатам метода стационарной фильтрации), верхний и нижний пределы стандартной неопределенности опорного значения соответственно. Сплошные и пунктирные **голубые** линии представляют собой среднеарифметическое (по результатам метода нестационарной фильтрации), верхний и нижний пределы стандартной неопределенности среднего, соответственно

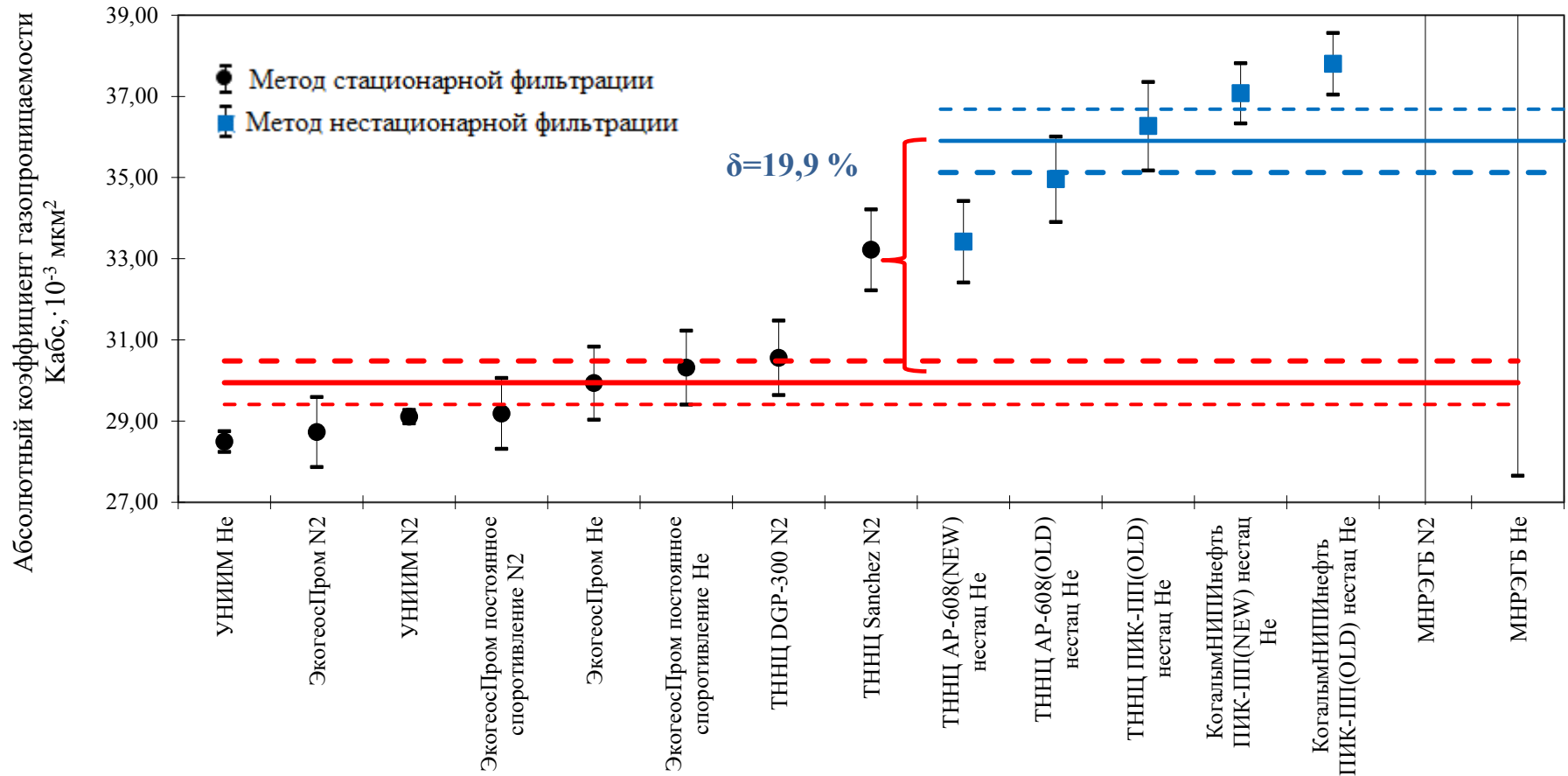


Рисунок 5.27 - Результаты сравнений по показателю «абсолютный коэффициент газопроницаемости» для **образца № 2**. На графике представлена стандартная неопределенность участников. Сплошные и пунктирные **красные** горизонтальные линии представляют собой среднеарифметическое (по результатам метода стационарной фильтрации), верхний и нижний пределы стандартной неопределенности опорного значения соответственно. Сплошные и пунктирные **голубые** линии представляют собой среднеарифметическое (по результатам метода нестационарной фильтрации), верхний и нижний пределы стандартной неопределенности среднего, соответственно

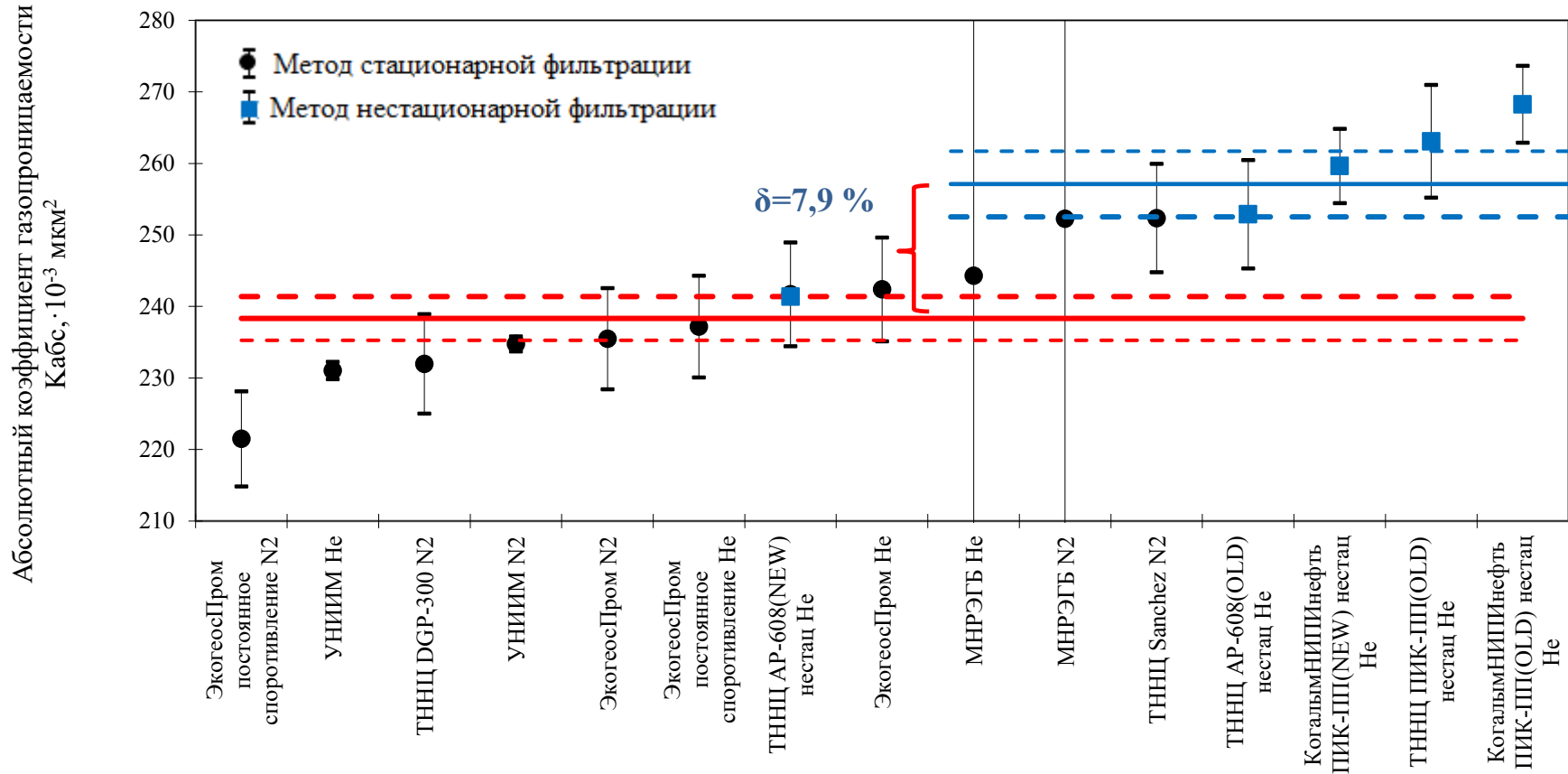


Рисунок 5.28 - Результаты сличений по показателю «абсолютный коэффициент газопроницаемости» для **образца № 3**. На графике представлена стандартная неопределенность участников. Сплошные и пунктирные **красные** горизонтальные линии представляют собой среднеарифметическое (по результатам метода стационарной фильтрации), верхний и нижний пределы стандартной неопределенности опорного значения соответственно. Сплошные и пунктирные **голубые** линии представляют собой среднеарифметическое (по результатам метода нестационарной фильтрации), верхний и нижний пределы стандартной неопределенности среднего, соответственно

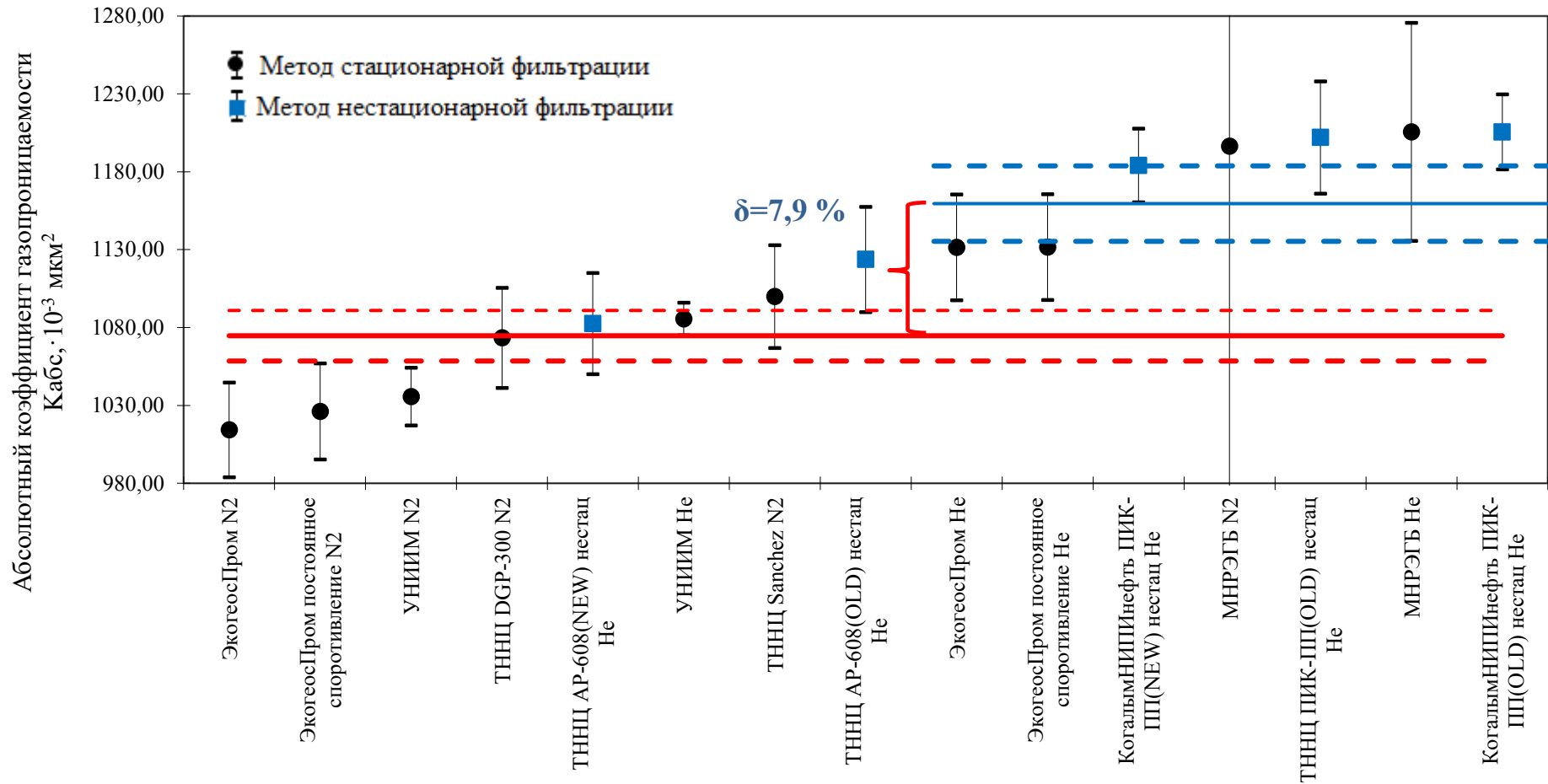


Рисунок 5.29 - Результаты сличений по показателю «абсолютный коэффициент газопроницаемости» для **образца № 4**. На графике представлена стандартная неопределенность участников. Сплошные и пунктирные **красные** горизонтальные линии представляют собой среднеарифметическое (по результатам метода стационарной фильтрации), верхний и нижний пределы стандартной неопределенности опорного значения соответственно. Сплошные и пунктирные **голубые** линии представляют собой среднеарифметическое (по результатам метода нестационарной фильтрации), верхний и нижний пределы стандартной неопределенности среднего, соответственно

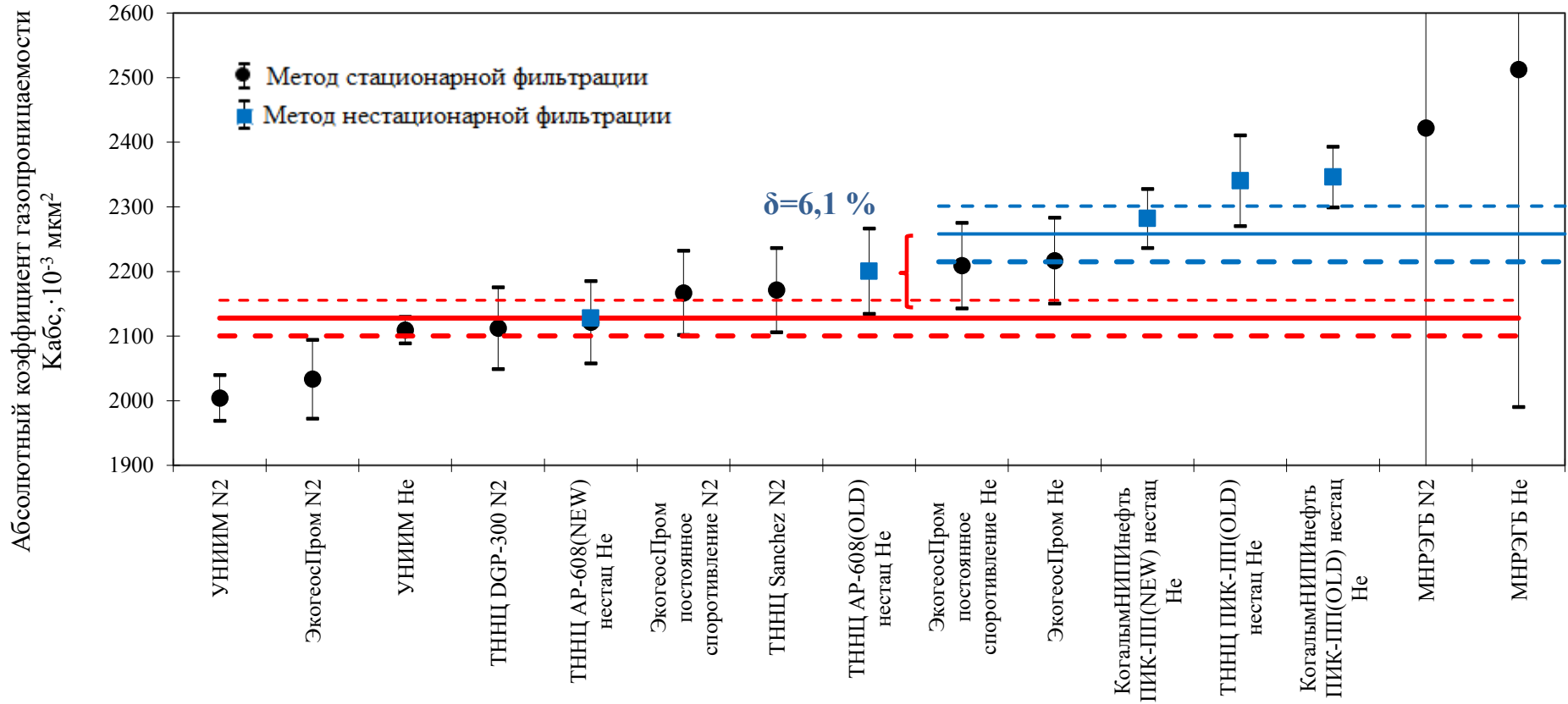


Рисунок 5.30 - Результаты сличений по показателю «абсолютный коэффициент газопроницаемости» для **образца № 5**. На графике представлена стандартная неопределенность участников. Сплошные и пунктирные **красные** горизонтальные линии представляют собой среднеарифметическое (по результатам метода стационарной фильтрации), верхний и нижний пределы стандартной неопределенности опорного значения соответственно. Сплошные и пунктирные **голубые** линии представляют собой среднеарифметическое (по результатам метода нестационарной фильтрации), верхний и нижний пределы стандартной неопределенности среднего, соответственно

Как видно из рисунков 5.26 - 5.30, при измерении значений абсолютного коэффициента газопроницаемости участниками сличений использованы методы стационарной и нестационарной фильтрации с применением азота и гелия в качестве фильтрующегося газа.

Для всех образцов в качестве опорного значения использованы среднеарифметические значения, полученные методом стационарной фильтрации. Все заключения сделаны относительно этих значений. Среднеарифметические значения, полученные методами стационарной и нестационарной фильтрации, представлены на графиках 5.26 - 5.30 для оценки расхождения, полученного между методами. Для результатов стационарной фильтрации устойчивые оценки опорных значений наблюдаются вне зависимости от способа расчет 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.

На рисунках 5.26 - 5.30 показано относительное расхождение результатов измерений абсолютного коэффициента газопроницаемости, полученное разными методами. При этом можно отметить, что относительное расхождение уменьшается с увеличением значения абсолютного коэффициента пропускания, что показано на рисунке 5.31 и таблице 5.34. Если принять, что достигаемая точность на практике составляет (6-8) %, то видно, что это обеспечивается при 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 коэффициенте газопроницаемости менее $200 \cdot 10^{-3} \text{ мкм}^2$. Одной из возможных причин может быть некорректная калибровка одной из камер при реализации метода нестационарной фильтрации. В связи с этим предполагается в дальнейшем при повторении такого рода сличений предоставить участникам, которые используют метод нестационарной фильтрации, помимо образцов для сличений дополнительных ГСО с сертифицированными значениями коэффициента газопроницаемости в диапазоне менее $200 \cdot 10^{-3} \text{ мкм}^2$ для проведения предварительной калибровки.

Таблица 5.34 – Относительное расхождение в значении $K_{абс}$, полученное разными методами

Номер образца	Значение абсолютного коэффициента газопроницаемости $K_{абс}, \cdot 10^{-3} \text{ мкм}^2$	Относительное расхождение в значении $K_{абс}$, полученное разными методами, $K_{нест-Кст}, \delta, \%$
Образец № 1	1,07	39,6
Образец № 2	29,9	19,9
Образец № 3	238,3	7,9
Образец № 4	1075	7,9
Образец № 5	2128	6,1

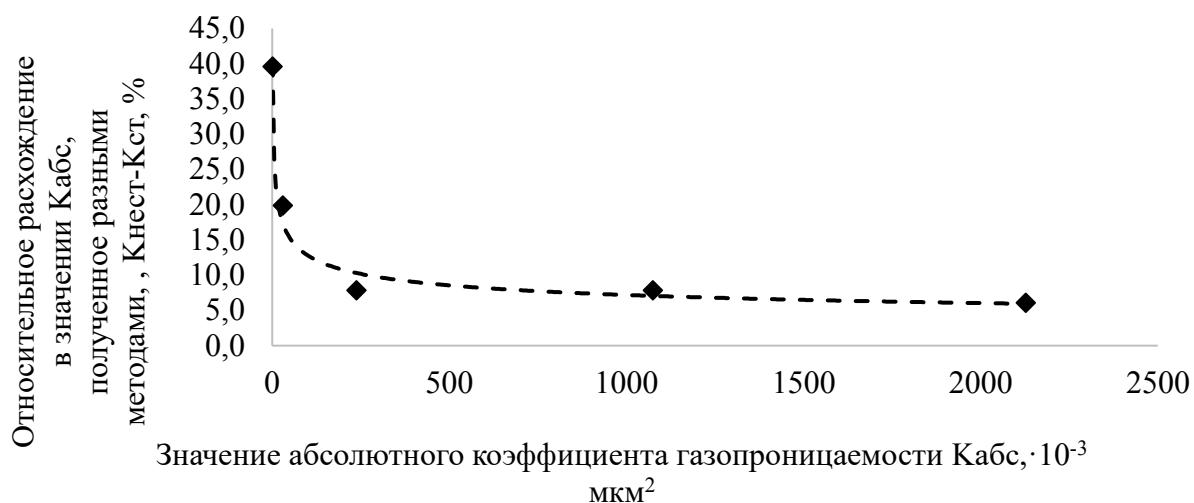


Рисунок 5.31 - Зависимость относительного расхождения в значении Кабс, полученного разными методами, от значения Кабс

Дополнительно рассчитаны значения абсолютного коэффициента газопроницаемости, получаемые по гелию и азоту. Расхождения между полученными значениями приведены в таблице 5.35.

Таблица 5.35 – Значения абсолютного коэффициента газопроницаемости Кабс (N₂) и Кабс (He)

Номер образца	Значение абсолютного коэффициента газопроницаемости Кабс, · 10 ⁻³ мкм ²	Относительное расхождение в значении Кабс (N ₂) и Кабс (He), %
Образец № 1	1	0.91
Образец № 2	30	1.92
Образец № 3	238	-0.28
Образец № 4	1075	-6.32
Образец № 5	2128	-3.85

Таблица 5.35 показывает, 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 Кабс (N₂) и Кабс (He) можно считать незначимым. Также полученные результаты позволяют отметить, что для коэффициента газопроницаемости в диапазоне до 200·10⁻³ мкм² Кабс (N₂) > Кабс (He) и при коэффициенте газопроницаемости в диапазоне свыше 200·10⁻³ мкм² Кабс (N₂) < Кабс (He).

