

МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

METROLOGICAL SUPPORT OF MODERN TECHNOLOGIES

Статья поступила в редакцию 14.06.2016,
доработана 01.07.2016

DOI 10.20915/2077-1177-2016-0-2-44-54
УДК 53.089.68:543.551

СОЗДАНИЕ ЭТАЛОННОЙ УСТАНОВКИ НА ОСНОВЕ МЕТОДА КУЛОНОМЕТРИИ С КОНТРОЛИРУЕМЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ В РАМКАХ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ГОСУДАРСТВЕННОГО ПЕРВИЧНОГО ЭТАЛОНА ГЭТ 176 И ЕЕ ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ

Зыскин В.М., Шимолин А.Ю., Соби́на А.В., Терентьев Г.И.

Приведены результаты разработки эталонной установки, реализующей метод кулонометрии с контролируемым потенциалом, в рамках совершенствования государственного первичного эталона ГЭТ 176. Рассмотрены физические принципы метода кулонометрии, состав и метрологические характеристики установки. Приведены результаты измерений содержания меди, железа и свинца в стандартных образцах состава раствора ионов и стандартном образце состава бронзы производства ВАМ, Германия, полученные на эталонной установке в составе ГЭТ 176.

Ключевые слова: эталонная установка, кулонометрия с контролируемым потенциалом, стандартные образцы, государственный первичный эталон, содержание компонентов в жидких и твердых веществах и материалах.

✓ **Ссылка при цитировании:** Создание эталонной установки на основе метода кулонометрии с контролируемым потенциалом в рамках совершенствования государственного первичного эталона ГЭТ 176 и ее измерительные возможности / В.М. Зыскин [и др.] // Стандартные образцы. 2016. № 2. С. 44-54. DOI 10.20915/2077-1177-2016-0-2-44-54.

Авторы:

ЗЫСКИН В.М.

Ведущий инженер лаборатории физических
и химических методов метрологической аттестации
стандартных образцов ФГУП «УНИИМ»
Российская Федерация, 620000, г. Екатеринбург,
ул. Красноармейская, 4
Тел.: 8 (343) 217-29-28
E-mail: : zyskinvm@uniim.ru, dina2001@yandex.ru

ШИМОЛИН А.Ю.

Старший инженер лаборатории физических
и химических методов метрологической аттестации
стандартных образцов ФГУП «УНИИМ»
Российская Федерация, 620000,
г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
Тел.: 8 (343) 355-31-70
E-mail: alex-shimolin@uniim.ru

СОБИНА А.В.

Ведущий инженер лаборатории физических и химических методов метрологической аттестации стандартных образцов ФГУП «УНИИМ», канд. техн. наук
 Российская Федерация, 620000,
 г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
 Тел.: 8 (343) 355-31-70
 E-mail: sobinaav@uniim.ru

ТЕРЕНТЬЕВ Г.И.

Заведующий лабораторией физических и химических методов метрологической аттестации стандартных образцов ФГУП «УНИИМ», канд. физ.-мат. наук
 Российская Федерация, 620000,
 г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
 Тел.: 8 (343) 355-49-22
 E-mail: terentiev@uniim.ru

Принятые сокращения:

ГПЭ – государственный первичный эталон;
 СО – стандартные образцы;
 ККП – кулонометрия с контролируемым потенциалом;
 ПНЧ – преобразователь «напряжение – частота»;

ПИК – потенциостат-интегратор кулонометрический;
 ПЭВМ – персональный компьютер;
 BAM – Federal Institute for Materials Research and Testing, Germany (Федеральный институт исследований и испытаний материалов, Германия)

В сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений все результаты измерений должны прослеживаться к государственным первичным эталонам. В области аналитических измерений воспроизведение единиц величин, характеризующих химический состав жидких и твердых веществ и материалов, обеспечивает Комплекс государственных первичных эталонов (ГПЭ) по ГОСТ Р 8.735.0 [1]. Средством хранения и передачи единиц от ГПЭ, в том числе при испытаниях в целях утверждения типа, поверке, калибровке средств измерений, аттестации методик измерений и т.д., являются стандартные образцы состава, прослеживаемые к ГПЭ.

Первым в составе комплекса был разработан ГПЭ единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрического титрования ГЭТ 176–2010 [2].