В целом получена хорошую согласованность большинства результатов измерений участников сличений по показателю «открытая пористость», по показателю «абсолютный коэффициент газопроницаемости» при использовании метода стационарной фильтрации. Выбранные эталоны сравнения в виде 5 цилиндров со внешним диаметром 30 мм и высотой 30 мм, выполненные из формованного корундового спеченного огнеупора с содержанием Al₂O₃ более 90 % показали свою пригодность для проведения сличений, т.к. оставались стабильными в процессе проведения сличений. Опорные значения, установленные по результатам сличений, хорошо согласуются с результатами действительных значений открытой пористости и абсолютного коэффициента газопроницаемости, которые были установлены ФГУП «УНИИМ» для данных эталонов сравнения. Таким образом, данные сличений подтверждают измерительные возможности ГЭТ 210 в части открытой пористости и коэффициента газопроницаемости.

5.5 Пилотное сличение в области измерений пористости (удельный объем пор, преобладающий диаметр пор, медиана диаметров пор) с использованием метода ртутной порометрии КОOMET №755/RU/18

5.5.1 Общие сведения о сличении

Решение о проведении пилотных сличений КОOMET №755/RU/18 связано с усовершенствованием ГЭТ 210-2014 путем введения в действия новой установки, основанной на методе ртутной порометрии. Участниками сличений стали следующие организации: ФГУП «УНИИМ» (Россия), Федеральный институт материаловедения и испытаний BAM (Германия). ФГУП «УНИИМ» выступил в качестве лаборатории-пилота для данных пилотных сличений.

В качестве образцов для проведения сличений были использованы нанопористый оксида алюминия (~ 12 нм) и керамические мембраны (~ 8000 нм и ~60000 нм) на основе оксида алюминия.

Объектом сличений являлись следующие величины: удельный объем пор, преобладающий диаметр пор, медиана диаметров пор.

5.5.2 Сведения о применяемом участниками оборудовании

Оба участника сличений использовали метод ртутной порометрии. Некоторые детали измерения представлены в таблицах 5.36 и 5.37.

Таблица 5.36 – Параметры пробоподготовки

Образец для проведения сличений	НМИ	Приблизительная масса навески, г	Пробоподготовка	Поправка на вытесняющую силу воздуха
Нанопористый Al ₂ O ₃	УНИИМ	0,4 – 1,0	Нагрев образца до 150 °С в течение 2 часов	нет
	BAM	0,4 – 1,2	Нагрев образца до 150 °С в вакуумной печи в течение 2 часов.	по
Мембраны	УНИИМ	0,4 – 1,5	Нагрев проб для дегазации в вакууме 1,3 Па со скоростью нагрева 10 °С/мин до 105 °С, затем выдерживание при 105 °С в течение 3 часов. Затем охлаждение проб до комнатной температуры.	да
	BAM	1,0 – 2,0	Нагрев образца до 105 °С в вакуумной печи в течение 6 часов.	нет

Таблица 5.37 – Параметры измерений методом ртутной порометрии

НМИ	Оборудование	Прослеживаемость
BAM	Ртутный порозиметр AutoPore V (Micromeritics, США)	ERM-FD-121, CRM BAM-P125 и CRM BAM-P128 стандартные образцы
УНИИМ	Ртутный порозиметр Pascal 140/440 EVO (Thermo Fisher Scientific S.p.A., Италия)	Электронный калибратор давления LR-Cal LPC 200 с первичными преобразователями: - LPC-2-6 с диапазоном измерений давления от 0 до 0,6 МПа, с относительной целевой расширенной неопределенностью по отношению к проверяемой точке 0,025 %, k = 2;

НМИ	Оборудование	Прослеживаемость
		<p>- LPC-2-4000 с диапазоном измерений давления от 0 до 400 МПа, с относительной целевой расширенной неопределенностью по отношению к проверяемой точке 0,1 %, $k = 2$;</p> <p>Весы лабораторные XP Analytical XP205 с наименьшим пределом взвешивания 0,001 г, наибольшим пределом взвешивания 220 г, с пределами абсолютной погрешности в диапазонах:</p> <p>- от 0,001 до 50 г $\Delta = \pm 0.00015$ г;</p> <p>- св. 50 до 200 г $\Delta = \pm 0.00020$ г;</p> <p>- св. 200 до 220 г $\Delta = \pm 0.00025$ г.</p>

Участники сличений показали хорошую согласованность результатов измерений пористости (удельный объем пор, преобладающий диаметр пор, медиана диаметров пор). Результаты сличений в качестве примера приведены для размера пор мембраны №1, №2 и нанопористого оксида алюминия, а также для удельного объема пор для нанопористого оксида алюминия в таблицах 5.38 - 5.41 и на рисунках 5.32 - 5.35.

Таблица 5.38 – Удельный объем пор нанопористого оксида алюминия

НМИ	Удельный объем пор, мм ³ /г	Суммарная стандартная неопределенность, u_c , мм ³ /г	Расширенная неопределенность, $U(k=2)$, мм ³ /г	d_i , мм ³ /г	$U(d_i)$, мм ³ /г	E	Заключение
UNIIM	624.2	8.1	16.2	1,1	36,0	0,03	Результаты взаимно согласованы
ВAM	625.3	16.1	32.1				

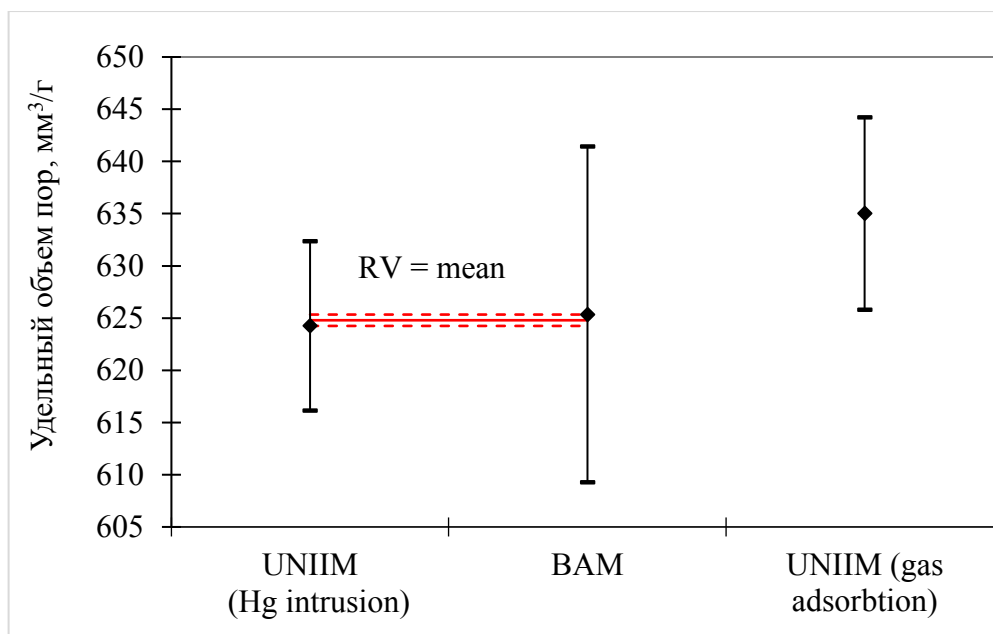


Рисунок 5.32 - Результаты сличений по показателю «удельный объем пор» для мембраны №1. На графике представлена стандартная неопределенность участников. Сплошные и пунктирные горизонтальные линии представляют собой среднеарифметическое, верхний и нижний пределы стандартной неопределенности опорного значения соответственно

Таблица 5.39 – Средний диаметр пор нанопористого оксида алюминия

НМИ	Медиана диаметров пор, нм	Суммарная стандартная неопределенность, u_c , нм	Расширенная неопределенность, $U(k=2)$, нм	d_i , нм	$U(d_i)$, нм	E	Заключение
UNIIM	12,80	0,27	0,54	0,09	1,16	0,08	Результаты взаимно согласованы
ВАМ	12,71	0,51	1,02				

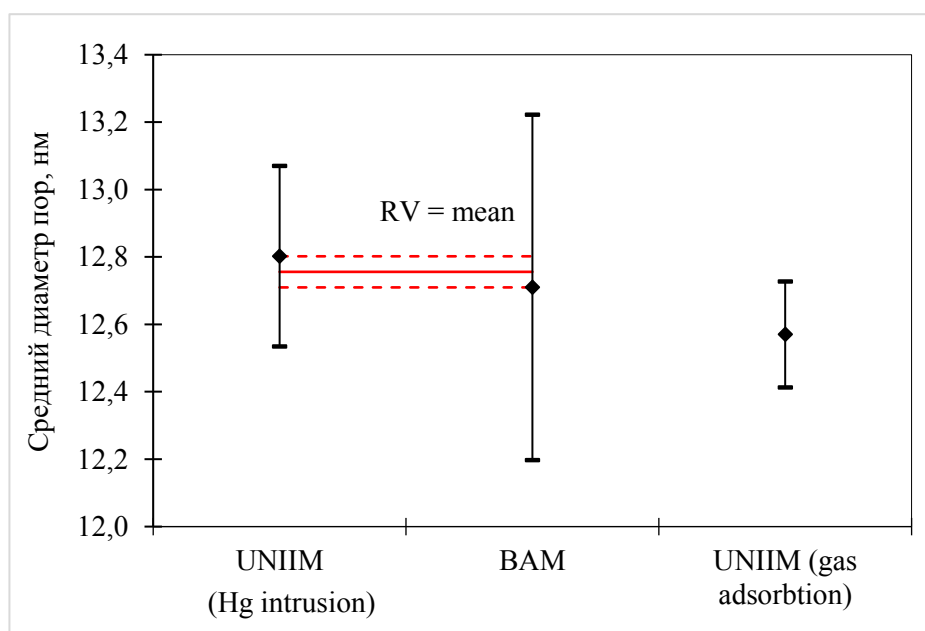


Рисунок 5.33 - Результаты сличений по показателю «средний диаметр пор» для **нанопористого оксида алюминия**. На графике представлена стандартная неопределенность участников. Сплошные и пунктирные горизонтальные линии представляют собой среднеарифметическое, верхний и нижний пределы стандартной неопределенности опорного значения соответственно

Таблица 5.40 – Медиана диаметров пор. Мембрана №1

НМИ	Медиана диаметров пор, нм	Суммарная стандартная неопределенность, u_c , нм	Расширенная неопределенность, $U(k=2)$, нм	d_i , нм	$U(d_i)$, нм	E	Заключение
UNIIM	8315,4	136,5	273,1	219,8	534,9	0,4	Результаты взаимно согласованы
ВАМ	8095,7	230,0	460,0				

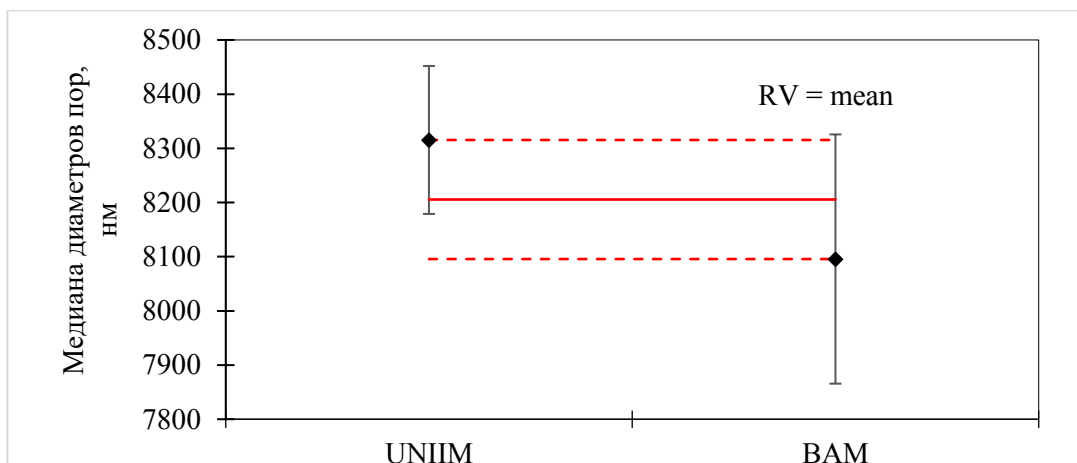


Рисунок 5.34 - Результаты сличений по показателю «медиана диаметров пор» для мембраны №1. На графике представлена стандартная неопределенность участников. Сплошные и пунктирные горизонтальные линии представляют собой среднеарифметическое, верхний и нижний пределы стандартной неопределенности опорного значения соответственно

Таблица 5.41 – Медиана диаметров пор. Мембрана №2

НМИ	Медиана диаметров пор, нм	Суммарная стандартная неопределенность, u_c , нм	Расширенная неопределенность, $U(k=2)$, нм	d_i , нм	$U(d_i)$, нм	E	Заключение
UNIM	54860	823	1646	827	1786	0,5	Результаты взаимно согласованы
BAM	54034	347	694				

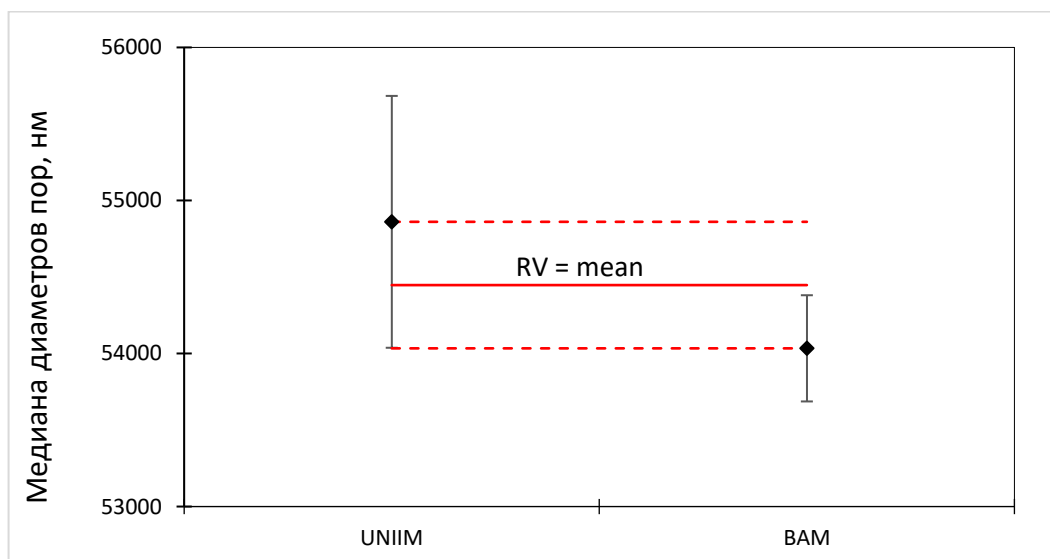


Рисунок 5.35 - Результаты сличений по показателю «медиана диаметров пор» для мембраны №2. На графике представлена стандартная неопределенность участников. Сплошные и пунктирные горизонтальные линии представляют собой среднеарифметическое, верхний и нижний пределы стандартной неопределенности опорного значения соответственно

В целом показана хорошая согласованность большинства результатов измерений участников сличений для размера пор в диапазоне от 10 до 60000 нм и удельного объема пор в диапазоне от 200 до 700 мм³/г, в которых находятся аттестованные значения выпускаемые стандартные образцы утвержденных типов на основе данных матриц с помощью

эталонной установки, реализующей метод ртутной порометрии. Опорные значения для удельного объема пор и среднего диаметра пор методом ртутной порометрии для нанопористого оксида алюминия, полученные в данных пилотных сличениях КООМЕТ 755/RU/18, хорошо согласуются с результатами эталонной установки, на основе газоадсорбционного метода анализа и результатами, полученными в ключевых сличениях ССQM К-136, т.к. использовался один и тот же исходный материал нанопористого оксида алюминия. Хорошее согласие между результатами измерений, полученные различными по природе методами, косвенно подтверждает, что для данной матрицы действительно характерна цилиндрическая модель пор, которая заложена в модели для вычисления их размера.

5.6 Сводная информация об участии ГЭТ 210 в сличениях и строках СМС

В таблице 5.42 приведена сводная информация о результатах участия ГЭТ 210 в сличениях разного уровня: межлабораторных сличительных испытаниях (МСИ), проводимых Институтом исследований материалов (ВАМ), Германия, с целью аттестации по характеристикам пористости стандартного образца нанопористого оксида титана; пилотных сличениях КООМЕТ; международных ключевых сличениях под эгидой МБМВ, позволивших установить степень эквивалентности ГЭТ 210 национальным эталонам других стран.

Результаты МСИ, организованного ВАМ, представлены в отчете об аттестации стандартного образца нанопористого оксида титана CRM ВАМ-P106 [263].

Порядок организации пилотных сличений КООМЕТ, а также обработки их результатов аналогичен проведению ключевых сличений, описанных в 5.2 и 5.3, с тем отличием, что в пилотных сличениях устанавливается опорное значение (“reference value” – RV) вместо опорного значения ключевого сличения (“key comparison reference value” – KCRV).

Графически результаты участия ГЭТ 210 в сличениях представлены на рисунке 5.36 в виде отношения степени эквивалентности ГЭТ 210, d_i , к ее неопределенности, $U(d_i)$, которое должно находиться в интервале ± 1 для того, чтобы участие в сличении по данной измеряемой величине для данного объекта измерений с применением данного адсорбата можно было считать успешным (аналог статистического критерия E_n по ГОСТ Р 50779.60-2017 [264]). Построение такого сводного графика является требованием Консультативного Комитета по количеству вещества – Метрология в химии и биологии (ССQM).

Из данных таблицы 5.42 и рисунка 5.36 следует, что с 2012 года ГЭТ 210 принял участие в 6 международных сличениях, в том числе в 2 ключевых, общее число результатов измерений – 55, из них успешных (то есть эквивалентных опорному значению сличения) – 51, что составляет 93 %. Представленные результаты сличений охватывают непористые, мезопористые (нанопористые), макропористые вещества, а также 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 с ВАМ и ключевом сличении в базе данных МБМВ по состоянию на конец 2019 года размещено 16 строк калибровочных и измерительных возможностей (приведены в таблице 5.43).

Таблица 5.42 – Сводная информация о результатах участия ГЭТ 210 в сличениях разного уровня (приведена в хронологическом порядке)

Тема сличений	Год	Метод	Матрица	Адсорбат/газ/вещество	Величина	Результат измерений, x_i	$U(x_i)$ (k=2)	$U_0(x_i)$ (k=2), %	x_{ref}	$U(x_{ref})$	d_i	$U(d_i)$	$d_i/U(d_i)$	Заключение
Участие в раунде проверки квалификации, проводимой ВАМ с целью межлабораторной аттестации стандартного образца CRM ВАМ Р106 нанопористого диоксида титана TiO ₂	2012	ГА	TiO ₂	N ₂	удельная поверхность, м ² /г	96,2	2,9	3,0	96,6	3,4	-0,4	4,44	-0,08	+
		ГА	TiO ₂	N ₂	удельный объем пор, см ³ /г	0,2402	0,0029	1,2	0,2341	0,0048	0,0061	0,0056	1,09	-
		ГА	TiO ₂	N ₂	средний диаметр пор, нм	9,98	0,11	1,1	9,69	0,32	0,29	0,34	0,86	+
		ГА	TiO ₂	N ₂	преобл. диаметр пор по кривой десорбции методом ВЈН, нм	7,78	0,17	2,2	8,20	2,00	-0,42	2,01	-0,21	+
		ГА	TiO ₂	N ₂	преобл. диаметр пор по кривой адсорбции методом ВЈН, нм	10,7	0,2	1,9	11,5	1,8	-0,8	1,8	-0,42	+

Тема сличений	Год	Метод	Матрица	Адсорбат/газ/вещество	Величина	Результат измерений, x_i	$U(x_i)$ (k=2)	$U_0(x_i)$ (k=2), %	x_{ref}	$U(x_{ref})$	d_i	$U(d_i)$	$d_i/U(d_i)$	Заключение
КООМЕТ 613/RU/13 Пилотные сличения 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 ₂ O ₃)	2013-2014	ГА	Al ₂ O ₃	N ₂	удельная адсорбция азота при P/P0=0,10, моль/кг	2,215	0,019	0,9	2,216	0,016	-0,001	0,025	-0,04	+
		ГА	Al ₂ O ₃	N ₂	удельная адсорбция азота при P/P0=0,20, моль/кг	2,618	0,023	0,9	2,616	0,02	0,002	0,030	0,07	+
		ГА	Al ₂ O ₃	N ₂	удельная адсорбция азота при P/P0=0,30, моль/кг	3,010	0,029	1,0	3,004	0,024	0,006	0,038	0,16	+
		ГА	Al ₂ O ₃	N ₂	удельная адсорбция азота при P/P0=0,99, моль/кг	18,78	0,14	0,7	18,85	0,12	-0,07	0,18	-0,38	+
		ГА	Al ₂ O ₃	N ₂	удельная поверхность, м ² /г	211,0	3,8	1,8	210,5	2,4	0,5	4,5	0,11	+
		ГА	Al ₂ O ₃	N ₂	удельный объем пор, см ³ /г	0,6504	0,0420	6,5	0,6542	0,0038	-0,0038	0,0422	-0,09	+