В 2013 году в рамках совершенствования ГПЭ с целью расширения его диапазона измерений и номенклатуры первичных СО состава жидких и твердых химических веществ, предназначенных для хранения и передачи единиц величин, воспроизводимых ГЭТ 176, в его состав была включена эталонная установка, реализующая метод кулонометрии с контролируемым потенциалом.

Сущность метода кулонометрии с контролируемым потенциалом (ККП) заключается в проведении электролиза раствора при поддержании определенного значения потенциала рабочего электрода. Определяемый компонент в этих условиях окисляется или восстанавливается на рабочем электроде, причем протекает только требуемая электрохимическая реакция, что и позволяет отнести ККП к первичным и селективным методам

анализа. Критерием 100 %-ного выхода по току (завершения электрохимической реакции) является снижение остаточного тока при окислении (восстановлении) пробы до значений менее 10 мкА.

Метод кулонометрии с контролируемым потенциалом основан на законе Фарадея, который устанавливает связь между массой вещества, превращающегося на электроде в процессе электрохимической реакции, и количеством израсходованного при этом электричества. Содержание определяемого компонента в пробе находят по отношению массы данного компонента, m_F , (г), рассчитанной по закону Фарадея, к фактически измеренной массе навески вещества, m , (г), или к объему пробы, V , (дм³) по формулам (1) и (2). Содержание компонента рассчитывают и представляют в единицах массовой (молярной) доли компонента (%) либо в единицах массовой (молярной) концентрации компонента, г/дм³ (моль/дм³):

$$m = \frac{m_F}{m} \cdot 100\% = \frac{M \cdot (Q_i - Q_f)}{m \cdot n \cdot F \cdot K_c} \cdot 100\% = \frac{M \cdot \alpha \cdot (N_i - N_f)}{m \cdot n \cdot F \cdot K_c} \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$C_m = \frac{m_F}{V} = \frac{M \cdot (Q_i - Q_f) \cdot \rho}{m \cdot n \cdot F \cdot K_c} = \frac{M \cdot \alpha \cdot (N_i - N_f) \cdot \rho}{m \cdot n \cdot F \cdot K_c}, \quad (2)$$

где A_m – массовая доля определяемого компонента, %;

C_m – массовая концентрация определяемого компонента, г/дм³;

m – масса пробы с учетом поправки на выталкивающую силу воздуха, г;

V – объем жидкой пробы, дм³;

ρ – плотность жидкой пробы, г/дм³;

M – молярная масса анализируемого компонента, г/моль;

Q_i – количество электричества, израсходованное в ходе реакции окисления (восстановления) определяемого компонента, Кл;

Q_f – количество электричества, израсходованное в ходе реакции окисления (восстановления) фона, Кл;

N_i – число импульсов, фиксируемое счетчиком импульсов интегратора за время окисления (восстановления) i -й пробы, имп,

N_f – число импульсов, фиксируемое счетчиком импульсов интегратора за время окисления (восстановления) фона, имп,

α – градуировочный коэффициент, определяющий количество электричества, соответствующее одному импульсу на выходе ПНЧ, Кл/имп;

n – количество электронов, участвующих в электродной реакции;

F – постоянная Фарадея, (96485,3251 Кл/моль) [3];

K_c – коэффициент завершенности электрохимической реакции.

Состав эталонной установки, реализующей метод кулонометрии с контролируемым потенциалом

Структурная схема эталонной установки, реализующей метод ККП, представлена на рис. 1. В состав эталонной установки входят следующие средства измерений: цифровой мультиметр (1); высокоточный потенциостат-интегратор кулонометрический (ПИК) с программным обеспечением (совместная разработка ФГУП «УНИИМ», г. Екатеринбург, и ГЕОХИ РАН, г. Москва) (2); кулонометрическая ячейка с рабочим (WE), вспомогательным (CE) электродами и электродом сравнения (RE) (4); частотомер электронно-счетный (5);

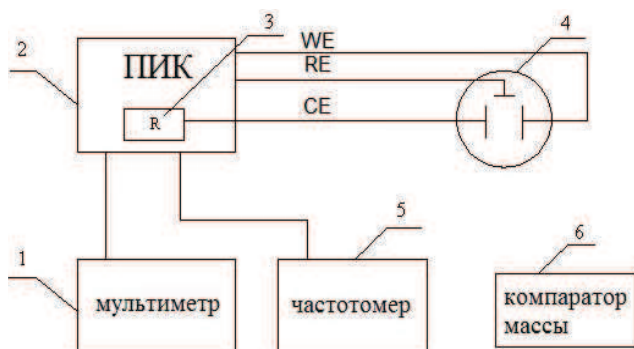


Рис. 1. Блок-схема эталонной установки, реализующей метод кулонометрии с контролируемым потенциалом

компаратор массы I (специального) класса точности (6); эталоны сравнения – стандартные образцы состава чистых твердых химических веществ и материалов и стандартные образцы состава растворов чистых химических веществ.

Основные функции потенциостата-интегратора: проведение электролиза раствора в трехэлектродной электролитической ячейке и измерение количества электричества, затраченного на электролиз.

В процессе электролиза поддерживается заданный потенциал рабочего электрода путем автоматического изменения поляризующего (выходного) тока потенциостата при отклонении величины разности потенциалов рабочего электрода и электрода сравнения от напряжения задатчика потенциала. При поддержании потенциала рабочего электрода неизменным ток через ячейку уменьшается в процессе электролиза до величины фоновых токов ячейки. Интегрирующее устройство, включенное в цепь вспомогательного электрода, измеряет общее количество электричества, затраченного на электролиз.

Регулирование потенциала рабочего электрода осуществляет усилитель потенциостата-интегратора, к которому через коммутатор подключаются электрод сравнения RE и выходная цепь со вспомогательным электродом «CE». При электролизе выход усилителя подключен к вспомогательному электроду через прецизионный резистор «R» (3), падение напряжения на котором пропорционально току ячейки. Напряжение на резисторе и на электроде сравнения измеряются мультиметром под управлением внешней ПЭВМ. По второму входу мультиметра измеряется ток в цепи вспомогательного электрода.

Интегратор тока электролиза выполнен на преобразователе «напряжение – частота» (ПНЧ), который преобразует падение напряжения на резисторе в частотный сигнал. Частота импульсов на выходе преобразователя прямо пропорциональна току электролиза. Значение интеграла тока определяется суммой импульсов за время проведения анализа.

На кулонометрическую установку с контролируемым потенциалом в феврале 2015 года получен совместный патент ФГУП «УНИИМ» и ГЕОХИ РАН № RU 2545318 с приоритетом от 1 ноября 2013 года [4].

Усовершенствованный первичный эталон в составе двух эталонных установок был утвержден приказом № 50 Росстандарта от 27 января 2014 года за № ГЭТ 176–2013.

Метрологические характеристики эталонной установки, реализующей метод кулонометрии с контролируемым потенциалом

Исследование эталонной установки, реализующей метод кулонометрии с контролируемым потенциалом, было проведено в ФГУП «УНИИМ» в 2013–2014 годах на различных типах стандартных образцов (СО) состава чистых химических веществ по массовой (молярной) доле и по массовой (молярной) концентрации компонента.

Метрологические характеристики эталонной установки, установленные в результате проведенных исследований, приведены в табл. 1.

В 2014–2015 годах были проведены дальнейшие исследования метрологических характеристик эталонной установки, реализующей метод кулонометрии с контролируемым потенциалом в составе ГЭТ 176–2013 при воспроизведении и передаче единицы массовой доли и массовой концентрации компонента в многокомпонентных системах.

Разработана методика воспроизведения и передачи единицы массовой доли меди в диапазоне 55–60 % в присутствии цинка, свинца и железа; проведены измерения массовой доли меди в стандартном образце

состава латуни CRM № 223 ВАН, Германия (аттестованное значение массовой доли Cu – 58,74 %, стандартное отклонение – 0,02 %, метод – электрогравиметрия), и исследована неопределенность измерений.

Проведены измерения массовой концентрации в СО состава растворов ионов меди (II), железа (III) производства ОАО «УЗХР», г. Екатеринбург (ГСО 7255–96, ГСО 7254–96, ГСО 7476–98), в СО состава раствора ионов свинца (II) производства ООО «Экохим», г. Санкт-Петербург (ГСО 7877–2000), и оценена неопределенность измерений в соответствии с [5].