Тема сличений	Год	Метод	Матрица	Адсорбат/газ/вещество	Величина	Результат измерений, x_i	$U(x_i)$ (k=2)	$U_0(x_i)$ (k=2), %	x_{ref}	$U(x_{ref})$	d_i	$U(d_i)$	$d_i/U(d_i)$	Заключение
		ГА	Al ₂ O ₃	N ₂	средний диаметр пор, нм	12,33	0,08	0,6	12,36	0,08	-0,03	0,11	-0,24	+
КООМЕТ 613/RU/13 Пилотные сличения 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 ₂ O ₃)	2013-2014	ГА	SiO ₂	N ₂	удельная адсорбция азота при P/P0=0,10, моль/кг	5,407	0,093	1,7	5,372	0,058	0,035	0,110	0,32	+
		ГА	SiO ₂	N ₂	удельная адсорбция азота при P/P0=0,20, моль/кг	6,53	0,11	1,7	6,44	0,06	0,09	0,13	0,70	+
		ГА	SiO ₂	N ₂	удельная адсорбция азота при P/P0=0,99, моль/кг	25,18	0,68	2,7	25,74	0,36	-0,56	0,77	-0,73	+
		ГА	SiO ₂	N ₂	удельная поверхность, м ² /г	525	12	2,3	522,1	5,7	3	14	0,24	+
		ГА	SiO ₂	N ₂	удельный объем пор, см ³ /г	0,873	0,023	2,6	0,886	0,012	-0,013	0,026	-0,50	+

Тема сличений	Год	Метод	Матрица	Адсорбат/газ/вещество	Величина	Результат измерений, x_i	$U(x_i)$ (k=2)	$U_0(x_i)$ (k=2), %	x_{ref}	$U(x_{ref})$	d_i	$U(d_i)$	$d_i/U(d_i)$	Заключение
		ГА	SiO ₂	N ₂	средний диаметр пор, нм	6,64	0,15	2,3	6,77	0,10	-0,13	0,18	-0,69	+
ССQM-K136 Измерения характеристик пористости (удельной адсорбции, удельной поверхности, удельного объема пор, диаметра пор нанопористого оксида алюминия Al ₂ O ₃)	2015 - 2016	ГА	Al ₂ O ₃	N ₂	удельная адсорбция азота при P/P0=0,10, моль/кг	2,195	0,015	0,7	2,195	0,013	0	0,020	0,00	+
		ГА	Al ₂ O ₃	N ₂	удельная адсорбция азота при P/P0=0,30, моль/кг	2,955	0,019	0,6	2,955	0,018	0	0,026	0,00	+
		ГА	Al ₂ O ₃	N ₂	удельная адсорбция азота при P/P0=0,99, моль/кг	18,59	0,20	1,1	18,90	0,30	-0,31	0,36	-0,86	+
		ГА	Al ₂ O ₃	N ₂	удельная поверхность, м ² /г	205,90	0,94	0,5	206,00	0,66	-0,10	1,15	-0,09	+
		ГА	Al ₂ O ₃	N ₂	удельный объем пор, см ³ /г	0,6450	0,0072	1,1	0,657	0,010	-0,012	0,012	-0,97	+

Тема сличений	Год	Метод	Матрица	Адсорбат/газ/вещество	Величина	Результат измерений, x_i	$U(x_i)$ (k=2)	$U_0(x_i)$ (k=2), %	x_{ref}	$U(x_{ref})$	d_i	$U(d_i)$	$d_i/U(d_i)$	Заключение
		ГА	Al ₂ O ₃	N ₂	средний диаметр пор, нм	12,53	0,14	1,1	12,70	0,17	-0,17	0,22	-0,77	+
ССQM-K153 Измерение удельной адсорбции А [mol/kg] азота и криптона на непористом диоксиде кремния при температуре жидкого азота (для обеспечения прослеживаемого определения удельной поверхности в соответствии с ISO 9277)	2017-2018	ГА	SiO ₂	Kr	удельная адсорбция криптона при P/P0=0,05, моль/кг	0,00480	0,00094	20	0,00491	0,00010	-0,00011	0,00095	-0,12	+
		ГА	SiO ₂	Kr	удельная адсорбция криптона при P/P0=0,20, моль/кг	0,00770	0,00120	16	0,00755	0,00015	0,0002	0,0012	0,12	+
		ГА	SiO ₂	N ₂	удельная адсорбция азота при P/P0=0,05, моль/кг	0,00810	0,00070	9	0,00808	0,00020	0,00002	0,00073	0,03	+
		ГА	SiO ₂	N ₂	удельная адсорбция азота при P/P0=0,20, моль/кг	0,01040	0,00080	8	0,01067	0,00019	-0,00027	0,00082	-0,33	+
		ГА	SiO ₂	Kr	удельная поверхность (по криптону), м ² /г	0,808	0,054	7	0,8310	0,0090	-0,023	0,055	-0,42	+

Тема сличений	Год	Метод	Матрица	Адсорбат/газ/вещество	Величина	Результат измерений, x_i	$U(x_i)$ (k=2)	$U_0(x_i)$ (k=2), %	x_{ref}	$U(x_{ref})$	d_i	$U(d_i)$	$d_i/U(d_i)$	Заключение
		ГА	SiO ₂	N ₂	удельная поверхность (по азоту), м ² /г	0,819	0,048	6	0,8310	0,0090	-0,012	0,049	-0,25	+
КООМЕТ 755/RU/18 Пилотные сличения в области измерений пористости (размера пор, удельного объема пор) оксида алюминия методом ртутной порометрии	2018-2019	РП	Al ₂ O ₃	Hg	удельный объем пор, мм ³ /г	624	16	2,6	624,8	1,1	-1	16	-0,04	+
		РП	Al ₂ O ₃	Hg	удельная поверхность, м ² /г	195,1	3,7	1,9	196	1,8	-0,9	4,1	-0,22	+
		РП	Al ₂ O ₃	Hg	средний диаметр пор, нм	12,80	0,54	4,2	12,760	0,090	0,04	0,55	0,07	+
		РП	Al ₂ O ₃	Hg	преобл. диаметр пор, нм	14,19	0,76	5,4	14,140	0,090	0,05	0,77	0,07	+
		РП	Al ₂ O ₃	Hg	медиана диаметров пор, нм	13,81	0,54	3,9	13,74	0,13	0,07	0,56	0,13	+
		РП	Al ₂ O ₃ №1	Hg	удельный объем пор, мм ³ /г	224,7	7,9	3,5	228,1	6,88	-3,4	10,48	-0,32	+

Тема сличений	Год	Метод	Матрица	Адсорбат/газ/вещество	Величина	Результат измерений, x_i	$U(x_i)$ (k=2)	$U_0(x_i)$ (k=2), %	x_{ref}	$U(x_{ref})$	d_i	$U(d_i)$	$d_i/U(d_i)$	Заключение
		РП	Al ₂ O ₃ №1	Hg	медиана диаметров пор, нм	8315	273	3.3	8205.6	219.8	109.4	350.49	0.31	+
		РП	Al ₂ O ₃ №1	Hg	преобл. диаметр пор, нм	8668	319	3.7	8525.8	283.7	142.2	426.90	0.33	+
		РП	Al ₂ O ₃ №2	Hg	удельный объем пор, мм ³ /г	203	5.5	2.7	205.6	5.2	-2.6	7.57	-0.34	+
		РП	Al ₂ O ₃ №2	Hg	медиана диаметров пор, нм	55565	1667	3.0	54799	1531	765.642	2263.56	0.34	+
		РП	Al ₂ O ₃ №2	Hg	преобл. диаметр пор, нм	56872	1251	2.2	56846	52	26	1252.08	0.02	+
КОOMET 754/RU/18 Пилотные сличения в области измерения пористости и	2018-2019	СФ	Al ₂ O ₃	He	абсолютный коэффициент газопроницаемости, ·10 ⁻³ мкм ²	1,074	0,039	3,6	1,07	0,05	0,001	0,06	0,02	+

Тема сличений	Год	Метод	Матрица	Адсорбат/газ/вещество	Величина	Результат измерений, x_i	$U(x_i)$ (k=2)	$U_0(x_i)$ (k=2), %	x_{ref}	$U(x_{ref})$	d_i	$U(d_i)$	$d_i/U(d_i)$	Заключение
газопроницаемости горных пород		СФ	Al ₂ O ₃	N ₂	абсолютный коэффициент газопроницаемости, ·10 ⁻³ мкм ²	1,051	0,036	3,5	1,07	0,05	-0,02	0,06	-0,36	+
		СФ	Al ₂ O ₃	He	абсолютный коэффициент газопроницаемости, ·10 ⁻³ мкм ²	28,50	0,51	1,8	29,9	1,1	-1,4	1,2	-1,22	-
		СФ	Al ₂ O ₃	N ₂	абсолютный коэффициент газопроницаемости, ·10 ⁻³ мкм ²	29,11	0,33	1,1	29,9	1,1	-0,8	1,1	-0,75	+
		СФ	Al ₂ O ₃	He	абсолютный коэффициент газопроницаемости, ·10 ⁻³ мкм ²	231,1	2,4	1,0	238	6,1	-7,3	7	-1,11	-
		СФ	Al ₂ O ₃	N ₂	абсолютный коэффициент газопроницаемости, ·10 ⁻³ мкм ²	234,8	2,1	0,9	238	6,1	-3,6	6,5	-0,55	+
		СФ	Al ₂ O ₃	He	абсолютный коэффициент	1086	21	1,9	1075	32	11	39	0,28	+

Тема сличений	Год	Метод	Матрица	Адсорбат/газ/вещество	Величина	Результат измерений, x_i	$U(x_i)$ (k=2)	$U_0(x_i)$ (k=2), %	x_{ref}	$U(x_{ref})$	d_i	$U(d_i)$	$d_i/U(d_i)$	Заключение
					газопроницаемости, $\cdot 10^{-3}$ мкм ²									
		СФ	Al ₂ O ₃	N ₂	абсолютный коэффициент газопроницаемости, $\cdot 10^{-3}$ мкм ²	1036	37	3,6	1075	32	-39	49	-0,79	+
		СФ	Al ₂ O ₃	He	абсолютный коэффициент газопроницаемости, $\cdot 10^{-3}$ мкм ²	2109	41	1,9	2128	55	-19	69	-0,27	+
		СФ	Al ₂ O ₃	N ₂	абсолютный коэффициент газопроницаемости, $\cdot 10^{-3}$ мкм ²	2004	71	3,5	2128	55	-124	90	-1,37	-
		ГП	Al ₂ O ₃	He	открытая пористость, %	15,777	0,207	1,3	15,770	0,180	0,007	0,27	0,03	+
		ГП	Al ₂ O ₃	He	открытая пористость, %	23,600	0,115	0,5	23,464	0,076	0,136	0,14	0,99	+

Тема сличений	Год	Метод	Матрица	Адсорбат/газ/вещество	Величина	Результат измерений, x_i	$U(x_i)$ (k=2)	$U_0(x_i)$ (k=2), %	x_{ref}	$U(x_{ref})$	d_i	$U(d_i)$	$d_i/U(d_i)$	Заключение
		ГП	Al ₂ O ₃	He	открытая пористость, %	30,482	0,262	0,9	30,278	0,165	0,204	0,31	0,66	+
		ГП	Al ₂ O ₃	He	открытая пористость, %	36,125	0,135	0,4	35,942	0,124	0,183	0,18	1,00	+
		ГП	Al ₂ O ₃	He	открытая пористость, %	31,980	0,130	0,1	31,766	0,180	0,214	0,22	0,96	+

ГА – газоадсорбционный (объемный) метод;

РП – метод ртутной порометрии;

СФ – метод стационарной фильтрации;

ГП – метод гелиевой пикнометрии при атмосферных условиях;

x_i - результат измерений НМИ; $U(x_i)$ – расширенная неопределенность результата измерений НМИ при $k = 2$;

$U_0(x_i)$ – относительная расширенная неопределенность результата измерений НМИ при $k = 2$;

x_{ref} - опорное значение ключевого сличения (KCRV); $U(x_{ref})$ - расширенная неопределенность опорного значения ключевого сличения;

d_i - степень эквивалентности между x_i и x_{ref} ; $U(d_i)$ – расширенная неопределенность d_i при $k = 2$.

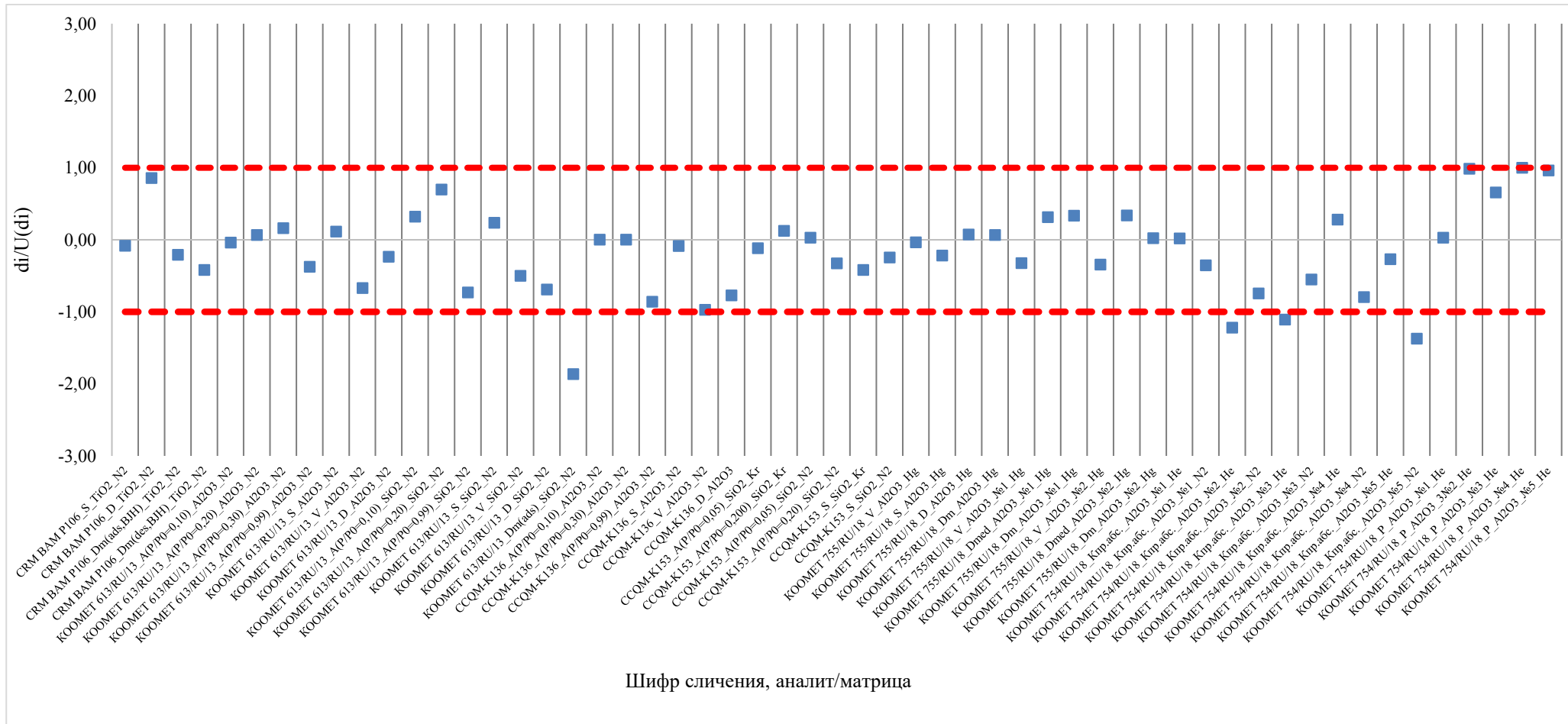


Рисунок 5.36 - Сводная информация о результатах участия ГЭТ 210 в сличениях (точка в пределах интервала ± 1 (пунктирные линии) означает успешное участие в сличении по данной измеряемой величине в данном объекте для данного адсорбата)

Таблица 5.43- Строки калибровочных и измерительных возможностей ГЭТ 210, опубликованные в базе данных МБМВ на сайте www.bipm.org. (по состоянию на конец 2019 г.)

Шифр СМС	Категория измерительного сервиса	Измеряемая величина		Диапазон измерений			Диапазон расширенной неопределенности			Диапазон аттестованных значений СО			Диапазон расш. неопределенности аттестованных значений			Механизм передачи измерительного сервиса	Примечание	Провайдер сервиса
		аналит	величина	от	до	единица	от	до	единица	от	до	единица	от	до	единица			
251-9.5-1	Перспективные материалы	Диоксид титана	Удельная поверхность	50	150	м ² /г	1	4	м ² /г	-	-	-	-	-	-	Первичное измерение	Одобрена 31 октября 2014	УНИИМ
251-9.5-2	Перспективные материалы	Диоксид титана	Удельный объем пор	0.1	0.4	см ³ /г	0.006	0.01	см ³ /г	-	-	-	-	-	-	Первичное измерение	Одобрена 31 октября 2014	УНИИМ
251-9.5-3	Перспективные материалы	Диоксид титана	Диаметр пор	2	100	нм	0.2	2	нм	-	-	-	-	-	-	Первичное измерение	Одобрена 31 октября 2014	УНИИМ
251-9.5-4	Перспективные материалы	Диоксид титана	Преобладающий диаметр пор	2	100	нм	0.2	5	нм	-	-	-	-	-	-	Первичное измерение	Одобрена 31 октября 2014	УНИИМ
251-9.5-5	Перспективные материалы	Диоксид кремния	Удельная поверхность	0.2	1500	м ² /г	0.2	25	м ² /г	400	1200	м ² /г	6	25	м ² /г	Первичное измерение, ГСО 9935-2011, партия 1	Одобрена 31 октября 2014	УНИИМ
251-9.5-6	Перспективные материалы	Диоксид кремния	Удельный объем пор	0.1	1.5	см ³ /г	0.006	0.03	см ³ /г	0.3	1.04	см ³ /г	0.01	0.03	см ³ /г	Первичное измерение, ГСО 9935-2011, партия 1	Одобрена 31 октября 2014	УНИИМ
251-9.5-7	Перспективные материалы	Диоксид кремния	Диаметр пор	2	100	нм	0.04	2	нм	1.7	3.8	нм	0.04	0.14	нм	Первичное измерение, ГСО 9935-2011, партия 1	Одобрена 31 октября 2014	УНИИМ

Шифр СМС	Категория измерительного сервиса	Измеряемая величина		Диапазон измерений			Диапазон расширенной неопределенности			Диапазон аттестованных значений СО			Диапазон расширенной неопределенности аттестованных значений			Механизм передачи измерительного сервиса	Примечание	Провайдер сервиса
		аналит	величина	от	до	единица	от	до	единица	от	до	единица	от	до	единица			
251-9.5-8	Перспективные материалы	Диоксид кремния	Преобладающий диаметр пор	2	100	нм	0.08	5	нм	1.7	3.8	нм	0.08	0.20	нм	Первичное измерение, ГСО 9935-2011, партия 1	Одобрена 31 октября 2014	УНИИМ
251-9.5-9	Перспективные материалы	Оксид алюминия	Удельная адсорбция азота	0.5	25	моль/кг	0.015	0.2	моль/кг	1	20	моль/кг	0.02	0.6	моль/кг	Первичное измерение, ГСО 10449-2014	ISO 15901-2. Одобрена 30 июня 2017	УНИИМ
251-9.5-10	Перспективные материалы	Оксид алюминия	Удельная поверхность	1	300	м ² /г	0.02	6	м ² /г	150	250	м ² /г	2	4	м ² /г	Первичное измерение, ГСО 10449-2014	ISO 9277. Одобрена 30 июня 2017	УНИИМ
251-9.5-11	Перспективные материалы	Оксид алюминия	Удельный объем пор	0.1	1	см ³ /г	0.002	0.02	см ³ /г	0.2	1	см ³ /г	0.006	0.03	см ³ /г	Первичное измерение, ГСО 10449-2014	ISO 15901-2 (удельный объем пор при P/Po=0.990 по правилу Гурвича). Одобрена 30 июня 2017	УНИИМ
251-9.5-12	Перспективные материалы	Оксид алюминия	Диаметр пор	2	100	нм	0.4	2	нм	5	20	нм	0.13	0.5	нм	Первичное измерение, ГСО 10449-2014	ISO 9277, ISO 15901-2 (средний диаметр пор D=4V/S). Одобрена 30 июня 2017	УНИИМ

Шифр СМС	Категория измерительного сервиса	Измеряемая величина		Диапазон измерений			Диапазон расширенной неопределенности			Диапазон аттестованных значений СО			Диапазон расширенной неопределенности аттестованных значений			Механизм передачи измерительного сервиса	Примечание	Провайдер сервиса
		аналит	величина	от	до	единица	от	до	единица	от	до	единица	от	до	единица			
251-9.5-13	Перспективные материалы	Нанопористый углерод	Удельная адсорбция азота	0.1	25	моль/кг	0.001	0.3	моль/кг	0.1	10	моль/кг	0.003	0.4	моль/кг	Первичное измерение, ГСО 10735-2015	ISO 15901-2. Одобрена 30 июня 2017	УНИИМ
251-9.5-14	Перспективные материалы	Нанопористый углерод	Удельная поверхность	1	600	м ² /г	0,02	12	м ² /г	30	60	м ² /г	0.9	1.8	м ² /г	Первичное измерение, ГСО 10735-2015	ISO 9277. Одобрена 30 июня 2017	УНИИМ
251-9.5-15	Перспективные материалы	Нанопористый углерод	Удельный объем пор	0.1	1	см ³ /г	0.002	0.02	см ³ /г	0.1	0.5	см ³ /г	0.003	0.05	см ³ /г	Первичное измерение, ГСО 10735-2015	ISO 15901-2 (удельный объем пор при P/Po=0.990 по правилу Гурвича). Одобрена 30 июня 2017	УНИИМ
251-9.5-16	Перспективные материалы	Нанопористый углерод	Диаметр пор	2	100	нм	0.4	2	нм	10	20	нм	0.3	2	нм	Первичное измерение, ГСО 10735-2015	ISO 9277, ISO 15901-2 (средний диаметр пор D=4V/S). Одобрена 30 июня 2017	УНИИМ

5.7 Сравнение измерительных и калибровочных возможностей ГЭТ 210 с международными аналогами

Проведенный анализ оснащенности научно-метрологических институтов показал, что:

- NIST (США) реализует газоадсорбционный (объемный) метод измерений; ртутную порометрию; просвечивающую электронную микроскопию;
- BAM (Германия) применяют газоадсорбционный (объемный) метод, ртутную порометрию и гелиевую пикнометрию;
- NIM (Китай), NMIJ (Япония), INMETRO (Бразилия), TUBITAK (Турция) используют только газоадсорбционный метод;
- NRC (Канада) применял стационарную фильтрацию для измерений коэффициента газопроницаемости в 90-х годах, и в настоящее время установка не функционирует (другие сведения о наличии оборудования для измерений коэффициента газопроницаемости отсутствуют).

Ниже представлено сравнение измерительных и калибровочных возможностей на основе базы данных МБМВ и официальных сайтов НМИ, таких как NIST (США) и BAM (Германия), NIM (США), которые являются наиболее авторитетными и организациями-лидерами по производству стандартных образцов пористых веществ, и имеют в своем составе соответствующие референтные лаборатории (таблица 5.44). Анализ таблицы 5.44, показывает, что измерительные и калибровочные возможности ГЭТ 210 превосходят зарубежные аналоги.

Таблица 5.44 – 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 ₀ (k=2), %	1·10 ⁻³ – 5 1,4-3,0	-	-	-
Открытая пористость, %: - диапазон измерений; - U(k=2)	3-50 0,02-0,3	-	-	-

Выводы по главе 5

1. Таким образом показано, что с 2012 года ГЭТ 210 принял успешное участие в 6 международных сличениях, в том числе в 2 ключевых, что подтверждает: оцененные характеристики неопределенности ГЭТ 210, адекватность выбора и обоснованность физико-математических моделей, пригодность 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. Представленные результаты сличений охватывают следующие типы пористых веществ:

- в области **мезопористых (нанопористых) веществ** в рамках КОМЕТ 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); ССQM-K136 ключевые сличения в области измерений характеристик пористости Al_2O_3 ; двухсторонние сличения УНИИМ и ВАМ при межлабораторной аттестации стандартного образца CRM ВАМ P106 нанопористого диоксида титана TiO_2 ; КОМЕТ 755/RU/18 пилотные сличения в области измерений пористости оксида алюминия Al_2O_3 методом ртутной порометрии;

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

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

2. Проведенные сличения с использованием эталонных установок, реализующих газоадсорбционный метод анализа и ртутной порометрии с применением в качестве образца для сличения одного и того же нанопористого оксида алюминия позволили косвенно подтвердить наличие в материале пор цилиндрической формы. Опорные значения для удельного объема пор и среднего диаметра пор методом ртутной порометрии для нанопористого оксида алюминия, полученные в ходе пилотных сличений КОМЕТ 755/RU/18, хорошо согласуются с результатами эталонной установки, на основе газоадсорбционного метода анализа и результатами, полученными в ключевых сличениях ССQM К-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 газоадсорбционным методом и методом ртутной порометрии.

3. Проведенные сличения с использованием эталонных установок, реализующих методы гелиевой пикнометрии и стационарной фильтрации показали, что для открытой пористости наблюдается хорошая согласованность между результатами измерений, полученных 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 аб-

солютного коэффициента газопроницаемости методом стационарной фильтрации значительно лучше. Также результаты сличений показали, что наблюдаются значимые расхождения результатов измерений абсолютного коэффициента газопроницаемости, полученное 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 показали диапазон измерений, в котором в первую очередь необходима разработка стандартных образцов для обеспечения единства измерений.

4. 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. Измерительные и калибровочные возможности усовершенствованного ГЭТ 210 превосходят зарубежные аналоги.

Глава 6 Результаты внедрения ГЭТ 210

Обеспечение единства измерений с применением ГЭТ 210 проходит по нескольким направлениям:

- производство и поставка стандартных образцов утвержденных типов пористых веществ в испытательные и калибровочные лаборатории (динамика представлена в таблице 6.1);
- проведение калибровки и поверки средств измерений (динамика представлена в таблице 6.1)
- испытания средств измерений в целях утверждения типа (сведения представлены в таблицах 6.1 и 6.2, акты о внедрении приведены в Приложении А);
- испытания стандартных образцов в целях утверждения типа и продление срока действия свидетельств об утверждении типа (динамика представлена в таблице 6.1);
- 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 характеристик пористости и проницаемости твёрдых веществ и материалов:

1. М.251.0100/01.00258/2014 «ГСИ. Методика измерений удельной адсорбции (сорбционной емкости), удельной поверхности, удельного объема и диаметра пор оксида алюминия газоадсорбционным методом» (ФР.1.31.2014.18451);
2. М.251.0040/01.00258/2015 «Методика измерений открытой пористости твердых тел методом гидростатического взвешивания» (ФР.1.31.2016.23300);
3. МИ 251.0073/01.00258/2016 «Методика измерений коэффициента абсолютной газопроницаемости горных пород на газовом пермеамetre КА-210» (ФР.1.29.2016.24596);
4. МИ 11-86-2017 «Методика измерений коэффициента абсолютной газопроницаемости и коэффициента открытой пористости горных пород методом нестационарной фильтрации» (свидетельство № 251.0288/RA.RU.311866/2017);
5. М.УНИИМ 251.3-2018 «Методика измерений открытой пористости горных пород с помощью пикнометра газового Русномат АТС» (ФР.1.31.2018.30606);
6. МИ КЕМЦКП-01-2019 «Методика измерений параметров пористой структуры углеродных сорбентов на основе ископаемых углей» (ФР.1.31.2019.35200);
7. М.УНИИМ 251.3-2019 «Методика измерений удельного объема и размера пор твёрдых веществ и материалов методом ртутной порометрии» (ФР.1.31.2019.34612);
8. М.УНИИМ 251.8-2019 «Методика измерений удельного объема и размера пор в материале стандартного образца пористости нанопористого оксида алюминия методом ртутной порометрии» (ФР.1.31.2019.35451).

Таблица 6.1 – Сведения об объемах работ, выполненных с применением ГЭТ 210

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

Вид работ	Количество выполненных работ по годам, шт.				
	2015	2016	2017	2018	2019
Разработка и аттестация методик измерений	1	1	1	1	3

Таблица 6.2 – Сведения об испытаниях средств измерений, выполненных с применением СО утвержденных типов, выпускаемых на ГЭТ 210

№	Тип СИ, № ФИФ	Методика поверки и средства поверки	Наименование метрологических характеристик СИ	Значения
1	Пермеаметры газовые UltraPoroPerm-500 ТМ, ФИФ № 50452-12	МП 25-251-2012 «ГСИ. Пермеаметры газовые UltraPoroPerm-500 ТМ. Методика поверки». Стандартные образцы газовой проницаемости и пористости горных пород ГСО 8956-2008 (интервал допускаемых аттестованных значений открытой пористости от 0,05 до 40 %, границы допускаемой относительной погрешности аттестованного значения 2 %, интервал допускаемых аттестованных значений коэффициента газопроницаемости от 0,1 до 5000 миллиарды, границы допускаемой относительной погрешности аттестованного значения 2 %).	Диапазон измерений коэффициента газопроницаемости, 10^{-3} мкм ² (миллибарсы)	0,1 – 5000
			Предел допускаемого относительного среднеквадратического отклонения результатов измерений коэффициента газопроницаемости, %	2,5
			Пределы допускаемой относительной погрешности измерений коэффициента газопроницаемости, %	± 7,0
			Диапазон измерений открытой пористости, %	0,05 – 40
			Предел допускаемого относительного среднеквадратического отклонения результатов измерений открытой пористости, %	1,5
			Пределы допускаемой относительной погрешности измерений открытой пористости, %	± 6,0
2	Приборы ПСХ-11А, ФИФ № 67821-17	МП 07-251-2017 «ГСИ. Приборы ПСХ-11А. Методика поверки». ГЭТ 210-2014 Государственный первичный эталон единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и размера пор твердых веществ и материалов. Рабочие пробы кварцевого песка с различными значениями удельной поверхности в диапазоне (2000-10000) см ² /г	Диапазон измерений внешней удельной поверхности, см ² /г	от 2000 до 10000
			Пределы допускаемой относительной погрешности измерений внешней удельной поверхности, %	± 10

3	Анализаторы удельной поверхности СОРБТОМЕТР и СОРБТОМЕТР-М, ФИФ № 55098-13	МП 60-251-2013 «ГСИ. Анализаторы удельной поверхности СОРБТОМЕТР и СОРБТОМЕТР-М. Методика поверки». Стандартный образец удельной поверхности дисперсных пористых веществ и материалов ГСО 7912-2001 (интервал аттестованных значений от 1 до 200 м ² /г, границы относительной погрешности аттестованного значения при доверительной вероятности Р=0,95, ±2 %) или стандартный образец сорбционных свойств нанопористого модифицированного силикагеля (комплект НМС СО УНИИМ) ГСО 9935-2011 (интервал аттестованных значений удельной поверхности от 400 до 1600 м ² /г, границы относительной погрешности аттестованного значения при доверительной вероятности Р=0,95, ±2 %)	Диапазон измерений удельной поверхности, м ² /г	от 0,1 до 2000
			Пределы допускаемой относительной погрешности измерения удельной поверхности одноточечным методом БЭТ, %	± 10
			Пределы допускаемой относительной погрешности измерения удельной поверхности многоточечным методом БЭТ, % (для модели СОРБТОМЕТР-М)	±5
4	Анализаторы удельной поверхности и пористости адсорбционные TriStar, ФИФ № 44405-10	МП 114-241-2009 ГСИ. Анализаторы удельной поверхности и пористости адсорбционные TriStar. Методика поверки» с изменением №2. Стандартный образец утвержденного типа сорбционных характеристик наноструктурированного оксида алюминия ГСО 9735-2010.	Диапазон измерения удельной площади поверхности, м ² /г	0,01 – 4000
			Пределы допускаемой относительной погрешности измерения удельной площади поверхности, %	± 5,0
			Диапазон измерения диаметра пор, нм	2 – 100
			Пределы допускаемой относительной погрешности измерений диаметра пор, %	± 7,0
			Диапазон показаний диаметра пор, нм	2 – 400
			Диапазон измерения удельного объема пор, см ³ /г	2·10 ⁻⁴ - 2,00
			Пределы допускаемой относительной погрешности измерений удельного объема пор, %	± 7,0

5	Анализаторы удельной поверхности и пористости адсорбционные ASAP 2020, № ФИФ 49143-12	МП 79-241-2010 «ГСИ. Анализаторы удельной поверхности и пористости адсорбционные ASAP 2020. Методика поверки» с изменением №1. ГЭТ 210-2014 Государственный первичный эталон единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и размера пор твердых веществ и материалов. Стандартный образец сорбционных свойств нанопористого оксида алюминия (Al ₂ O ₃ СО УНИИМ) ГСО 10449-2014 Стандартный образец сорбционных свойств нанопористого цеолита (Zeolite СО УНИИМ) ГСО 10734-2015 Стандартный образец сорбционных свойств нанопористого углерода (С СО УНИИМ) ГСО 10735-2015	Диапазон измерений удельной поверхности, м ² /г	от 0,001 до 4000
			Пределы допускаемой относительной погрешности измерений удельной поверхности, % для поддиапазонов от 0,001 до 0,1 м ² /г включ. св. 0,1 до 4000 м ² /г включ.	± 40 ± 5,0
			Диапазон измерений диаметра пор, нм	от 0,35 до 100
			Пределы допускаемой относительной погрешности измерений диаметра пор, %	± 5,0
			Диапазон измерения удельного объема пор, см ³ /г	от 2·10 ⁻⁴ до 3,00
			Пределы допускаемой относительной погрешности измерений удельного объема пор, %, в диапазонах измерений от 2·10 ⁻⁴ до 2·10 ⁻³ см ³ /г включ. св. 2·10 ⁻³ до 2,00 см ³ /г включ.	± 10 ± 5,0
6	Анализаторы газопроницаемости и пористости ПИК-ПП, № ФИФ 73989-19	МП 77-251-2018 «ГСИ. Анализатор газопроницаемости и пористости ПИК-ПП. Методика поверки». Стандартные образцы газопроницаемости горных пород (имитаторы) ГСО 10799-2016 (ГП СО УНИИМ) (интервал аттестованных значений коэффициента газопроницаемости от 0,1 до 5000 10 ⁻³ мкм ² (мД), границы допускаемой относительной погрешности	Диапазон измерений коэффициента газопроницаемости, 10 ⁻³ мкм ² (мД)	от 0,1 до 5000
			Предел допускаемого среднеквадратического отклонения случайной составляющей погрешности измерений коэффициента газопроницаемости в диапазоне от 0,1 до 1 мД включ., 10 ⁻³ мкм ² (мД)	0,02
			Предел допускаемого относительного	3

		<p>аттестованного значения при $P=0,95 \pm 3,0 \%$. Стандартные образцы открытой пористости твердых веществ, материалов (имитаторы) ГСО 10583-2015 (комплект ОПТВ СО УНИИМ) (интервал аттестованных значений открытой пористости от 4 до 51 %, границы допускаемой абсолютной погрешности аттестованного значения при $P=0,95 \pm 0,05 \%$).</p>	<p>среднеквадратического отклонения случайной составляющей погрешности измерений коэффициента газопроницаемости в диапазоне св. 1 до 5000 мД включ., %</p>	
			<p>Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений коэффициента газопроницаемости в диапазоне от 0,1 до 1 мД включ., 10^{-3} мкм² (мД)</p>	<p>$\pm 0,05$</p>
			<p>Пределы допускаемой относительной погрешности измерений коэффициента газопроницаемости в диапазоне св. 1 до 5000 мД включ., %</p>	<p>± 8</p>
			<p>Диапазон показаний коэффициента газопроницаемости, 10^{-3} мкм² (мД)</p>	<p>от 0,01 до 10000</p>
			<p>Диапазон измерений открытой пористости, %</p>	<p>от 0,6 до 40</p>
			<p>Предел допускаемого среднеквадратического отклонения случайной составляющей погрешности измерений открытой пористости в диапазоне от 0,6 до 10 % включ., %</p>	<p>0,1</p>
			<p>Предел допускаемого относительного среднеквадратического отклонения случайной составляющей погрешности измерений открытой пористости в диапазоне св. 10 до 40 % включ., %</p>	<p>2</p>
			<p>Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений открытой пористости в диапазоне от 0,6 до 10 % включ., %</p>	<p>$\pm 0,5$</p>
			<p>Пределы допускаемой относительной погрешности</p>	<p>± 6</p>

			измерений открытой пористости в диапазоне св. 10 до 40 % включ., %	
			Диапазон показаний открытой пористости, %	от 0,01 до 40
7	Порозиметры газоволюметрические ПИК-П, ФИФ № 76023-19	МП 78-251-2018 «ГСИ. Порозиметры газоволюметрические ПИК-П. Методика поверки». ГСО 10583-2015 стандартные образцы открытой пористости твердых веществ, материалов (имитаторы) (комплект ОПТВ СО УНИИМ), интервал аттестованных значений от 4 до 51 %, границы допускаемой абсолютной погрешности аттестованного значения при $P=0,95 \pm 0,05$ %.	Диапазон измерений открытой пористости, %	от 0,6 до 50
			Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений открытой пористости в диапазоне от 0,6 до 10 % включ., %	$\pm 0,2$
			Пределы допускаемой относительной погрешности измерений открытой пористости в диапазоне св. 10 до 50 % включ., %	± 3
8	Анализаторы удельной поверхности и пористости адсорбционные Gemini, ФИФ № 69111-17	МП 103-251-2017 «ГСИ. Анализаторы удельной поверхности и пористости адсорбционные Gemini. Методика поверки». Стандартный образец сорбционных свойств нанопористого оксида алюминия (Al_2O_3 СО УНИИМ) ГСО 10449-2014. Стандартный образец удельной поверхности кварцевого песка ($QSiO_2$ СО УНИИМ) ГСО 10900-2017	Диапазон измерений удельной поверхности, m^2/g	от 0,01 до 4000
			Пределы допускаемой относительной погрешности измерений удельной поверхности, %, для поддиапазонов: от 0,01 до 0,1 m^2/g включ. св. 0,1 до 4000 m^2/g включ.	± 40 $\pm 5,0$
			Диапазон измерений диаметра пор, нм	от 2 до 100
			Пределы допускаемой относительной погрешности измерений диаметра пор, %	$\pm 7,0$
			Диапазон показаний диаметра пор, нм	от 2 до 400
			Диапазон измерений удельного объема пор, cm^3/g	от $4 \cdot 10^{-4}$ до 2,00
			Пределы допускаемой относительной погрешности измерений удельного объема пор, %, для поддиапазонов: от $4 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-3} cm^3/g$ включ.	± 10 $\pm 5,0$

			св. $2 \cdot 10^{-3}$ до $2,00 \text{ см}^3/\text{г}$ включ.	
9	Анализаторы газодсорбционные SURFER, ФИФ № 58112-14	МП 27-251-2014 «ГСИ. Анализаторы газодсорбционные SURFER. Методика поверки», утвержденная ФГУП «УНИИМ» 08 мая 2014 г. Стандартный образец сорбционных свойств нанопористого модифицированного силикагеля (комплект НМС СО УНИИМ) ГСО 9935-2011	<p>Диапазоны измерений:</p> <ul style="list-style-type: none"> - удельной поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$ - удельного объема пор, $\text{см}^3/\text{г}$ - диаметра пор, нм <p>Пределы допускаемой относительной погрешности измерений, %:</p> <ul style="list-style-type: none"> - удельной поверхности - удельного объема пор - диаметра пор <p>Диапазон показаний давления, Па</p>	<p>от 0,1 до 2000 от 0,1 до 2,0 от 0,5 до 100</p> <p>± 5 ± 10 ± 10</p> <p>от 0 до 133000</p>
10	Анализаторы удельной поверхности Quantachrome, ФИФ №66091-16	МП 43-251-2016 «ГСИ. Анализаторы удельной поверхности модели Quantachrome. Методика поверки», утвержденная ФГУП «УНИИМ» 28 июля 2016 г. Стандартный образец сорбционных свойств нанопористого оксида алюминия ($\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ СО}$ УНИИМ) ГСО 10449-2014 стандартный образец сорбционных свойств нанопористого цеолита (Zeolite СО УНИИМ) ГСО 10734-2015 ГЭТ 210-2014 Государственный первичный эталон единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и размера пор твердых веществ и материалов	<p>Диапазон измерений удельной поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$</p> <p>Пределы допускаемой относительной погрешности измерений удельной поверхности, %</p> <p>Диапазон показаний диаметра пор, нм</p> <p>Диапазон измерений диаметра пор, нм</p> <p>Пределы допускаемой относительной погрешности измерений диаметра пор, %</p> <p>Диапазон измерений удельного объема пор, $\text{см}^3/\text{г}$</p> <p>Пределы допускаемой относительной погрешности измерений удельного объема пор, %</p>	<p>от 0,1 до 2000,0 (N_2) от 0,1 до 10,0 (Kr)</p> <p>± 5 (N_2) ± 10 (Kr)</p> <p>от 0,35 до 400,00</p> <p>от 0,4 до 100,0 (N_2, Ar)</p> <p>± 10 (N_2, Ar)</p> <p>от 0,05 до 2,00 (N_2, Ar)</p> <p>± 10 (N_2, Ar)</p>
11	Приборы для измерения коэффициента газопроницаемости Дарсиметр, ФИФ № 59887-15	МП 84-251-2014 «ГСИ. Приборы для измерения коэффициента газопроницаемости Дарсиметр. Методика поверки», утвержденная ФГУП «УНИИМ» 28 ноября 2014 г. Стандартный образец утвержденного типа открытой пористости и проницаемости горных пород ГСО 8956-2008	<p>Диапазон измерений коэффициента газопроницаемости, 10^{-3} мкм^2 (мД)</p> <p>Пределы допускаемой относительной погрешности измерений коэффициента газопроницаемости в диапазоне измерений, %</p> <p>Диапазон показаний коэффициента</p>	<p>от 0,05 до 5000</p> <p>± 6</p> <p>от 0,0001 до 999</p>

			газопроницаемости, 10^{-3} мкм ² (мД)	
12	Анализаторы пористости и газопроницаемости горных пород MG2P500, ФИФ № 68446-17	МП 10-251-2015 «ГСИ. Анализаторы пористости и газопроницаемости горных пород MG2P500. Методика поверки», утвержденному ФГУП «УНИИМ» 21.06.2017 г. Стандартный образец утвержденного типа открытой пористости твердых веществ, материалов (имитаторов) ГСО 10583-2015 (комплект ОПТВ СО УНИИМ) стандартный образец утвержденного типа газопроницаемости горных пород (имитатор) (ГП СО УНИИМ) ГСО 10799-2016	Диапазон измерений коэффициента газопроницаемости, 10^{-3} мкм ² (мД)	от 0,1 до 5000
			Пределы допускаемой относительной погрешности измерений коэффициента газопроницаемости, %	± 6
			Диапазон измерений открытой пористости, %	от 5 до 40
			Пределы допускаемой относительной погрешности измерений открытой пористости, %	± 6
13	Приборы для измерения открытой пористости «Поромер», № ФИФ 62233-15	МП 8-251-2015 «ГСИ. Приборы для измерения открытой пористости «Поромер». Методика поверки», утвержденному ФГУП «УНИИМ» 23 марта 2015 г. стандартный образец утвержденного типа открытой пористости твердых веществ, материалов (имитаторы) ГСО 10583-2015 (комплект ОПТВ СО УНИИМ)	Диапазон измерений открытой пористости, %	от 0 до 50
			Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений открытой пористости, %	± 0,20
14	Приборы для измерения газопроницаемости и открытой пористости ППМетр, ФИФ №75650-19	МП 116-251-2018 «ГСИ. Приборы для измерения газопроницаемости и открытой пористости ППМетр. Методика поверки» Стандартные образцы газопроницаемости горных пород (имитаторы) ГСО 10799-2016 (ГП СО УНИИМ) (интервал аттестованных значений коэффициента газопроницаемости от 0,1 до 5000 10^{-3} мкм ² (мД), границы допускаемой относительной погрешности аттестованного значения при P=0,95 ± 3,0 %); стандартные образцы открытой пористости твердых веществ, материалов (имитаторы) ГСО 10583-2015 (комплект ОПТВ СО	Диапазон измерений коэффициента газопроницаемости, 10^{-3} мкм ² (мД)	от 0,1 до 5000
			Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений коэффициента газопроницаемости в диапазоне от 0,1 до 10 мД включ., 10^{-3} мкм ² (мД)	± 1
			Пределы допускаемой относительной погрешности измерений коэффициента газопроницаемости в диапазоне св. 10 до 5000 мД включ., %	± 8
			Диапазон показаний коэффициента газопроницаемости,	от 0,00001 до 90000

		УНИИМ) (интервал аттестованных значений открытой пористости от 4 до 51 %, границы допускаемой абсолютной погрешности аттестованного значения при $P=0,95 \pm 0,05$ %).	10^{-3} мкм ² (мД)	
			Диапазон измерений открытой пористости, %	от 0,5 до 50
			Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений открытой пористости, %	$\pm 0,5$
			Диапазон показаний открытой пористости, %	от 0 до 80
15	Релаксометры iTMR-10, ФИФ № 76074-19	МП 18-251-2019 «ГСИ. Релаксометры iTMR-10. Методика поверки», утвержденному ФГУП «УНИИМ».	Диапазон измерений открытой пористости, %	от 3 до 50
		ГСО 11116-2018/ГСО 11119-2018 стандартные образцы открытой пористости горных пород (имитаторы) (набор ОПГ СО УНИИМ)	Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений открытой пористости, %	$\pm 0,8$
			Диапазон показаний открытой пористости, %	от 0 до 100
			Предел допускаемого относительного среднего квадратического отклонения результатов измерений времени спин-спиновой релаксации воды*, %, не более	3

В настоящее время одной из самых обсуждаемых и актуальных тем в газовом бизнесе по всему миру являются перспективы разработки сланцевых месторождений газов и нефти, породы которых характеризуются низкими значениями коэффициентов газопроницаемости ($1 \cdot 10^{-8}$ - $1 \cdot 10^{-3}$) мкм². От точности измерений коэффициента газопроницаемости критично зависит экономическая эффективность и себестоимость добычи нефти и газа. Для измерений низких значений коэффициента газопроницаемости уже невозможно использованием метода стационарной фильтрации, т.к. расходы газа слишком низкие. Для проведения измерений в практике применяют метод нестационарной фильтрации, в котором расход косвенно рассчитывают по перепаду давления. В настоящее время метрологическое обеспечение измерений таких низких значений коэффициента газопроницаемости в России полностью отсутствует, что не позволяет выполнить требования Приказа Минприроды России от 15.05.2014 г. №218, который предусматривает контроль пористости и газопроницаемости горных пород в аккредитованных лабораториях.