Стандартную неопределенность типа А воспроизведения единиц массовой доли и массовой концентрации компонента оценивали как среднее квадратическое отклонение результата измерений по семи независимым измерениям.

Стандартную неопределенность типа В оценивали как композицию составляющих неопределенности, входящих в формулы 1, 2 (взвешивание пробы (m), измерение количества электричества, затраченного в процессе электролиза (Q), определение коэффициента завершенности электрохимической реакции (K_c), молярной массы (M), константы Фарадея (F), влияние кислорода, примесей электролита, диффузии электролита в электролитические ключи и др.).

Таблица 1

Метрологические характеристики эталонной установки, реализующей метод кулонометрии с контролируемым потенциалом в составе государственного первичного эталона ГЭТ 176–2013

Наименование характеристики	Значение характеристики			
	Массовая доля компонента	Молярная доля компонента	Массовая концентрация компонента	Молярная концентрация компонента
Диапазон измерений	от 1,000 % до 100,000 %	от 1,000 % до 100,000 %	от 0,1 до 100 г/дм ³	от 0,002 до 2 моль/дм ³
Относительное среднее квадратическое отклонение (СКО) S_0 (для 7 независимых измерений), %	от 0,003 до 0,10	от 0,003 до 0,10	от 0,009 до 0,10	от 0,009 до 0,10
Неисключенная систематическая погрешность, θ_0 , %	от 0,007 до 0,03	от 0,007 до 0,03	от 0,013 до 0,07	от 0,013 до 0,07
Относительная стандартная неопределенность типа А (для 7 независимых измерений), u_A , %	от 0,003 до 0,10	от 0,003 до 0,10	от 0,009 до 0,10	от 0,009 до 0,10
Относительная стандартная неопределенность типа В, u_B , %	от 0,005 до 0,020	от 0,005 до 0,020	от 0,009 до 0,05	от 0,009 до 0,05
Относительная суммарная стандартная неопределенность, u_C , %	от 0,006 до 0,10	от 0,006 до 0,10	от 0,013 до 0,11	от 0,013 до 0,11



Рис. 2. Источники неопределенности измерений метода кулонометрии с контролируемым потенциалом

Факторы, влияющие на точность измерений с применением государственного первичного эталона, приведены на рис. 2 в виде диаграммы «причина – следствие».

Результаты измерений массовой доли меди в стандартном образце CRM № 223 BAM, Германия, и расчет бюджета неопределенности приведены в табл. 2, 3.

Результаты измерений массовой концентрации в СО состава раствора ионов железа (III) и расчет бюджета неопределенности приведены табл. 4, 5.

На стандартном образце CRM № 223 BAM, Германия, показано (табл. 2), что использование метода кулонометрии с контролируемым потенциалом позволяет существенно уменьшить неопределенность типа A по сравнению с методом электрогравиметрии и увеличить точность измерений массовой доли основного компонента в сложных матрицах.

Использование метода ККП для установления аттестованного значения СО состава раствора ионов (табл. 4) дает реальную возможность для выпуска СО с границами относительной погрешности аттестованного значения $\pm(0,20 - 0,25) \%$.

Далее были проведены измерения массовой концентрации СО состава растворов ионов Cu (II), Fe (III),

Pb с содержанием 1 г/дм^3 и оценена неопределенность измерений. Показано, что относительная расширенная неопределенность измерений массовой концентрации в растворах ионов металлов с содержанием 1 г/дм^3 для метода ККП не превышает $0,2 \%$.

Результаты измерений и значения расширенной неопределенности приведены в табл. 6–8.

Государственная поверочная схема

В связи с совершенствованием государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии разработана новая редакция национального стандарта ГОСТ Р 8.735.1–2014 «ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах [6]. Передача единиц от государственного первичного эталона на основе кулонометрии». В новой редакции состав государственного первичного эталона ГЭТ 176–2013 дополнен новой эталонной установкой, реализующей метод кулонометрии с контролируемым потенциалом, расширена нижняя граница диапазона

Таблица 2

Результаты измерений массовой доли меди в стандартном образце CRM № 223 (BAM)
(аттестованное значение – 58,74 %, относительное стандартное отклонение – 0,034 %)