Таким образом в среднесрочной перспективе необходимо совершенствование метрологического обеспечения измерений проницаемости твердых веществ путем разработки методов и средств воспроизведения и передачи единицы абсолютного коэффициента газопроницаемости низких значений коэффициента газопроницаемости от $1 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ мкм². Для решения данной задачи перспективно включение в состав эталонной установки, реализующей метод нестационарной фильтрации.

Выводы по главе 6

В данной главе 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 2015-2017 гг. СО в основном удовлетворяют потребности предприятий). Так, к 2019 г. проводится поверка/калибровка 80 анализаторов сорбционных свойств, пористости и проницаемости твердых веществ и материалов, испытания трех СИ в целях утверждения типа, испытания трех СО в целях утверждения

типа, выпуск и поставка около 100 экземпляров СО, а также организация и проведения 3 раундов МСИ. 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. Сформулированы перспективы развития метрологического обеспечения пористости и проницаемости твердых веществ и материалов на среднесрочную перспективу.

ВЫВОДЫ

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 Сайто-Фолея (**газоадсорбционный 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 Клинкенберга (**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 C. 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 , C, 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 уравнении 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 Клинкенберга, 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 газоадсорбционным 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: газоадсорбционный, 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 (Al_2O_3), ЭС 251-03 (У 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 $u_{co} = 0,2\% - 1,0\%$, удельной поверхности в диапазоне от 0,1 до 2500 м²/г с $u_{co} = 0,2\% - 1,0\%$, удельного объема пор в диапазоне от 0,05 до 2,0 см³/г с $u_{co} = 0,25\% - 1,0\%$, размера пор в диапазоне от 0,4 до 70000 нм с $u_{co} = 0,3\% - 2,0\%$, открытой пористости в диапазоне от 3 % до 50 % с $u_{co} = 0,025\% - 1,1\%$, коэффициента газопроницаемости в диапазоне от $1 \cdot 10^{-3}$ до 5 мкм² с $u_{co} = 0,2\% - 1,5\%$.

- 7 типов СО для газоадсорбционного 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 SiO_2 , C, Al_2O_3 ($2 \leq D \leq 50$ нм), непористого SiO_2 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 газоадсорбционного 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 $(0,1 \text{ до } 5000) \cdot 10^{-3}$ 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 твёрдых 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 (0,003-0,01) 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 литературы

1. Плаченнов, Т. Г. Порометрия / Т. Г. Плаченнов. – Л. : Химия, 1988. – 177 с.
2. О современных классификациях и методах исследования пористой структуры полимерных материалов. Обзор / О. П. Григорьева, К. Г. Гусакова, О. Н. Старостенко, А. М. Файнлейб // Полимерн. журн. – 2011. – Т. 33, № 1. – С. 6–23.
3. Mikhail, R. Sh. Microstructure and thermal analysis of solid surfaces / R. Sh. Mikhail, E. Robens. – Chichester : Wiley, 1983. – 496 p.
4. Anovitz, L. M. Characterization and analysis of porosity and pore structures / L. M. Anovitz, D. R. Cole // Rev. Mineral. Geochem. – 2015. – Vol. 80. – P. 161–164.
5. Meyer, K. Certification of reference material with special emphasis on porous solids / K. Meyer, P. Klobes, B. Roehl-Kuhn // Cryst. Res. Technol. – 1997. – Vol. 32, No. 1. – P. 175–183.
6. Черемский, П. Г. Методы исследования пористости твердых тел / П. Г. Черемский. – М. : Энергоатомиздат, 1985. – 112 с.
7. Медведева, А. В. Классификация методов контроля пористости материалов / А. В. Медведева, Д. М. Мордасов, М. М. Мордасов // Вестник ТГТУ. – 2012. – Т. 18, № 3. – С. 749–754.
8. Епифанов, С. В. Обзор современного состояния контроля параметров пористости сыпучих материалов / С. В. Епифанов, Д. М. Мордасов // Труды ТГТУ: сборн. науч. статей молодых ученых и студентов. – Тамбов, 2008. – Вып. 21. – С. 114–117.
9. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical report) / J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger // Pure Appl. Chem. – 1994. – Vol. 66, No. 8. – P. 1739–1758.
10. Хейфец, Л. И. Многофазные процессы в пористых средах / Л. И. Хейфец, А. В. Неймарк. – М. : Химия, 1982. – 319 с.
11. Адамсон, А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон. – М. : Мир, 1979. – 568 с.
12. Аксельруд, Г. А. Введение в капиллярно-химическую технологию / Г. А. Аксельруд, М. А. Альтшулер. – М. : Химия, 1983. – 264 с.
13. Белогорлов, А. А. Исследование гидрофобизированного мезоструктурированного материала МСМ-41-С1 методами адсорбционной и жидкостной порометрии / А. А. Белогорлов, С. А. Бортникова, П. Г. Мингалев // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2017. – № 4. – С. 44–48.
14. On the accuracy of capillary flow porometry for fibrous filter media / H. E. Kolb, R. Schmitt, A. Dittler, G. Kasper // Sep. Purif. Technol. – 2018. – Vol. 199. – P. 198–205.
15. Measurement of pore size distribution and prediction of membrane filter virus retention using liquid-liquid porometry / S. Giglia, D. Bohonak, P. Greenhalgh, A. Leahy // J. Membrane Sci. – 2015. – Vol. 476. – P. 399–409.
16. Калиниченко, Н. П. Метрологические и эксплуатационные характеристики контрольных образцов для капиллярной дефектоскопии из неметаллических материалов / Н. П. Калиниченко, И. С. Конарева, С. С. Борисов, А. Я. Дерик // Вестн. науки Сибири. – 2012. – № 4 (5). – С. 144–148.
17. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – М. : Мир, 1984. – 306 с.
18. Schuth, F. Handbook of Porous Solids / F. Schuth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp. – Weinheim : Wiley VCH, 2002. – 3141 p.
19. Washburn, E. W. Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material / E. W. Washburn // P. Natl. A. Sci. USA. – 1921. – Vol. 7, No. 4. – P. 115–116.

20. Ritter, H. L. Pressure porosimeter and determination of complete macropore-size distributions / H. L. Ritter, L. C. Drake // *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* – 1945. – Vol. 17, No. 12. – P. 782–786.
21. Dullien, F. A. L. Bivariate pore-size distributions of some sandstones / F. A. L. Dullien, G. K. Dhawan // *J. Colloid Interf. Sci.* – 1975. – Vol. 52, No. 1. – P. 129–135.
22. Борман, В. Д. Исследование перколяционного перехода в системе несмачивающая жидкость – нанопористое тело / В. Д. Борман, А. М. Грехов, В. И. Троян // *Журн. эксперимент. теор. физики.* – 2000. – Т. 118, № 1. – С. 193–206.
23. An experimental study on measurement methods of bulk density and porosity of rock samples / W. R. Lin, O. Tadai, M. Takahashi, D. Sato, T. Hirose, W. Tanikawa, Y. Hamada, K. Hatakeda // *J. Geosci. Environ. Prot.* – 2015. – Vol. 3, No. 5. – P. 72–79.
24. Rübner, K. Characterization of mineral building materials by mercury-intrusion porosimetry / K. Rübner, D. Hoffmann // *Part. Part. Syst. Char.* – 2006. – Vol. 23, No. 1. – P. 20–28.
25. Низкопроницаемые продуктивные доломиты преобращенского горизонта Верхнечонского месторождения / Н. Н. Богданович, Д. А. Коробков, А. С. Денисенко, А. В. Казак, И. В. Якимчук // *Нефть, газ, новации.* – 2014. – № 4. – С. 41–90.
26. Jones, K. L. A multi-technique experimental and modeling study of the porous structure of IG-110 and IG-430 nuclear graphite / K. L. Jones, G. M. Laudone, G. P. Matthews // *Carbon.* – 2018. – Vol. 128. – P. 1–11.
27. ISO 15901-1:2016 Evaluation of pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption — Part 1: Mercury porosimetry. – Geneva : ISO Copyright office, 2016. – 26 p.
28. Giesche, H. Mercury porosimetry: a general (practical) overview / H. Giesche // *Part. Part. Syst. Char.* – 2006. – Vol. 23, No. 1. – P. 9–19.
29. The characterization of macroporous solids: An overview of the methodology / J. Rouquerol, G. V. Baron, R. Denoyel, H. Giesche, J. Groen, P. Klobes, P. Levitz, A. V. Neimark, S. Rigby, R. Skudas, K. Sing, M. Thommes, K. Unger // *Micropor. Mesopor. Mat.* – 2012. – Vol. 154. – P. 2–6.
30. Liquid intrusion and alternative methods for the characterization of macroporous materials (IUPAC Technical Report) / J. Rouquerol, G. V. Baron, R. Denoyel, H. Giesche, J. Groen, P. Klobes, P. Levitz, A. V. Neimark, S. Rigby, R. Skudas, K. Sing, M. Thommes, K. Unger // *Pure Appl. Chem.* – 2012. – Vol. 84, No. 1. – P. 107–136.
31. Dickinson, J. M. Observations concerning the determination of porosities in graphites / J. M. Dickinson, J. W. Shore // *Carbon.* – 1968. – Vol. 6, No. 6. – P. 937–942.
32. Brown, S. M. A comparison of nitrogen and mercury pore size distributions of silicas of varying pore volume / S. M. Brown, E. W. Lard // *Powder Technol.* – 1974. – Vol. 9, No. 4. – P. 187–190.
33. Muller, A. C. A. A reassessment of mercury intrusion porosimetry by comparison with ¹H NMR relaxometry / A. C. A. Muller, K. L. Scrivener // *Cement Concrete Res.* – 2017. – Vol. 100. – P. 350–360.
34. Good, R. J. The contact angle in mercury intrusion porosimetry / R. J. Good, R. Sh. Mikhail // *Powder Technol.* – 1981. – Vol. 29, No. 1. – P. 53–62.
35. Baiker, A. Contact angle of mercury against catalyst materials for use in intrusion porosimetry / A. Baiker, A. Reithaar // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* – 1982. – Vol. 21, No. 4. – P. 590–591.
36. Kloubek, J. Hysteresis in porosimetry / J. Kloubek // *Powder Technol.* – 1981. – Vol. 29, No. 1. – P. 63–73.
37. Москалев, П. В. Перколяционное моделирование гидравлического гистерезиса в пористой среде / П. В. Москалев // *Компьютерные исследования и моделирование.* – 2014. – Т. 6, № 4. – С. 543–558.

38. IUPAC Manual of Symbols and Terminology. Appendix 2. Part I. Colloid and Surface Chemistry // *Pure Appl. Chem.* – 1972. – Vol. 31, No. 4. – P. 579–638.
39. Товбин, Ю. К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах / Ю. К. Товбин. – М. : Физматлит, 2012. – 624 с.
40. Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and applications / J. Rouquerol, F. Rouquerol, K. S. W. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin. – London : Academic Press, 2014. – 467 p.
41. Characterization of porous solids and powders: Surface area, pore size and density / S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes. – Dodrecht : Kluwer Academic Publishers, 2004. – 350 p.
42. Thommes, M. Physical adsorption characterization of nanoporous materials / M. Thommes // *Chem-Ing-Tech.* – 2010. – Vol. 82, No. 7. – P. 1059–1073.
43. Thommes, M. Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges / M. Thommes, K. A. Cychosz // *Adsorption.* – 2014. – Vol. 20, No. 2–3. – P. 233–250.
44. Barrett, E. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms / E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda // *J. Am. Chem. Soc.* – 1951. – Vol. 73, No. 1. – P. 373–380.
45. Lastoskie, C. M. Pore size distribution analysis of microporous carbons: A density functional theory approach / C. M. Lastoskie, K. E. Gubbins, N. J. Quirke // *J. Phys. Chem.* – 1993. – Vol. 97, No. 18. – P. 4786–4796.
46. Дубинин, М. М. К вопросу об уравнении характеристической кривой для активных углей / М. М. Дубинин, Л. В. Радущкевич // *Докл. Акад. наук СССР.* – 1947. – Т. 55. – С. 331–334.
47. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984) / K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska // *Pure Appl. Chem.* – 1985. – V. 57, No. 4. – P. 603–619.
48. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) / M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing // *Pure Appl. Chem.* – 2015. – Vol. 87, No. 9–10. – P. 1051–1069.
49. Adsorption hysteresis of nitrogen and argon in pore networks and characterization of novel micro- and mesoporous silicas / M. Thommes, B. Smarsly, M. Groenewolt, P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark // *Langmuir.* – 2006. – Vol. 22, No. 2. – P. 756–764.
50. Physical characterization of activated carbons with narrow microporosity by nitrogen (77.4 K), carbon dioxide (273 K) and argon (87.3 K) adsorption in combination with immersion calorimetry / J. Silvestre-Albero, A. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso, M. Thommes // *Carbon.* – 2012. – Vol. 50, No. 9. – P. 3128–3133.
51. Kinetic restrictions in the characterization of narrow microporosity in carbon materials / R. V. R. A. Rios, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – Vol. 111, No. 10. – P. 3803–3805.
52. Reichenauer, G. Micropore adsorption dynamics in synthetic hardcarbons / G. Reichenauer // *Adsorption.* – 2005. – Vol. 11. – P. 467–471.
53. García-Martínez, J. Further evidence of the usefulness of CO₂ adsorption to characterize microporous solids / J. García-Martínez, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 2000. – Vol. 128. – P. 485–494.
54. Unified approach to pore size characterization of microporous carbonaceous materials from N₂, Ar, and CO₂ adsorption isotherms / P. I. Ravikovitch, A. Vishnyakov, R. Russo, A. V. Neimark // *Langmuir.* – 2000. – Vol. 16, No. 5. – P. 2311–2320.

55. Vishnyakov, A. Molecular level models for CO₂ sorption in nanopores / A. Vishnyakov, P. I. Ravikovitch, A. V. Neimark // *Langmuir*. – 1999. – Vol. 15, No. 25. – P. 8736–8742.
56. Thommes, M. Aspects of a novel method for the pore size analysis of thin silica films based on krypton adsorption at liquid argon temperature (87.3 K) / M. Thommes, N. Nishiyama, S. Tanaka // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 2007. – Vol. 165. – P. 551–554.
57. Карнаухов, А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А. П. Карнаухов. – Новосибирск : Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. – 470 с.
58. Langmuir, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids / I. Langmuir // *J. Am. Chem. Soc.* – 1916. – Vol. 38, No. 11. – P. 2221–2295.
59. Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum / I. Langmuir // *J. Am. Chem. Soc.* – 1918. – Vol. 40, No. 9. – P. 1361–1403.
60. Бур, Я. де. Динамический характер адсорбции / Я. де Бур. – М. : Изд-во иностр. лит., 1962. – 290 с.
61. Freundlich, H. *Kapillarchemie. Eine Darstellung der Chemie der Kolloide und verwandter Gebiete* / H. Freundlich. – Leipzig : Akademische Verlagsgesellschaft, 1922. – 1181 S.
62. Brunauer, S. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers / S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller // *J. Am. Chem. Soc.* – 1938. – Vol. 60, No. 2. – P. 309–319.
63. Аранович, Г. Л. Принципиальное уточнение изотермы полимолекулярной адсорбции / Г. Л. Аранович // *Журн. физ. химии*. – 1988. – Т. 62, № 11. – С. 3000–3008.
64. Dubinin, M. M. Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents – characteristics of their adsorption properties and microporous structures / M. M. Dubinin // *Carbon*. – 1989. – Vol. 27, No. 3. – P. 457–467.
65. Lippens, B. C. Studies on pore systems in catalysts / B. C. Lippens, J. H. De Boer // *J. Catal.* – 1965. – Vol. 4, No. 3. – P. 319–323.
66. Sing, K. S. W. Empirical method for analysis of adsorption isotherms / K. S. W. Sing // *Chem. Ind.* – 1968. – Vol. 44. – P. 1520–1521.
67. Sellés-Pérez, M. J. Application of α and n plots to N₂ adsorption isotherms of activated carbons / M. J. Sellés-Pérez, J. M. Martín-Martínez // *J. Chem. Soc. Faraday T.* – 1991. – Vol. 87, No. 8. – P. 1237–1243.
68. Заграфская, Р. В. Сравнительный анализ сорбционных свойств и пористой структуры катализаторов и носителей. 1. Сущность сравнительного метода и его применение к исследованию микропористых силикагелей / Р. В. Заграфская, А. П. Карнаухов, В. Б. Фенелонов // *Кинетика и катализ*. – 1976. – Т. 17, № 3. – С. 730–737.
69. Landers, J. Density functional theory methods for characterization of porous materials / J. Landers, G. Y. Gor, A. V. Neimark // *Colloid Surface A*. – 2013. – Vol. 437. – P. 3–32.
70. Gubbins, K. E. Theory and simulation of adsorption in micropores / K. E. Gubbins // *Physical adsorption: Experiment, theory and applications* / Ed. J. Fraissard, C. W. Conner. – Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 1997. – P. 65–103.
71. Monson, P. A. Understanding adsorption/desorption hysteresis for fluids in mesoporous materials using simple molecular models and classical density functional theory / P. A. Monson // *Micropor. Mesopor. Mat.* – 2012. – Vol. 160. – P. 47–66.
72. Coasne, B. Adsorption, intrusion and freezing in porous silica: the view from the nanoscale / B. Coasne, A. Galarneau, R. J. Pellenq, Di F. Renzo // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – Vol. 42, No. 9. – P. 4141–4171.
73. On the hysteresis of adsorption and desorption of simple gases in open end and closed end pores / Y. Zeng, L. Prasetyo, S. J. Tan, C. Fan, D. D. Do, D. Nicholson // *Chem. Eng. Sci.* – 2017. – Vol. 158. – P. 462–479.
74. Van Erp, T. S. A standardization for BET fitting of adsorption isotherms / T. S. Van Erp, J. A. Martens // *Micropor. Mesopor. Mat.* – 2011. – Vol. 145, No. 1–3. – P. 188–193.

75. Rouquerol, J. Is the BET equation applicable to micropore adsorbents? / J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 2007. – Vol. 160. – P. 49–56.
76. ISO 15901-2:2006 Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption – Part 2: Analysis of mesopores and macropores by gas adsorption. – Geneva : ISO Copyright office, 2006. – 38 p.
77. ISO 15901-3:2007 Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption – Part 3: Analysis of micropores by gas adsorption. – Geneva : ISO Copyright office, 2007. – 27 p.
78. ISO 9277:2010 Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption – BET method. – Geneva : ISO Copyright office, 2010. – 24 p.
79. ISO 18757:2003 Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) – Determination of specific surface area of ceramic powders by gas adsorption using the BET method. – Geneva : ISO Copyright office, 2003. – 10 p.
80. Kaneko, K. Collective interactions of molecules with an interfacial solid / K. Kaneko, T. Itoh, T. Fujimori // *Chem. Lett.* – 2012. – Vol. 41, No. 5. – P. 466–475.
81. Stress-based model for the breathing of metal-organic frameworks / A. V. Neimark, F. Coudert, A. H. Fuchs, A. Boutin // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2010. – Vol. 1, No. 1. – P. 445–449.
82. Reichenauer, G. Nitrogen adsorption in compliant materials / G. Reichenauer, G. W. Scherer // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2000. – Vol. 277, No. 2–3. – P. 162–172.
83. Shen, J. A molecular model of adsorption in a dilute semiflexible porous network / J. Shen, P. A. Monson // *Mol. Phys.* – 2002. – Vol. 100, No. 13. – P. 2031–2039.
84. Adsorption of n-pentane on mesoporous silica and adsorbent deformation / G. Y. Gor, O. Paris, J. Prass, P. A. Russo, M. L. Carott Ribeiro, A. V. Neimark // *Langmuir.* – 2013. – Vol. 29, No. 27. – P. 8601–8608.
85. Gor, G. Y. Adsorption-induced deformation of mesoporous solids: macroscopic approach and density functional theory / G. Y. Gor, A. V. Neimark // *Langmuir.* – 2011. – Vol. 27, No. 11. – P. 6926–6931.
86. Darcy, H. Les fontaines publiques de la ville de Dijon / H. Darcy. – Paris : Dalmont, 1856. – 638 p.
87. Forchheimer, P. H. Wasserbewegung durch boden / P. H. Forchheimer // *Z. Ver. Dtsch. Ing.* – 1901. – Vol. 45, No. 50. – P. 1781–1788.
88. Klinkenberg, L. J. The permeability of porous media to liquids and gases / L. J. Klinkenberg // *Drill. Prod. Pract.* – 1941. – P. 200–211.
89. Тульбович, Б. И. Методы изучения пород-коллекторов нефти и газа / Б. И. Тульбович. – М. : Недра, 1979. – 199 с.
90. Крайко, А. Н. Математические модели для описания течений газа и инородных частиц и нестационарной фильтрации жидкости и газа в пористых средах / А. Н. Крайко // *Вестн. Южно-урал. гос. ун-та. Сер.: матем. моделир. програм.* – 2014. – Т. 7, № 1. – С. 34–48.
91. Москалев, П. В. Математическое моделирование пористых структур / П. В. Москалев, В. В. Шитов. – М. : Физматлит, 2007. – 120 с.
92. Рахматулин, Х. А. Основы газодинамики взаимопроникающих движений сжимаемых сред / Х. А. Рахматуллин // *Прикладная математика и механика.* – 1956. – Т. 20, № 2. – С. 184–195.
93. Крайко, А. Н. О течениях газа в пористой среде с поверхностями разрыва пористости / А. Н. Крайко, Л. Г. Миллер, И. А. Ширковский // *Прикл. механ. техн. физика.* – 1982. – № 1. – С. 111–118.
94. Пьянков, К. С. Численное моделирование особенностей течений идеального газа и двухфазных смесей газа с частицами : автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.02.05 / Пьянков Кирилл Сергеевич. – М., 2011. – 27 с.

95. Крайко, А. Н. Решение плоских задач нестационарной фильтрации тяжелой жидкости в ненасыщенный пористый грунт в рамках модели мгновенного насыщения / А. Н. Крайко, Ш. Саломов // Изв. Акад. наук СССР. Механика жидкости и газа. – 1992. – № 1. – С. 86–94.
96. Chen, X. An improved model for permeability estimation in low permeable porous media based on fractal geometry and modified Hagen-Poiseuille flow / X. Chen, G. Yao // Fuel. – 2017. – Vol. 210. – P. 748–757.
97. Песков, А. В. Определение газопроницаемости пород с учетом эффекта скольжения газа / А. В. Песков, В. А. Ольховская // Нефтепромысловое дело. – 2010. – № 3. – С. 10–12.
98. Tracking the permeable porous network during strain-dependent magmatic flow / J. E. Kendrick, Y. Lavallée, K. U. Hess, M. J. Heap, H. E. Gaunt, P. G. Meredith, D. B. Dingwell // J. Volcanol. Geoth. Res. – 2013. – Vol. 260. – P. 117–126.
99. Evaluation and application of the transient-pulse technique for determining the hydraulic properties of low-permeability rocks, part 2: Experimental application / M. Zhang, M. Takahashi, R. H. Morin, T. Esaki // Geotech. Test. J. – 2000. – Vol. 23, No. 1. – P. 91–99.
100. The evolution of pore connectivity in volcanic rocks / M. Colombier, F. B. Wadsworth, L. Gurioli, B. Scheu, U. Kueppers, A. Di Muro, D. B. Dingwell // Earth Planet. Sci. Lett. – 2017. – Vol. 462. – P. 99–109.
101. Intrinsic permeability of refractories from gas permeability measurements: Comparison of results / E. De Bilbao, L. Loison, Y. Hbiriq, C. Orgeur, S. Brassamin, T. Tonnesen, J. Poirier // Ceram. Int. – 2018. – Vol. 44, No. 3. – P. 2900–2910.
102. Surface permeability of natural and engineered porous building materials / D. Grover, C. R. Savidge, L. Townsend, O. Rosario, L.-B. Hu, D. M. Rizzo, M. M. Dewoolkar // Constr. Build. Mater. – 2016. – Vol. 112. – P. 1088–1100.
103. Contribution of the steady state method to water permeability measurement in very low permeability porous media / P. F. Boulain, P. Bretonnier, N. Gland, J. M. Lambard // Oil Gas Sci. Technol. – 2012. – Vol. 67, No. 3. – P. 387–401.
104. ГОСТ 26450.2–85 Породы горные. Метод определения коэффициента абсолютной газопроницаемости при стационарной и нестационарной фильтрации. – М. : Издательство стандартов, 1985. – 17 с.
105. ГОСТ 23409.6–78 Пески формовочные, смеси формовочные и стержневые. Метод определения газопроницаемости. – М. : Издательство стандартов, 1985. – 5 с.
106. ГОСТ 29234.11–91 Пески формовочные. Метод определения газопроницаемости. – М. : Издательство стандартов, 1992. – 4 с.
107. ГОСТ 11573-98 Изделия огнеупорные. Метод определения коэффициента газопроницаемости.
108. ASTM C577–07 Standard Test Method for Permeability of Refractories. – West Conshohocken, PA : ASTM International, 2014. – 5 p.
109. ISO 10773:2011 Clay geosynthetic barriers – Determination of permeability to gases. – Geneva : ISO Copyright office, 2011. – 14 p.
110. ISO 8841:1991 Dense, shaped refractory products – determination of permeability to gases. – Stockholm : Swedish Institute for Standards, 1991. – 5 p.
111. Sander, R. Laboratory measurement of low permeability unconventional gas reservoir rocks: A review of experimental methods / R. Sander, Z. Pan, L. D. Connell // J. Nat. Gas Sci. Eng. – 2017. – Vol. 37. – P. 248–279.
112. Амикс, Дж. Физика нефтяного пласта / Дж. Амикс, Д. Басс, Р. М. Уайтинг. – М. : Гостоптехиздат, 1962. – 572 с.
113. Диагностика металлических порошков / В. Я. Буланов, Л. И. Кватер, Т. В. Долгаль, Т. А. Угольникова, В. Б. Акименко. – М. : Наука, 1983. – 278 с.

114. Никитин, Ю. И. Методы, приборы и результаты определения удельной поверхности алмазных порошков / Ю. И. Никитин, Г. А. Петасюк // Сверхтвердые материалы. – 2008. – № 1. – С. 77–93.
115. Carman, P. C. Fluid flow through granular beds / P. C. Carman // Trans. Inst. Chem. Eng. – 1937. – Vol. 15. – P. 150–166.
116. Carman, P. C. Flow of gases in porous media / P. C. Carman. – New York : Academic Press, 1956. – 182 p.
117. Kozeny, J. Über kapillare Leitung des Wassers im Boden (Aufstieg, Versickerung und Anwendung auf die Bewässerung) / J. Kozeny // Sitzungsber. Akad. Wiss. in Wien, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse, Abt. IIa. – 1927. – Vol. 136. – P. 271–306.
118. Евсеев, Ф. А. Экспериментальная проверка точности метода Кармана – Козени для измерения удельной поверхности частиц / Ф. А. Евсеев, А. Э. Алиев, Е. В. Богданова // Новый университет. Сер. Техн. науки. – 2015. – Т. 43–44, № 9–10. – С. 53–58.
119. Атюцкая, Л. Ю. Контроль удельной поверхности цеолита методом Кармана – Козени в процессе механической активации / Л. Ю. Атюцкая, А. Г. Бебия, И. В. Милукова // Ползуновский альманах. – 2013. – № 1. – С. 95–97.
120. Фокина, Е. Л. Практические методы определения параметров дисперсности порошков оксидных материалов / Е. Л. Фокина, К. А. Кленова // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2014. – Т. 80, № 9. – С. 39–43.
121. Eriksson, M. Evaluation of a permeametry technique for surface area measurements of coarse particulate materials / M. Eriksson, C. Nyström, G. Alderborn // Int. J. Pharmaceut. – 1990. – Vol. 63, No. 3. – P. 189–199.
122. Xu, P. Developing a new form of permeability and Kozeny–Carman constant for homogeneous porous media by means of fractal geometry / P. Xu, B. Yu // Adv. Water Resour. – 2008. – Vol. 31, No. 1. – P. 74–81.
123. Ebrahimi Khabbazi, A. Developing a new form of the Kozeny–Carman parameter for structured porous media through lattice-Boltzmann modeling / A. Ebrahimi Khabbazi, J. S. Ellis, A. Bazylak // Comput. Fluids. – 2013. – Vol. 75. – P. 35–41.
124. Ходаков, Г. С. Метод измерения удельной поверхности высокодисперсных порошков по фильтрации газа / Г. С. Ходаков // Коллоид. журн. – 1995. – Т. 57, № 2. – С. 280–282.
125. Дерягин, Б. В. Определение удельной поверхности порошков методом квазистационарной фильтрации разреженного газа / Б. В. Дерягин, С. П. Внуков, Д. В. Федосеев // Теоретич. вопр. Адсорбции. – 1973. – Вып. 1. – С. 102–110.
126. Dees, P. J. Determination of pore diameter by permeability measurements / P. J. Dees, T. G. Tjan, J. Polderman // Powder Technol. – 1980. – Vol. 27, No. 1. – P. 29–36.
127. Определение удельной поверхности порошкообразных тел по сопротивлению фильтрации разреженного воздуха / Б. В. Дерягин, Н. Н. Захаваева, М. В. Талаев, В. В. Филипповский. – М. : Изд-во Акад. наук СССР, 1957. – 60 с.
128. Носенко, А. А. Методы и устройства для измерения удельной поверхности дисперсных материалов / А. А. Носенко, С. И. Половнева // Изв. вузов. Прикл. химия и биотехнология. – 2017. – Т. 7, № 2. – С. 113–121.
129. Permeability of powder beds formed from spray dried dairy powders in relation to morphology data / E. Börjesson, F. Innings, C. Trägårdh, B. Bergenståhl, M. Paulsson // Powder Technol. – 2016. – Vol. 298. – P. 9–20.
130. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ : в 2 кн. Книга 1 / Дж. Гоулдстейн, Д. Джой, Э. Лифшин, Д. Ньюбери, Ч. Фиори, П. Эчлин. – М. : Мир, 1984. – 303 с.
131. Синдо, Д. Аналитическая просвечивающая микроскопия / Д. Синдо, Т. Оикава. – М. : Техносфера, 2006. – 256 с.

132. Кларк, Э. Р. Микроскопические методы исследования материалов / Э. Р. Кларк, К. Н. Эберхардт. – М. : Техносфера, 2007. – 376 с.
133. Three independent ways to obtain information on pore size distributions of nanofiltration membranes / J. A. Otero, O. Mazarrasa, J. Villasante, V. Silva, P. Prádanos, J. I. Calvo, A. Hernández // *J. Membrane Sci.* – 2008. – V. 309, No. 1–2. – P. 17–27
134. Reverchon, E. Production of loaded PMMA structures using the supercritical CO₂ phase inversion process / E. Reverchon, S. Cardea, E. S. Rappo // *J. Membrane Sci.* – 2006. – V. 273, No. 1–2. – P. 97–105.
135. A simple method for porosity estimation at nanoscale / S. R. Sani, M. Saeedian, A. Mortezaali, G. R. Jafari // *IEEE T. Nanotechnol.* – 2017. – Vol. 16, No. 1. – P. 126–129.
136. Определение параметров пористой структуры в por-Si и por-Al₂O₃ путем компьютерной обработки данных растровой и атомно-силовой микроскопии / Ю. М. Спивак, Е. Н. Соколова, О. С. Петенко, П. Г. Травкин // *Молодой ученый.* – 2012. – № 5. – С. 1–4.
137. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / В. П. Древинг, Г. Г. Муттик, А. Г. Безус и др.; Под ред. А. В. Киселева, В. П. Древинга. – М. : Изд-во МГУ, 1973. – 448 с.
138. Pierre, G. Calorimetry in adsorption and heterogeneous catalysis studies / G. Pierre, C. Gravelle // *Catal. Rev. Sci. Eng.* – 1977. – Vol. 16, No. 1. – P. 37–45.
139. Дубинин, М. М. Теплоты погружения силикагеля и кварца в воду / М. М. Дубинин, А. А. Исирикян, П. И. Бабаев // *Изв. Акад. наук СССР. Сер. хим.* – 1971. – № 9. – С. 2072–2075.
140. Kuhn, W. Freezing point depression of gels produced by high polymer network / W. Kuhn, E. Peterli, H. Majer // *J. Polym. Sci.* – 1955. – V. 16, No. 82. – P. 539–548.
141. A new method for the simultaneous determination of the size and shape of pores: the thermoporometry / M. Brun, A. Lallemand, J. F. Quinson, C. Eyraud // *Thermochim. Acta.* – 1977. – V. 21, No. 1. – P. 59–88.
142. Landry, M. R. Thermoporometry by differential scanning calorimetry: experimental considerations and applications / M. R. Landry // *Thermochim. Acta.* – 2005. – Vol. 433, No. 1–2. – P. 27–50.
143. Changes in pore size distribution during the drying of cellulose fibers as measured by differential scanning calorimetry / S. Park, R. A. Venditti, H. Jameel, J. J. Pawlak // *Carbohydr. polym.* – 2006. – Vol. 66, No. 1. – P. 97–103.
144. Wulff, M. Pore size determination by thermoporometry using acetonitrile / M. Wulff // *Thermochim. Acta.* – 2004. – V. 419, No. 1–2. – P. 291–294.
145. Evaluation of porous structure of resorcinol-formaldehyde hydrogels by thermoporometry / T. Yamamoto, S. R. Mukai, K. Nitta, H. Tamon, A. Endo, T. Ohmoria, M. Nakaiwa // *Thermochim. Acta.* – 2005. – V. 439, No. 1–2. – P. 74–79.
146. Bothun, G. D. Solvent-dependent permeability in asymmetric ceramic membranes with tortuous or non-tortuous mesopores / G. D. Bothun, Q. Ni, S. Ilias // *J. Membrane Sci.* – 2008. – V. 325, No. 2. – P. 982–988.
147. Application of thermoporometry for characterization of mesoporous silicon: In search for probe liquid aimed at large pores / D. Majda, T. Ikonen, A. Krupa, V.-P. Lehto, W. Makowski // *Micropor. Mesopor. Mat.* – 2018. – Vol. 264. – P. 1–7.
148. Nelsen, F. M. Determination of surface area. Adsorption measurements by continuous flow method / F. M. Nelsen, F. T. Eggertsen // *Anal. Chem.* – 1958. – Vol. 30, No. 8. – P. 1387–1390.
149. Вигдергауз, М. С. Применение газовой хроматографии для определения физико-химических свойств веществ / М. С. Вигдергауз, Р. И. Измайлов. – М. : Наука, 1970. – 167 с.
150. Практические работы по адсорбции и газовой хроматографии / Под ред. А. В. Киселева, В. П. Древинга. – М. : Изд-во МГУ, 1968. – 286 с.

151. Физико-химическое применение газовой хроматографии / А. В. Киселев, А. В. Иогансен, К. И. Сакодынский, В. М. Сахаров, Я. И. Яшин, А. П. Карнаухов, Н. Е. Буянова. – М. : Химия, 1973. – 256 с.
152. Порошки и пасты из синтетических алмазов / Ю. И. Никитин, С. М. Уман, Л. В. Коберниченко, Л. М. Мартынова. – Киев : Наукова думка, 1992. – 284 с.
153. Клячко-Гурвич, А. Л. Упрощенный метод определения поверхности по адсорбции воздуха / А. Л. Клячко-Гурвич // Изв. Акад. наук СССР. Сер. хим. – 1961. – № 10. – С. 1884–1886.
154. Буянова, Н. Е. Определение удельной поверхности твердых тел методом тепловой десорбции аргона / Н. Е. Буянова, Г. Б. Гудкова, А. П. Карнаухов // Кинетика и катализ. – 1965. – Т. 6, вып. 6. – С. 1085–1091.
155. Буянова, Н. Е. Определение удельной поверхности дисперсных и пористых материалов / Н. Е. Буянова, А. П. Карнаухов, Ю. А. Алабужев. – Новосибирск : Институт катализа СО АН СССР, 1978. – 74 с.
156. Рябина, А. В. Удельная поверхность дисперсных материалов на основе алюминия / А. В. Рябина, В. И. Кононенко // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2014. – № 2. – С. 3–7.
157. Zhang, L.-H. Thermal desorption methods for porosity characterization of carbons and chars / L. H. Zhang, J. M. Calo // Colloid Surface A. – 2001. – Vol. 187–188. – P. 207–218.
158. Леньшин, А. С. Исследование удельной поверхности перспективных пористых материалов и наноструктур методом тепловой десорбции азота / А. С. Леньшин, Е. В. Мараева // Известия СПбГЭТУ ЛЭТИ. – 2011. – № 6. – С. 9–16.
159. ГОСТ 23401–90 (СТ СЭВ 6746–89) Порошки металлические. Катализаторы и носители. Определение удельной поверхности. – М. : Издательство стандартов, 1991. – 12 с.
160. Пахомов, П. М. Изучение пористости полимеров методом ИК-спектроскопии / П. М. Пахомов, Е. В. Круглова, С. Д. Хижняк // Высокомолек. соед. Сер. Б. – 2000. – Т. 42, № 6. – С. 1081–1088.
161. Трековые мембраны из полиэтилентерефталата / П. М. Пахомов, М. Н. Маланин, Е. В. Круглова, С. Д. Хижняк // Высокомолек. соед. Сер. Б. – 2001. – Т. 43, № 4. – С. 764–768.
162. Пахомов, П. М. ИК-спектроскопический метод определения пористости полимеров / П. М. Пахомов, М. Н. Маланин, С. Д. Хижняк // Высокомолек. соед. Сер. Б. – 2005. – Т. 47, № 6. – С. 1066–1072.
163. Пахомов, П. М. Оценка анизотропии пор в полимерных пленках методом ИК-спектроскопии / П. М. Пахомов, М. Н. Маланин, С. Д. Хижняк // Высокомолек. соед. Сер. А. – 2008. – Т. 50, № 6. – С. 1113–1115.
164. Изучение полимерных смесей и композитов методом ИК-спектроскопии. Новый подход / С. Д. Хижняк, М. Н. Маланин, К.-J. Eichhorn, П. Н. Пахомов // Высокомолек. соед. Сер. А. – 2008. – Т. 50, № 6. – С. 1116–1123.
165. Анализ морфологии полимерных композитов ИК спектроскопическим и микроскопическим методами / В. Е. Ситникова, С. Д. Хижняк, M. Auf der Landwehr, K. J. Eichhorn, П. М. Пахомов // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение. – 2012. – № 18. – С. 37–43.
166. Применение метода дальней ИК спектроскопии для анализа морфологии полимерных композитов / В. Е. Ситникова, С. Д. Хижняк, E. Ruehl, П. М. Пахомов // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение. – 2015. – № 21. – С. 15–19.
167. Infrared absorption by molecular gases to probe porous materials and comparisons with other techniques / J.-M. Hartmann, A. J. Vander, C. Boulet, M. Birot, M.-A. Dourges, T. Toupance, H. El Hamzaoui, P. Ausset, Y. Carré, L. Kocou, V. Capoen, M. Bouazaoui // Micropor. Mesopor. Mat. – 2017. – Vol. 237. – P. 31–37.
168. Свергун, Д. И. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние / Д. И. Свергун, Л. А. Фейгин. – М. : Наука, 1986. – 279 с.

169. Glatter, O. Small-angle X-ray scattering / O. Glatter, O. Kratky. – London : Academic Press. – 1982. – 515 p.
170. Рентгеновское малоугловое рассеяние, синхротронное излучение и структура био- и наносистем / Д. И. Свергун, Э. В. Штыкова, В. В. Волков, Л. А. Фейгин // Кристаллография. – 2011. – Т. 56, № 5. – С. 777–804.
171. Уханова, Е. А. Расчет функции распределения сферических частиц по размерам по данным рентгеновского малоуглового рассеяния / Е. А. Уханова, А. В. Смирнов, Б. А. Федоров // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2009. – Т. 60, № 2. – С. 66–75.
172. Кучко, А. В. Расчет функции распределения объемов наночастиц и удельной поверхности методом статистической регуляризации из индикатрисы рентгеновского малоуглового рассеяния / А. В. Кучко, А. В. Смирнов // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2012. – Т. 3, № 3. – С. 76–91.
173. Smirnov, A. V. Assessment for applicability of the “tangent technique” in X-ray small-angle scattering / A. V. Smirnov, V. Yu. Kalyakin, B. A. Fedorov // *Nanosyst. Phys. Chem. Math.* – 2016. – Vol. 7, No. 6. – P. 1002–1009.
174. Голубев, Е. А. Пористость и структурные параметры шунгитов Карелии по данным малоуглового рассеяния синхротронного излучения и микроскопии / Е. А. Голубев, В. В. Уляшев, А. А. Велигжанин // Кристаллография. – 2016. – Т. 61, № 1. – С. 74–85.
175. Симаков, А. П. Исследование поверхности тонкодисперсных фракций ряда минералов с помощью рентгеновского малоуглового рассеяния / А. П. Симаков, Б. А. Федоров, А. В. Смирнов // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2009. – Т. 9, № 2. – С. 59–66.
176. Кузьменко, А. П. Малоугловое рентгеновское рассеяние наночастицами золота и серебра / А. П. Кузьменко, А. С. Чекаданов, Е. Ю. Орлов // Нанотехника. – 2013. – Т. 36, № 4. – С. 41–42.
177. Выявление особенностей строения поверхности наноразмерных металлических частиц по данным малоуглового рентгеновского рассеяния / В. Г. Додонов, Ю. А. Захаров, В. М. Пугачев, О. В. Васильева // Перспект. матер. – 2016. – № 6. – С. 68–82.
178. Лебедев, В. Т. Малоугловое рассеяние нейтронов в водных растворах фуллерен-содержащих олигопропиленоксидов / В. Т. Лебедев, Ю. В. Кульвелис, Д. Н. Орлова // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2014. – № 10. – С. 100–107.
179. Исследование структуры α -кристаллина методом малоуглового рассеяния нейтронов с вариацией контраста / А. В. Кривандин, Т. Н. Муругова, А. И. Куклин, К. О. Муранов, Н. Б. Полянский, В. Л. Аксенов, М. А. Островский // Биохимия. – 2010. – Т. 75, № 11. – С. 1499–1507.
180. Хроматографическая порометрия / Л. З. Виленчик, О. И. Куренбин, Т. П. Жмакина, Б. Г. Беленький // Докл. Акад. наук СССР. – 1980. – Т. 250, № 2. – С. 381–383.
181. Cheng, W. Static exclusion method for determination of specific pore volume / W. Cheng // *Anal. Chem.* – 1984. – Vol. 56, No. 11. – P. 1781–1785.
182. Hu, Z. Molecular probe technique for the assessment of the carbon molecular sieve structure / Z. Hu, N. Maes, E. F. Vansant // *J. Porous Mat.* – 1995. – Vol. 2, No. 1. – P. 19–23.
183. Lamond, T. G. 6Å molecular sieve properties of saran-type carbons / T. G. Lamond, J. E. Metcalf, P. L. Walker // *Carbon.* – 1965. – Vol. 3, No. 1. – P. 59–63.
184. Ильинский, Г. А. Определение плотности минералов / Г. А. Ильинский. – Л. : Недра, 1975. – 119 с.
185. Кивилис, С. С. Плотномеры / С. С. Кивилис. – М. : Энергоиздат, 1980. – 280 с.
186. Neimark, A. V. Calibration of pore volume in adsorption experiments and theoretical models / A. V. Neimark, P. I. Ravikovitch // *Langmuir.* – 1997. – Vol. 13, No. 19. – P. 5148–5160.