Номер измерения	Массовая доля меди в CRM № 223, %
1	58,735
2	58,723
3	58,763
4	58,742
5	58,730
6	58,751
7	58,720
Среднее значение массовой доли меди, A , %	
58,738	
Относительная стандартная неопределенность типа A, u_A , %	
0,010	
Относительная стандартная неопределенность типа B, u_B , %	
0,005	
Относительная суммарная стандартная неопределенность, u_C , %	
0,011	
Относительная расширенная неопределенность, U ($k = 2$, $P = 0,95$), %	
0,022	

Таблица 3

Бюджет неопределенности измерения массовой доли меди в CRM № 223 BAM, Германия

Тип	Входная величина	Оценка входной величины		Неопределенность		Распределение вероятности	Коэффициент чувствительности		Вклад в u_c		ν_i
		x_j	ед.	u_j	ед.		c_j	ед.	$c_j u_j$	ед.	
A	Повторяемость	58,738	%	0,0057	%	N	1	—	5,70E-03	%	6
B	α	$1,61 \cdot 10^{-4}$	Кл/имп	$3,93 \cdot 10^{-9}$	Кл/имп	R	$3,76 \cdot 10^5$	%/(Кл/имп)	$1,48 \cdot 10^{-3}$	%	∞
B	N	61904	имп	$9,29 \cdot 10^{-1}$	имп	R	$9,75 \cdot 10^{-4}$	%/имп	$9,05 \cdot 10^{-4}$	%	∞
B	M	63,546	г/моль	$1,50 \cdot 10^{-3}$	г/моль	N	$9,50 \cdot 10^{-1}$	%/(г/моль)	$1,42 \cdot 10^{-3}$	%	∞
B	m	19,176168	г	$8,20 \cdot 10^{-6}$	г	R	3,15	%/г	$2,58 \cdot 10^{-5}$	%	∞
B	F	96485,325	Кл/моль	$1,20 \cdot 10^{-3}$	Кл/моль	N	$-6,09 \cdot 10^{-4}$	%/(Кл/моль)	$-7,31 \cdot 10^{-7}$	%	∞
B	K_3	1	—	$2,00 \cdot 10^{-6}$	—	R	$-5,87 \cdot 10^1$	%	$-1,17 \cdot 10^{-4}$	%	∞
B	m_1	1,03383	г	$6,30 \cdot 10^{-6}$	г	R	$-5,68 \cdot 10^1$	%/г	$-3,58 \cdot 10^{-4}$	%	∞
B	m_2	0,201180	г	$6,30 \cdot 10^{-6}$	г	R	$-2,92 \cdot 10^2$	%/г	$-1,84 \cdot 10^{-3}$	%	∞
B	Примеси электролита	—	—	$2,00 \cdot 10^{-4}$	%	R	1	—	$2,00 \cdot 10^{-4}$	%	∞
B	Влияние O ₂	—	—	$5,00 \cdot 10^{-4}$	%	R	1	—	$5,00 \cdot 10^{-4}$	%	∞
B	Диффузия	—	—	$1,00 \cdot 10^{-3}$	%	R	1	—	$1,00 \cdot 10^{-3}$	%	∞
Относительная стандартная неопределенность типа A, u_A									0,0097	%	6
Относительная стандартная неопределенность типа B, u_B									0,0053	%	∞
Относительная суммарная стандартная неопределенность, u_C									0,011	%	
Относительная расширенная неопределенность, U ($k = 2$, $P = 0,95$)									0,022	%	

Таблица 4

Результаты измерений массовой концентрации железа в ГСО 7476–98 ОАО «УЗХР»
(аттестованное значение 9,99 г/дм³, $\delta = \pm 1,0$ %)

Номер измерения	C_{Fe} в СО состава раствора ионов железа (III), г/дм ³
1	9,997
2	9,994
3	9,989
4	9,994
5	9,990
6	9,990
7	9,991
Среднее значение массовой концентрации, C , г/дм ³	9,992
Относительная стандартная неопределенность типа А, u_A , %	0,011
Относительная стандартная неопределенность типа В, u_B , %	0,018
Относительная суммарная стандартная неопределенность, u_C , %	0,021
Относительная расширенная неопределенность, U ($k = 2$, $P = 0,95$), %	0,04

Таблица 5

Бюджет неопределенности измерения массовой концентрации железа (г/дм³) в ГСО 7476–98 ОАО «УЗХР»