187. Talu, O. Molecular simulation of adsorption: Gibbs dividing surface and comparison with experiment / O. Talu, A. Myers // *AICHE J.* – 2001. – Vol. 47, No. 5. – P. 1160–1168.
188. Tamari, S. Optimum design of the constant-volume gas pycnometer for determining the volume of solid particles / S. Tamari // *Meas. Sci. Technol.* – 2004. – Vol. 15, No. 3. – P. 549–558.
189. Определение объема поровых каналов пористых материалов по удалению из них воды при испарении / С. В. Габелков, В. В. Макаренко, А. Г. Миронова, М. П. Старолат, Р. В. Тарасов, А. Г. Шепелев // *Огнеуп. техн. керам.* – 2006. – № 12. – С. 41–47.
190. Semel, F. J. Porosity analysis of PM materials by helium pycnometry / F. J. Semel, D. A. Lados // *Powder Metall.* – 2006. – Vol. 49, No. 2. – P. 173–182.
191. Density measurements of coal samples by different probe gases and their interrelation / S. Saha, B. K. Sharma, S. Kumar, G. Sahu, Y. P. Badhe, S. S. Tambe, B. D. Kulkarni // *Fuel.* – 2007. – Vol. 86, No. 10–11. – P. 1594–1600.
192. Dral, A. P. Analyzing microporosity with vapor thermogravimetry and gas pycnometry / A. P. Dral, J. E. ten Elshof // *Micropor. Mesopor. Mat.* – 2018. – Vol. 258. – P. 197–204.
193. Donato, I. D. Porosity determination with helium pycnometry as a method to characterize waterlogged woods and the efficacy of the conservation treatments / I. D. Donato, G. Lazzara // *Archaeometry.* – 2012. – Vol. 54, No. 5. – P. 906–915.
194. Метод контактной эталонной порометрии / Ю. М. Вольфович, В. Е. Сосенкин, Е. И. Школьников, В. С. Багоцкий // *Докл. Акад. наук СССР.* – 1977. – Т. 232, № 3. – С. 603–606.
195. The standard contact porosimetry / Yu. M. Volkovich, V. S. Bagotzky, V. E. Sosenkin, I. A. Blinov // *Colloid Surface A.* – 2001. – Vol. 187–188. – P. 349–365.
196. Исследование пористой структуры и гидрофильно-гидрофобных свойств газодиффузионных слоев электродов топливных элементов с протонопроводящей мембраной / Ю. М. Вольфович, В. Е. Сосенкин, Н. Ф. Никольская, Т. Л. Кулова // *Электрохимия.* – 2008. – Т. 44, № 3. – С. 300–308.
197. Исследование пористой структуры фрикционных композиционных углеродных материалов методами адсорбционной и эталонной контактной порометрии / Е. В. Коган, Ю. М. Вольфович, В. В. Кулаков, А. М. Кенигфест, В. В. Авдеев, В. Е. Сосенкин, Н. Ф. Никольская // *Неорган. материалы.* – 2012. – Т. 48, № 7. – С. 776–780.
198. Kononenko, N. A. Structure of perfluorinated membranes investigated by method of standard contact porosimetry / N. A. Kononenko, M. A. Fomenko, Yu. M. Volkovich // *Adv. Colloid Interfac.* – 2015. – Vol. 222. – С. 425–435.
199. Собина, Е. П. Разработка метрологического обеспечения измерений сорбционных свойств твердых веществ и материалов / Е. П. Собина // *Техническое регулирование в едином экономическом пространстве : сборн. статей Всеросс. заочн. науч.-практ. конф. с междунар. участ.* – Екатеринбург, 2015. – С. 102–110.
200. Опыт создания стандартных образцов пористости и плотности горных пород, пересеченных скважиной / Г. В. Горбунов, А. Н. Демянов, А. А. Демидов, Р. З. Закиров, А. А. Кирилов, Д. П. Налобин, В. В. Нехорошев, В. Е. Пастушенко // *Стандартные образцы.* – 2011. – № 4. – С. 21–32.
201. Козыряцкий, Н. Г. Стандартные образцы для метрологического обеспечения измерений открытой пористости зерна / Н. Г. Козыряцкий // *Каротажник.* – 2009. – № 3 (180). – С. 59–66.
202. Козыряцкий, Н. Г. Стандартные образцы для метрологического обеспечения измерений абсолютной газопроницаемости зерна / Н. Г. Козыряцкий // *Каротажник.* – 2016. – № 9 (267). – С. 73–84

203. Создание стандартного образца удельной поверхности наноструктурированного порошка иридия / Е. В. Осинцева, А. С. Казаков, Е. П. Александров, О. Н. Кремлева // Стандартные образцы. – 2011. – № 4. – С. 41–48.
204. К разработке стандартных образцов пористой структуры адсорбентов, катализаторов и других пористых материалов / Б. С. Коган, В. И. Малкиман, Л. Н. Манаева, В. И. Дегтярев, Д. П. Налобин // Стандартные образцы. – 2007. – № 1. – С. 14–23.
205. Röhl-Kuhn, B. Development of porous and dispersed CRM / B. Röhl-Kuhn, K. Meyer, P. Klobes, T. Fritz // Fresen. J. Anal. Chem. – 1998. – Vol. 360, No. 3–4. – P. 393–397.
206. Röhl-Kuhn, B. Simultaneous confidence and prediction bands in the certification of pressure-volume curves for the pore size analysis of solids by means of mercury porosimetry / B. Röhl-Kuhn, J. Polzehl, P. Klobes // Accred. Qual. Assur. – 2006. – Vol. 11, No. 3. – P. 107–115.
207. Ferraris, C. Identifying improved standardized tests for measuring cement particle size and surface area / C. Ferraris, E. Garboczi // Transp. Res. Record. – 2013. – Vol. 2342. – P. 10–16.
208. Ilavsky, J. Mercury intrusion porosimetry of plasma-sprayed ceramic / J. Ilavsky, C. C. Berndt, J. Karthikeyan // J. Mater. Sci. – 1997. – Vol. 32, No. 15. – P. 3925–3932.
209. Investigation of pore structure in cobalt chrome additively manufactured parts using X-ray computed tomography and three-dimensional image analysis / F. H. Kim, S. P. Moylan, E. J. Garboczi, J. A. Slotwinski // Additive Manuf. – 2017. – Vol. 17. – P. 23–38.
210. Measurement of particle size distribution and specific surface area for crushed concrete aggregate fines / R. Cepuritis, E. J. Garboczi, C. F. Ferraris, S. Jacobsen, B. E. Sørensen // Adv. Powder Technol. – 2017. – Vol. 28, No. 3. – P. 706–720.
211. Determination of closed porosity in rocks by small-angle neutron scattering / J. Bahadur, C. R. Medina, L. He, Y. B. Melnichenko, J. A. Rupp, T. P. Blach, D. F. R. Mildner // J. Appl. Cryst. – 2016. – Vol. 49, Part 6. – P. 2021–2030.
212. Allen, A. J. Characterization of ceramics by X-ray and neutron small-angle scattering / A. J. Allen // J. Am. Ceram. Soc. – 2005. – Vol. 88, No. 6. – P. 1367–1381.
213. Do, C. T. Microstructure and thermal conductivity of hydrated calcium silicate board materials / C. T. Do, D. P. Bentz, P. E. Stutzman // J. Build. Phys. – 2007. – Vol. 31, No. 1. – P. 55–67.
214. Characterization of mechanochemically synthesized MOFs / M. Klimakow, P. Klobes, K. Rademann, F. Emmerling // Micropor. Mesopor. Mat. – 2012. – Vol. 154. – P. 113–118.
215. On the nanostructure of micrometer-sized cellulose beads / A. F. Thünemann, P. Klobes, C. Wieland, S. Bruzzano // Anal. Bioanal. Chem. – 2011. – Vol. 401, No. 4. – P. 1101–1108.
216. Nondestructive characterization of porous ceramics by X-ray refraction / K.-W. Harbich, F. E. Fensch-Kleemann, B. Röhl-Kuhn, P. Klobes // Stud. Surf. Sci. Catal. – 2002. – Vol. 144. – P. 693–699.
217. Harbich, K.-W. Microstructural characterization of porous materials by two-dimensional X-ray refraction topography / K.-W. Harbich, P. Klobes, M. P. Hentschel // Colloid Surface A. – 2004 – Vol. 241, No. 1–3. – P. 225–229.
218. Microstructure characterisation of ceramics via 2D and 3D X-ray refraction techniques / A. Kupsch, B. R. Müller, A. Lange, G. Bruno // J. Eur. Ceram. Soc. – 2017. – Vol. 37, No. 5. – P. 1879–1889.
219. Characterisation of porous titania yttrium oxide compounds by mercury intrusion porosimetry and X-ray refractometry / G. Tzschichholz, G. Steinborn, M. P. Hentschel, A. Lange, P. Klobes // J. Porous Mat. – 2011. – Vol. 18, No. 1. – P. 83–88.

220. Kemball, C. On the surface tension of mercury / C. Kemball // *T. Faraday Soc.* – 1946. – Vol. 42. – P. 526–537.
221. Bonfield, W. Surface tension of mercury on glass, molybdenum and tungsten substrates / W. Bonfield // *J. Mater. Sci.* – 1972. – Vol. 7, No. 2. – P. 148–152.
222. Cook, R. A. Experiments on the contact angle between mercury and hardened cement paste / R. A. Cook, K. C. Hover // *Cement Concrete Res.* – 1991. – Vol. 21, No. 6. – P. 1165–1175.
223. Roberts, H. K. The surface tension of mercury and the adsorption of water vapour and some saturated hydrocarbons on mercury / H. K. Roberts // *J. Chem. Soc.* – 1964. – P. 1907–1915.
224. Мелик-Гайказян, В. И. Измерение межфазного натяжения жидких границ раздела по форме висячей капли. I. Ртуть в вакууме / В. И. Мелик-Гайказян, В. В. Ворончихина, Э. А. Захарова // *Известия Томского политехн. ин-та.* – 1975. – Т. 197 : Неорган. химия. – С. 57–63.
225. Dullien, F. A. L. Porous media: fluid transport and pore structure / F. A. L. Dullien. – San Diego : Academic Press, 1991. – 574 p.
226. Kloubek, J. Hysteresis in porosimetry / J. Kloubek // *Powder Technol.* – 1981. – Vol. 29, No. 1. – P. 63–73.
227. Rigby, S. P. MF-DFT and experimental investigations of the origins of hysteresis in mercury porosimetry of silica materials / S. P. Rigby, P. I. Chigada // *Langmuir.* – 2010. – Vol. 26, No. 1. – P. 241–248.
228. Salmas, C. Mercury porosimetry: Contact angle hysteresis of materials with controlled pore structure / C. Salmas, G. Androutopoulos // *J. Colloid Interf. Sci.* – 2001. – Vol. 239, No. 1. – P. 178–189.
229. Sample size effects on the application of mercury injection capillary pressure for determining the storage capacity of tight gas and oil shales / J. T. Comisky, M. Santiago, B. McCollom, A. Buddhala, K. E. Newsham // *Canadian Unconventional Resources Conference.* – Alberta, 2011. – P. 1–23.
230. Metz, F. Systematic mercury porosimetry investigations on sandstones / F. Metz, D. Knöfel // *Mater. Struct.* – 1992. – Vol. 25, No. 3. – P. 127–136.
231. Wagner, Z. E. Empirical correction factors involved in mercury porosimetry / Z. E. Wagner // *Powder Technol.* – 1983. – Vol. 35, No. 1. – P. 83–87.
232. Cook, R. A. Mercury porosimetry of cement-based materials and associated correction factors / R. A. Cook, K. C. Hover // *Constr. Build. Mater.* – 1993. – Vol. 7, No. 4. – P. 231–240.
233. Sigal, R. F. A methodology for blank and conformance corrections for high pressure mercury porosimetry / R. F. Sigal // *Meas. Sci. Technol.* – 2009. – Vol. 20, No. 4. – P. 045108.
234. The SCI/IUPAC/NPL project on surface area standards / D. H. Everett, G. D. Parfitt, K. S. W. Sing, R. J. Wilson // *Appl. Chem. Biotechnol.* – 1974. – Vol. 24, No. 4–5. – P. 199–219.
235. Badalyan, A. Analysis of uncertainties in manometric gas-adsorption measurements. I: Propagation of uncertainties in BET analyses / A. Badalyan, P. Pendleton // *Langmuir.* – 2003. – Vol. 19, No. 19. – P. 7919–7928.
236. Pendleton, P. Gas adsorption data uncertainty and propagation analyses / P. Pendleton, A. Badalyan // *Adsorption.* – 2005. – Vol. 11. – P. 61–66.
237. Badalyan, A. Sample container temperature gradient influence on the BET specific surface area / A. Badalyan, P. Pendleton // *J. Colloid Interf. Sci.* – 2005. – Vol. 283, No. 2. – P. 605–608.

238. Pendleton, P. Uncertainty in amount adsorbed and surface excess from uncertainty in high-pressure gas adsorption data / P. Pendleton // *Stud. Surface Sci. Catal.* – 2006. – Vol. 160. – P. 389–396.
239. Pendleton, P. Uncertainty in pore volumes derived from α_S -analyses and from the theory for volume filling of micropores / P. Pendleton, A. Badalyan // *Colloid Surface A.* – 2007. – Vol. 300, No. 1–2. – P. 253–258.
240. Badalyan, A. Analysis of uncertainties in manometric gas-adsorption measurements. II. Uncertainty in α_S -analyses and pore volumes / A. Badalyan, P. Pendleton // *J. Colloid Interf. Sci.* – 2008. – Vol. 326, No. 1. – P. 1–7.
241. Uncertainty in pore size distribution derived from adsorption isotherms: I. Classical methods / S. H. Madani, A. Badalyan, M. J. Biggs, P. Pendleton // *Micropor. Mesopor. Mat.* – 2015. – Vol. 214. – P. 210–216.
242. Uncertainty in pore size distribution derived from adsorption isotherms: II. Adsorption integral approach / S. H. Madani, L. H. Diaz, M. J. Biggs, P. Pendleton // *Micropor. Mesopor. Mat.* – 2015. – Vol. 214. – P. 217–223.
243. Adsorptive characterization of porous solids: Error analysis guides the way / M. F. D. Lange, T. J. H. Vlught, J. Gascon, F. Kapteijn // *Micropor. Mesopor. Mat.* – 2014. – Vol. 200. – P. 199–215.
244. A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area / G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki // *Science.* – 2005. – Vol. 309, No. 5743. – P. 2040–2042.
245. A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability / J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 130, No. 42. – P. 13850–13851.
246. Pat. GB2193202A United Kingdom, IPC C01B39/023. Zeolite sigma-1 / A. Stewart, patent holder Imperial Chemical Industries Ltd. – № 8717794; fil. 31.07.86, publ. 1988.
247. Greenberg, D. B. An investigation of the viscous and inertial coefficients for the flow of gases through porous sintered metals with high pressure gradients / D. B. Greenberg, E. Weger // *Chem. Eng. Sci.* – 1960. – Vol. 12, No. 1. – P. 8–19.
248. Comparison of different filter aid permeability test methods / W. Li, C. Kiser, Q. Richard, E. Mayer // *Filtration.* – 2007. – Vol. 7, No. 2. – P. 127–131.
249. Pulkrabek, W. W. The effect of temperature on the permeability of a porous material / W. W. Pulkrabek, W. E. Ibele // *Int. J. Heat Mass Tran.* – 1987. – Vol. 30, No. 6. – P. 1103–1109.
250. Начинкин, О. П. Полимерные микрофильтры / О. П. Начинкин. – М. : Химия, 1985. – 216 с.
251. Bodaghi, M. A Quantitative evaluation of the uncertainty of permeability measurements in constant thickness fibre reinforcements (RTM) / M. Bodaghi, P. Gonçalves, N. C. Correia // *ECCM16 – 16th European Conference on Composite Materials.* – Seville, 2014. – P. 1–8.
252. Dong, C. Uncertainty analysis for fiber permeability measurement / C. Dong // *J. Manuf. Sci. E.-T. ASME.* – 2005. – Vol. 127, No. 4. – P. 907–911.
253. Sharma, S. Permeability measurement methods in porous media of fiber reinforced composites / S. Sharma, D. A. Siginer // *Appl. Mech. Rev.* – 2010. – Vol. 63, No. 2. – P. 020802.
254. Roy, T. A. Method to estimate the accuracy of 1-D flow based permeability measuring devices / T. Roy, H. Tan, K. M. Pillai // *J. Compos. Mater.* – 2007. – Vol. 41, No. 17. – P. 2037–2055.

255. Tan, H. A method to estimate the accuracy of radial flow based permeability measuring devices / H. Tan, K. M. Pillai // *J. Compos. Mater.* – 2009. – Vol. 43, No. 21. – P. 2307–2332.
256. Stereolithography specimen to calibrate permeability measurements for RTM flow simulations / G. Morren, J. Gu, H. Sol, B. Verleye, S. Lomov // *Adv. Compos. Lett.* – 2006. – Vol. 15, No. 4. – P. 119–125.
257. Vechart, A. Design and evaluation of an idealized porous medium for calibration of permeability measuring devices / A. Vechart, R. Masoodi, K. M. Pillai // *Adv. Compos. Lett.* – 2010. – Vol. 19, No. 1. – P. 35–49.
258. Pillai, K. M. Calibration of one-dimensional flow setup used for estimating fabric permeability using three different reference media / K. M. Pillai, B. Barari // *Polym. Composite.* – 2016. – Vol. 37, No. 3. – P. 925–935.
259. СОМЕТ R/GM/11:2010 Положение о сличениях эталонов национальных метрологических институтов КОМЕТ [Электронный ресурс] // КОМЕТ. – 2010. – Режим доступа: http://www.coomet.org/RU/doc/r11_2010.pdf.
260. Р 50.2.078–2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Порядок подготовки к утверждению государственных первичных эталонов единиц величин. – М.: Стандартинформ, 2012. – 23 с.
261. ГОСТ ISO Guide 35–2015 Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации). – М.: Стандартинформ, 2017. – 65 с.
262. CCQM guidance note for key comparison [Электронный ресурс] // CCQM. – 2013. – Режим доступа: https://www.bipm.org/cc/CCQM/Allowed/19/CCQM13-22_Consensus_KCRV_v10.pdf.
263. Certification Report. Certified Reference Material BAM-P106. Porosity Properties of Nanoporous Titanium Dioxide [Электронный ресурс] // BAM. – 2012. – Режим доступа: https://rrr.bam.de/RRR/Content/DE/Downloads/RM-Zertifikate/RM-Poroese-RM/bam_p106repe.pdf?__blob=publicationFile.
264. ГОСТ Р 50779.60–2017 (ИСО 13528:2015) Статистические методы. Применение при проверке квалификации посредством межлабораторных испытаний. – М.: Стандартинформ, 2017. – 90 с.
265. Червяковская, Н. Н. Методика разработки рабочих поверочных схем для средств измерений / Н. Н. Червяковская, В. Л. Соломахо // *Вестник БНТУ. Приборостроение. Информатика.* – 2007. – № 3. – С. 29–33.
266. Шишкин, И. Ф. Теоретическая метрология. В 2 ч. Ч. 2. Обеспечение единства измерений / И. Ф. Шишкин. – СПб.: Питер, 2012. – 240 с.
267. ГОСТ Р 8.694–2010 (Руководство ИСО 35:2006) Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы материалов (веществ). Общие статистические принципы определения метрологических характеристик. – М.: Стандартинформ, 2012. – 78 с.
268. РМГ 93–2015 Государственная система обеспечения единства измерений. Оценивание метрологических характеристик стандартных образцов. – М.: Стандартинформ, 2016. – 32 с.
269. Р 50.2.031–2003 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Методика оценивания характеристики стабильности. – М.: Госстандарт России. – 12 с.
270. ГОСТ 34100.3–2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008 Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения. – М.: Стандартинформ, 2018. – 112 с.