Тип	Входная величина	Оценка		Неопределенность		Распределение вероятности	Коэффициент чувствительности		Вклад в u_c		ν_i
		x_i	ед.	u_i	ед.		c_i	ед.	$c_i u_i$	ед.	
A	Повторяемость	9,9920	г/дм ³	0,0011	г/дм ³	N	1	1	$1,10 \cdot 10^{-3}$	г/дм ³	6
B	α	$1,61 \cdot 10^{-4}$	Кл/имп	$3,93 \cdot 10^{-9}$	Кл/имп	R	$6,68 \cdot 10^4$	(г/дм ³) / (Кл/имп)	$2,62 \cdot 10^{-4}$	г/дм ³	∞
B	N	60671	имп	$9,10 \cdot 10^{-1}$	имп	R	$1,77 \cdot 10^4$	(г/дм ³) / имп	$1,61 \cdot 10^{-4}$	г/дм ³	∞
B	M	55,845	г/моль	$1,00 \cdot 10^{-3}$	г/моль	N	$1,92 \cdot 10^{-1}$	моль/дм ³	$1,92 \cdot 10^{-4}$	г/дм ³	∞
B	ρ	1036,7	г/дм ³	$1,60 \cdot 10^{-1}$	г/дм ³	R	$1,03 \cdot 10^{-2}$	—	$1,65 \cdot 10^{-3}$	г/дм ³	∞
B	F	96485,325	Кл/моль	$1,20 \cdot 10^{-3}$	Кл/моль	R	$-1,04 \cdot 10^{-4}$	(г/дм ³) / (Кл/моль)	$-1,24 \cdot 10^{-7}$	г/дм ³	∞
B	K_3	1	—	$2,00 \cdot 10^{-6}$	—	R	-9,99	г/дм ³	$-2,00 \cdot 10^{-5}$	г/дм ³	∞
B	m	0,545388	г	$6,30 \cdot 10^{-6}$	г	R	$-1,83 \cdot 10^1$	(дм ³) ⁻¹	$-1,15 \cdot 10^{-4}$	г/дм ³	∞
B	Примеси электролита	—	—	$1,70 \cdot 10^{-4}$	%	R	0,09992	г/дм ³ /%	$1,70 \cdot 10^{-5}$	г/дм ³	∞
B	Влияние O ₂	—	—	$5,50 \cdot 10^{-3}$	%	R	0,09992	г/дм ³ /%	$5,50 \cdot 10^{-4}$	г/дм ³	∞
B	Диффузия	—	—	$1,10 \cdot 10^{-3}$	%	R	0,09992	г/дм ³ /%	$1,10 \cdot 10^{-4}$	г/дм ³	∞
Относительная стандартная неопределенность типа А, u_A									0,011	%	6
Относительная стандартная неопределенность типа В, u_B									0,018	%	∞
Относительная суммарная стандартная неопределенность, u_C									0,021	%	
Относительная расширенная неопределенность, U ($k = 2$, $P = 0,95$)									0,042	%	

Таблица 6

Результаты измерений массовой концентрации железа в ГСО 7254–96 ОАО «УЗХР»
(аттестованное значение 1,04 г/дм³, $\delta = \pm 1,0$ %)

Номер измерения	C_{Fe} в СО состава раствора ионов железа (III), г/дм ³
1	1,039
2	1,041
3	1,042
4	1,044
5	1,043
6	1,039
7	1,042
Среднее значение массовой концентрации, C , г/дм ³	1,041
Относительная стандартная неопределенность типа А, u_A , %	0,074
Относительная стандартная неопределенность типа В, u_B , %	0,021
Относительная суммарная стандартная неопределенность, u_C , %	0,077
Относительная расширенная неопределенность, U ($k = 2$, $P = 0,95$), %	0,15

Таблица 7

Результаты измерений массовой концентрации меди в ГСО 7255–96 ОАО «УЗХР»
(аттестованное значение 1,01 г/дм³, $\delta = \pm 1,0$ %)