271. Приказ № 128 от 29.01.2015 «Об утверждении государственного первичного эталона единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и размера пор твердых веществ и материалов» [Электронный ресурс] // Росстандарт. – 2018. – Режим доступа: <https://www.gost.ru/portal/gost/home/activity/documents/orders#/order/3800>.
272. Приказ № 2341 от 09.11.2018 «Об утверждении государственной поверочной схемы для средств измерений удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и размера пор твердых веществ и материалов» [Электронный ресурс] // Росстандарт. – 2018. – Режим доступа: <https://www.gost.ru/portal/gost/home/activity/documents/orders#/order/56275>.
273. ГОСТ 34100.3.1–2017/ISO/IEC Guide 98-3/Suppl 1:2008 Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения. Дополнение 1. Трансформирование распределений с использованием метода Монте-Карло. – М. : Стандартинформ, 2018. – 84 с.
274. ГСССД 3–77 Ртуть. Плотность ртути и коэффициент термического расширения при атмосферном давлении и температурах от 0 до 350 °С. – М. : Издательство стандартов, 1978. – 8 с.
275. ГСССД МР 228–2014 Методика расчетного определения термодинамических свойств, коэффициентов динамической вязкости и теплопроводности азота при температурах 65...1000 К и давлениях до 200 МПа на основе таблиц ССД «ГСССД 283-2013». – М. : Стандартинформ, 2014. – 29 с.
276. ГСССД 138–89 Таблицы стандартных справочных данных. Гелий, неон, аргон, криптон, ксенон. Динамическая вязкость и теплопроводность при атмосферном давлении (0,101325 МПа) в диапазоне температур от нормальных точек кипения до 5000 К. – М.: Издательство стандартов, 1992. – 19 с.
277. ГСССД 92–86 Таблицы стандартных справочных данных. Гелий-4. Коэффициенты динамической вязкости и теплопроводности при температурах 2,2...1000 К и давлениях от соответствующих разреженному газу до 100 МПа. – М. : Издательство стандартов, 1986. – 12 с.
278. Thermophysical Properties of Fluid Systems [Электронный ресурс] // NIST. – 2018. – Режим доступа: <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>
279. BAM – RRR – RM | Porous reference materials [Электронный ресурс] // BAM. – 2016. – Режим доступа: <https://rrr.bam.de/RRR/Navigation/EN/Reference-Materials/RM-Certificates-reports/Porous-RM/porous-rm.html>.
280. Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений [Электронный ресурс] // ФГИС «Аршин». – 2020. – Режим доступа: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry>.
281. Fundamental Physical Constants from NIST // NIST. – 2019. – Режим доступа: <https://www.physics.nist.gov/cuu/Constants/>
282. МИ 2230–92 Рекомендация. Государственная система обеспечения единства измерений. Методика количественного обоснования поверочных схем при их разработке. – СПб. : НПО «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», 1992. – 26 с.
283. МИ 187–86 Методические указания. Государственная система обеспечения единства измерений. Средства измерений. Критерии достоверности и параметры методик поверки. – М. : Издательство стандартов, 1987. – С. 3–11.
284. МИ 188–86 Методические указания. Государственная система обеспечения единства измерений. Средства измерений. Установление значений параметров методик поверки. М. : Издательство стандартов, 1987. – С. 12–39.

285. EURAMET/cg-19/v.01 Guidelines on the Determination of Uncertainty in Gravimetric Volume Calibration. – Braunschweig : EURAMET e.V., 2009. – 20 p.
286. The International System of Units (SI) [Электронный ресурс] // Bureau International des Poids et Mesures. – 2019. – Режим доступа: <https://www.bipm.org/utis/common/pdf/si-brochure/SI-Brochure-9-EN.pdf>.
287. Медведевских, С. В. Лаборатория метрологического обеспечения nanoиндустрии, спектральных методов анализа и стандартных образцов / С. В. Медведевских, Е. П. Собина // Стандартные образцы. – 2012. – № 3. – С. 85–91.
288. 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.
289. 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.
290. 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.
291. 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 // Изм. техн. – 2014. – № 11. – С. 48–51.
292. 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.
293. Собина, Е. П. Разработка аттестованного стандартного образца нанопористого оксида алюминия / Е. П. Собина // Измерительная техника. – 2016. – № 8. – С. 68–72.
294. Система стандартных образцов научного методического центра государственной службы стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов ФГУП «УНИИМ» / Е. В. Осинцева, С. Т. Агишева, 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.
295. Собина, Е. П. Разработка комплекта стандартных образцов открытой пористости твердых веществ, материалов (имитаторов) / Е. П. Собина // Стандартные образцы. – 2016. – № 2. – С. 36–43.
296. 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.
297. Собина, Е. П. Разработка стандартного образца удельной поверхности кварцевого песка / Е. П. Собина // Стандартные образцы. – 2017. – Т. 13, № 2–3. – С. 21–26.
298. 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.
299. Собина, Е. П. Состояние и перспективы развития метрологии порометрии / Е. П. Собина // Альманах современной метрологии. – 2018. – № 14. – С. 58–71.

300. 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.
301. 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, патентообладатель Уральск. научно-исследоват. ин-т метрологии. – № 2015103588/05 ; заявл. 03.02.15, опубл. 2016.
302. Собина, Е. П. Разработка метрологического обеспечения измерений сорбционных свойств твердых веществ и материалов / Е. П. Собина // Техническое регулирование в едином экономическом пространстве : сборн. статей Всеросс. заочн. науч.-практ. конф. с междунар. участ. – Екатеринбург, 2015. – С. 102–109.
303. 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.
304. 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.
305. 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.
306. 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.
307. 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.
308. 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).
309. 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).
310. 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).
311. 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).

312. 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).

313. 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).

314. 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.

315. 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.

316. 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.

317. 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.

318. 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.

319. 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.

320. 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.

321. 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.

322. 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.

323. 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.

324. 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.
325. Собина, Е. П. Состояние и перспективы развития метрологического обеспечения газодсорбционного метода / Е. П. Собина // Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии : тез. докл. IV Всеросс. науч. молод. школы-конф. – Омск, 2014. – С. 381–382.
326. 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.
327. 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.
328. 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.
329. 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.
330. 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.
331. 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.
332. 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.
333. 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.
334. 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.
335. Корюкова, В. А. Метрологическое обеспечение газодсорбционного анализа / В. А. Корюкова, Е. П. Собина // Стандартные образцы в измерениях и технологиях : сборн. труд. III Междунар. науч. конф. – Екатеринбург, 2018. – С. 91–92.
336. 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.
337. Собина, Е. П. Метрология порометрии и проницаемости твердых веществ и материалов / Е. П. Собина // Метрология-2019 : тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. – Минск, 2019.

338. 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.

339. 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/RU_Annotation_Aronov.pdf.

340. 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.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Акты о внедрении результатов диссертации

Федеральное государственное унитарное предприятие
«Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
(ФГУП «УНИИМ»)

620000 г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д. 4
тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39, E-mail: uniim@uniim.ru

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГУП «УНИИМ

С.В. Медведевских



№ 12 2019 г.

А К Т

о внедрении результатов диссертации
на соискание ученой степени доктора технических наук
Собина Егора Павловича

на тему «Совершенствование системы метрологического обеспечения средств измерений пористости и проницаемости твердых веществ и материалов»

Председатель комиссии: Казанцев В.В., к.х.н., зам директора по научной работе

Члены комиссии: Мигаль П.В., зам. зав. лаб. 251 ФГУП «УНИИМ».

Вострокнутова Е.В., инж. I кат.

Составили настоящий акт о том, что результаты диссертационного исследования Собина Егора Павловича на тему «Совершенствование системы метрологического обеспечения средств измерений пористости и проницаемости твердых веществ и материалов», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук внедрены в деятельность ФГУП «УНИИМ».

Результаты диссертационной работы нашли применение при:

- создании ГЭТ 210 государственного первичного эталона единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ, включающего 5 эталонных установок, которые состоят из высокоточных средств измерений и реализуют следующие высокоточные методы измерений: газоадсорбционный, метод ртутной порометрии, метод гидростатического взвешивания, методы гелиевой пикнометрии при атмосферных и пластовых условиях, метод стационарной фильтрации;
- разработке 5 методик воспроизведения и 5 методик расчета неопределенности сорбционных свойств, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости непористого SiO_2 ,

микропористого цеолита, мезопористых оксидов Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 и углерода, макропористых образцов на основе Al_2O_3 ;

- разработке 16 стандартных образцов утвержденного типа, которые успешно опробованы при испытаниях в целях утверждения 14 типов средств измерений сорбционных свойств, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости, при реализации поверки и калибровки газоадсорбционных анализаторов, ртутных порозиметров, анализаторов пористости и газопроницаемости;
- разработке государственной поверочной схемы для средств измерений удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ и материалов.
- при участии в 6 международных сличениях под эгидой КККВ МБМВ и КОOMET.

Внедрение результатов диссертации Собина Е.П. впервые позволило обеспечить прослеживаемость средств измерений сорбционных свойств, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости к ГЭТ 210 Государственному первичному эталону единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ и материалов

Председатель комиссии:
зам директора по научной работе



В.В. Казанцев
«04» 12 2019 г.

Члены комиссии:

Зам. зав. лаб. 251



П.В. Мигаль
«04» 12 2019 г.

Инж. I кат. лаб. 251



Е.В. Вострокнутова
«04» 12 2019 г.

УТВЕРЖДАЮ

Зам. генерального директора

ООО «ЭкогеосПром»

Гнедов А.А.



«27» декабря 2019 г.

А К Т

о внедрении результатов диссертации
на соискание ученой степени доктора технических наук
Собина Егора Павловича

на тему «Совершенствование системы метрологического обеспечения средств измерений пористости и проницаемости твердых веществ и материалов»

Составили настоящий акт о том, что результаты диссертационного исследования Собина Егора Павловича на тему «Совершенствование системы метрологического обеспечения средств измерений пористости и проницаемости твердых веществ и материалов», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук применяются в деятельности ООО «ЭкогеосПром».

Результаты диссертационной работы нашли применение при:

1. проведении испытаний приборов для измерения газопроницаемости и открытой пористости ППМетр (ФИФ №75650-19)
2. разработке методики поверки МП 116-251-2018 «ГСИ. Приборы для измерения газопроницаемости и открытой пористости ППМетр. Методика поверки», в которой предусмотрено применение разработанных в диссертации стандартных образцов утвержденных типов:
 - ГСО 10799-2016 (ГП СО УНИИМ) (интервал аттестованных значений коэффициента газопроницаемости от 0,1 до 5000 10^{-3} мкм² (мД), границы допускаемой относительной погрешности аттестованного значения при $P=0,95 \pm 3,0$ %);
 - стандартные образцы открытой пористости твердых веществ, материалов (имитаторы) ГСО 10583-2015 (комплект ОПТВ СО УНИИМ) (интервал аттестованных значений открытой пористости от 4 до 51 %, границы допускаемой абсолютной погрешности аттестованного значения при $P=0,95 \pm 0,05$ %).

Таким образом, результаты диссертационной работы Собина Е.П. впервые позволили обеспечить средствами поверки, калибровки и испытаний средств измерений открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ и материалов.

Инженер по метрологии
ООО «ЭкогеосПром»

Шлейчков А.
«27» декабря 2019 г.

УТВЕРЖДАЮ



А К Т

о внедрении результатов диссертации
на соискание ученой степени доктора технических наук
Собина Егора Павловича

на тему «Совершенствование системы метрологического обеспечения средств измерений пористости и проницаемости твердых веществ и материалов»

Составили настоящий акт о том, что результаты диссертационного исследования Собина Егора Павловича на тему «Совершенствование системы метрологического обеспечения средств измерений пористости и проницаемости твердых веществ и материалов», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук применяются в деятельности ООО «Промэнерголаб», г. Москва.

Результаты диссертационной работы нашли применение при:

1. проведении испытаний приборов для измерения удельной поверхности, удельного объема пор и диаметра пор дисперсных и пористых материалов; анализатор газоадсорбционный SURFER (ФИФ №58112-14)

2. разработке методики поверки МП 27-251-2014 «ГСИ. Анализаторы газоадсорбционные SURFER. Методика поверки», в которой предусмотрено применение разработанных в диссертации стандартных образцов утвержденных типов:

- стандартный образец сорбционных свойств нанопористого модифицированного силикагеля ГСО 9935-2011 (комплект НМС СО УНИИМ) со следующими метрологическими характеристиками:

- интервал аттестованных значений удельной поверхности от 400 до 1600 м²/г, границы относительной погрешности аттестованного значения ± 2,0 %;
- интервал аттестованных значений удельного объема пор от 0,2 до 2,0 см³/г, границы относительной погрешности аттестованного значения ± 4,0 %;
- интервал аттестованных значений среднего диаметра пор от 2 до 10 нм, границы относительной погрешности аттестованного значения ± 3,0 %;
- интервал аттестованных значений преобладающего диаметра пор (рассчитанного по десорбционной ветви изотермы) от 2 до 10 нм, границы относительной погрешности аттестованного значения ± 3,0 %;
- интервал аттестованных значений сорбционной емкости по азоту при минус 196°С и равновесном давлении азота P/P₀=0,05; 0,40; 0,99; от 100 до 1800 см³ (н.у.)/г, границы относительной погрешности аттестованного значения ± 4,0 %.

Таким образом, результаты диссертационной работы Собина Е.П. впервые позволили обеспечить средствами поверки, калибровки и испытаний средств измерений удельной поверхности, удельного объема пор и диаметра пор дисперсных и пористых материалов.

Зам. начальника отдела развития
ООО «Промэнерголаб»

Бутякин С.В.

«30» 12 2019 г.

УТВЕРЖДАЮ



Директор
АО «Геологика»
Чернищев Д.В.

2019 г.

А К Т

о внедрении результатов диссертации
на соискание ученой степени доктора технических наук
Собина Егора Павловича

на тему «Совершенствование системы метрологического обеспечения средств измерений пористости и проницаемости твердых веществ и материалов»

Составили настоящий акт о том, что результаты диссертационного исследования Собина Егора Павловича на тему «Совершенствование системы метрологического обеспечения средств измерений пористости и проницаемости твердых веществ и материалов», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук применяются в деятельности АО «Геологика».

Результаты диссертационной работы нашли применение при:

1. проведении испытаний приборов для измерения открытой пористости цилиндрических и кубических образцов керна в барических условиях: порозиметры газоволюметрические ПИК-П (ФИФ №76023-19) и для измерений коэффициента газопроницаемости и открытой пористости керна: анализаторы газопроницаемости и пористости ПИК-ПП (ФИФ №73989-19);
2. разработке методики поверки МП 78-251-2018 «ГСИ. Порозиметры газоволюметрические ПИК-П. Методика поверки», в которой предусмотрено применение разработанных в диссертации стандартных образцов утвержденных типов:
 - стандартные образцы открытой пористости твердых веществ, материалов (имитаторы) ГСО 10583-2015 (комплект ОПТВ СО УНИИМ) (интервал аттестованных значений открытой пористости от 4 до 51 %, границы допускаемой абсолютной погрешности аттестованного значения при $P=0,95 \pm 0,05$ %);
3. разработке методики поверки МП 77-251-2018 «ГСИ. Анализатор газопроницаемости и пористости ПИК-ПП. Методика поверки», в которой предусмотрено применение разработанных в диссертации стандартных образцов утвержденных типов:
 - стандартные образцы открытой пористости твердых веществ, материалов (имитаторы) ГСО 10583-2015 (комплект ОПТВ СО УНИИМ) (интервал аттестованных значений открытой пористости от 4 до 51 %, границы допускаемой абсолютной погрешности аттестованного значения при $P=0,95 \pm 0,05$ %);
 - стандартные образцы газопроницаемости горных пород (имитаторы) ГСО 10799-2016 (ГП СО УНИИМ) (интервал аттестованных значений коэффициента газопроницаемости от 0,1 до $5000 \cdot 10^{-3}$ мкм² (мД), границы допускаемой относительной погрешности аттестованного значения при $P=0,95 \pm 3,0$ %).

Таким образом, результаты диссертационной работы Собина Е.П. впервые позволили обеспечить средствами поверки, калибровки и испытаний средств измерений коэффициента газопроницаемости и открытой пористости.

Технический директор
АО «Геологика»



Третьяков М.М.
«30» декабря 2019 г.

УТВЕРЖДАЮ



Генеральный директор
ООО «СИ-ЛАБ»
Харкевич С.И.

"27" 12 2019 г.

А К Т

о внедрении результатов диссертации
на соискание ученой степени доктора технических наук
Собина Егора Павловича

на тему «Совершенствование системы метрологического обеспечения средств измерений пористости и проницаемости твердых веществ и материалов»

Составили настоящий акт о том, что результаты диссертационного исследования Собина Егора Павловича на тему «Совершенствование системы метрологического обеспечения средств измерений пористости и проницаемости твердых веществ и материалов», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук применяются в деятельности ООО «СИ-ЛАБ».

Результаты диссертационной работы нашли применение при:

1. проведении испытаний приборов для измерений удельной поверхности, удельного объема пор и диаметра пор дисперсных и пористых материалов: анализаторы удельной поверхности и пористости адсорбционные ASAP 2020 (ФИФ №49143-12) и анализаторов удельной поверхности и пористости адсорбционных Gemini (ФИФ №69111-17);

2. разработке методики поверки МП 103-251-2017 «ГСИ. Анализаторы удельной поверхности и пористости адсорбционные Gemini. Методика поверки», в которой предусмотрено применение разработанных в диссертации стандартных образцов утвержденных типов:

- стандартный образец сорбционных свойств нанопористого оксида алюминия ГСО 10449-2014 (Al_2O_3 СО УНИИМ) со следующими метрологическими характеристиками:
 - интервал аттестованных значений удельной поверхности от 100 до 300 m^2/g , границы относительной погрешности аттестованного значения $\pm 3,0\%$;
 - интервал аттестованных значений удельного объема пор от 0,2 до 1,0 cm^3/g , границы относительной погрешности аттестованного значения $\pm 3,0\%$;
 - интервал аттестованных значений среднего диаметра пор от 5 до 20 нм, границы относительной погрешности аттестованного значения $\pm 3,0\%$;
 - интервал аттестованных значений удельной адсорбции азота при минус 196 °С и равновесном давлении азота $P/P_0=0,10; 0,20; 0,30; 0,99$ в интервале от 1,5 до 25 моль/кг, границы относительной погрешности аттестованных значений удельной адсорбции азота $\pm 3,0\%$;
- стандартный образец удельной поверхности кварцевого песка ($QSiO_2$ СО УНИИМ) ГСО 10900-2017 с интервалом аттестованных значений удельной поверхности от 0,2 до 1,0 m^2/g и с границами допускаемой относительной погрешности аттестованного значения 3,0 %;

3. разработке методики поверки МП 79-241-2010 «ГСИ. Анализаторы удельной поверхности и пористости адсорбционные ASAP 2020. Методика поверки с изменением №1», в которой предусмотрено применение разработанных в диссертации стандартных образцов утвержденных типов:

- стандартный образец сорбционных свойств нанопористого оксида алюминия ГСО 10449-2014 (Al_2O_3 СО УНИИМ) со следующими метрологическими характеристиками:
 - интервал аттестованных значений удельной поверхности от 100 до 300 m^2/g , границы относительной погрешности аттестованного значения $\pm 3,0\%$;
 - интервал аттестованных значений удельного объема пор от 0,2 до 1,0 cm^3/g , границы относительной погрешности аттестованного значения $\pm 3,0\%$;
 - интервал аттестованных значений среднего диаметра пор от 5 до 20 нм, границы относительной погрешности аттестованного значения $\pm 3,0\%$;
 - интервал аттестованных значений удельной адсорбции азота при минус 196 °С и равновесном давлении азота $P/P_0=0,10; 0,20; 0,30; 0,99$ в интервале от 1,5 до 25 моль/кг, границы относительной погрешности аттестованных значений удельной адсорбции азота $\pm 3,0\%$;
- стандартный образец сорбционных свойств нанопористого цеолита ГСО 10734-2015 (Zeolite СО УНИИМ) со следующими метрологическими характеристиками:
 - интервал аттестованных значений удельной поверхности от 500 до 1200 m^2/g , границы относительной погрешности аттестованного значения $\pm 3,0\%$;
 - интервал аттестованных значений удельного объема пор от 0,1 до 0,5 cm^3/g , границы относительной погрешности аттестованного значения $\pm 3,0\%$;
 - интервал аттестованных значений преобладающего диаметра пор от 0,4 до 0,9 нм, границы относительной погрешности аттестованного значения $\pm 3,0\%$;
 - интервал аттестованных значений удельной адсорбции азота при минус 196 °С и равновесном давлении азота в диапазоне относительных давлений P/P_0 от $1,0 \cdot 10^{-6}$ до $1,0 \cdot 10^{-1}$ в интервале от 0,001 до 20 моль/кг, границы относительной погрешности аттестованных значений удельной адсорбции азота $\pm 30\%$ при $P/P_0 (1,0 \cdot 10^{-6} - 1,7 \cdot 10^{-4})$; $\pm 4\%$ при $P/P_0 (1,7 \cdot 10^{-4} - 1,0 \cdot 10^{-1})$;
- стандартный образец сорбционных свойств нанопористого углерода ГСО 10735-2015 (С СО УНИИМ) со следующими метрологическими характеристиками:
 - интервал аттестованных значений удельной поверхности от 30 до 60 m^2/g , границы относительной погрешности аттестованного значения $\pm 1,3\%$.

Таким образом, результаты диссертационной работы Собина Е.П. впервые позволили обеспечить средствами поверки, калибровки и испытаний средств измерений удельной поверхности, удельного объема пор и диаметра пор дисперсных и пористых материалов.

Инженер по метрологии
ООО «СИ-ЛАБ»



ФИО Саношкин А.Ю.
«27» 12 2019 г.

УТВЕРЖДАЮ



Генеральный директор
ООО «Собственные технологии»
Ляшенко Р.В.

12 2019 г.

А К Т

о внедрении результатов диссертации
на соискание ученой степени доктора технических наук
Собина Егора Павловича

на тему «Совершенствование системы метрологического обеспечения средств измерений пористости и проницаемости твердых веществ и материалов»

Составили настоящий акт о том, что результаты диссертационного исследования Собина Егора Павловича на тему «Совершенствование системы метрологического обеспечения средств измерений пористости и проницаемости твердых веществ и материалов», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук применяются в деятельности ООО «Собственные технологии».

Результаты диссертационной работы нашли применение при:

1. проведении испытаний приборов для измерения внешней удельной поверхности порошкообразных материалов: приборы ПСХ-11А (ФИФ №67821-17);

- разработке методики поверки МП 07-251-2017 «ГСИ. Приборы ПСХ-11А. Методика поверки», в которой предусмотрено применение стандартного образца удельной поверхности кварцевого песка ($QSiO_2$ СО УНИИМ) ГСО 10900-2017 с интервалом аттестованных значений удельной поверхности от 0,2 до 1,0 м²/г и с границами допускаемой относительной погрешности аттестованного значения 3,0 %.

Таким образом, результаты диссертационной работы Собина Е.П. впервые позволили обеспечить средствами поверки, калибровки и испытаний средств измерений внешней удельной поверхности порошкообразных материалов.

Зам. директора
ООО «Собственные технологии»

ФИО Ляшенко Р.В.
«30» 12 2019 г.