Номер измерения	C_{Cu} в СО состава раствора ионов меди (II), г/дм ³
1	1,008
2	1,007
3	1,006
4	1,010
5	1,010
6	1,007
7	1,009
Среднее значение массовой концентрации, C , г/дм ³	1,008
Относительная стандартная неопределенность типа А, u_A , %	0,052
Относительная стандартная неопределенность типа В, u_B , %	0,021
Относительная суммарная стандартная неопределенность, u_C , %	0,056
Относительная расширенная неопределенность, U ($k = 2$, $P = 0,95$), %	0,11

Таблица 8

Результаты измерений массовой концентрации свинца в ГСО 7877–2000 ООО «Экохим»
(аттестованное значение 1,00 г/дм³, $\delta = \pm 1,0$ %)

Номер измерения	C_{Pb} в СО состава раствора ионов свинца, г/дм ³
1	1,001
2	0,997
3	0,995
4	0,999
5	0,995
6	1,001
7	0,998
Среднее значение массовой концентрации, C , г/дм ³	0,998
Относительная стандартная неопределенность типа А, u_A , %	0,097
Относительная стандартная неопределенность типа В, u_B , %	0,029
Относительная суммарная стандартная неопределенность, u_C , %	0,10
Относительная расширенная неопределенность, U ($k = 2$, $P = 0,95$), %	0,20

воспроизведения и передачи единиц массовой (молярной) доли с 99,000 до 1,000 % и массовой (молярной) концентрации компонента с 5 до 0,1 г/дм³ (с 0,1 до 0,002 моль/дм³) в жидких и твердых веществах и материалах, в состав эталона введены новые эталоны сравнения: СО состава чистых металлов (железо, медь), СО состава свинца азотнокислого и СО состава растворов ионов металлов железа, меди и свинца.

Выводы

Внедрение усовершенствованного государственного первичного эталона ГЭТ 176–2013 и поверочной схемы позволит:

- обеспечить прослеживаемость и высокую точность измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах, включая чистые металлы и их соединения, в диапазоне массовых долей от 1,000

до 100,000 % и диапазоне молярных концентраций от $2 \cdot 10^{-3}$ до 2 моль/дм³;

- расширить номенклатуру эталонов сравнения – СО состава жидких и твердых химических веществ, предназначенных для хранения и передачи единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента от ГЭТ 176–2013 стандартным образцам, используемых при испытаниях продукции для целей подтверждения соответствия в таких отраслях, как химическая и атомная промышленность, черная и цветная металлургия, экология, пищевая и фармацевтическая промышленность и др.;

- обеспечить поддержку новых измерительных и калибровочных возможностей по измерению содержания компонентов в жидких и твердых веществах и их растворах в базе данных МБМВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ Р 8.735.0–2011 Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Основные положения. М.: Стандартинформ, 2012. 11 с.
2. Скутина А.В., Терентьев Г.И. Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрического титрования // Измерительная техника. 2011. № 9. С. 4–8.
3. CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2010 // Rev. Mod. Phys. 2012. Vol. 84. No. 4. Pp. 1527–1605.

4. Кулонометрическая установка с контролируемым потенциалом: пат. RU 2545318 РФ, Бюл. № 9–2015, 27.03.2015 // Национальный реестр интеллектуальной собственности [сайт]. URL: <http://www.findpatent.ru/patent/254/2545318.html>.
5. ГОСТ Р 54500.3–2011 Неопределенность измерения. Ч. 3. Руководство по выражению неопределенности измерения. (Руководство ISO 98-3:2008 IDT). М.: Стандартинформ, 2012. 107 с.
6. ГОСТ Р 8.735.1–2014 ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Передача единиц от государственного первичного эталона на основе кулонометрии. М.: Стандартинформ, 2015. 15 с.

The article is received 14.06.2016

The article is corrected 01.07.2016

DOI 10.20915/2077-1177-2016-0-2-44-54

УДК 53.089.68:543.551

CREATING A REFERENCE INSTALLATION BASED ON CONTROLLED-POTENTIAL COULOMETRY METHOD IN THE FRAME OF IMPROVING THE STATE PRIMARY STANDARD GET 176 AND ITS MEASUREMENT CAPABILITIES

V.M. Zyskin, A.Iu. Shimolin, A.V. Sobina, G.I. Terentiev

Ural Research Institute for Metrology (UNIIM)
ulitsa Krasnoarmejskaia, 4, Ekaterinburg, 620000, Russian Federation
E-mail: zyskinvm@uniim.ru, dina2001@yandex.ru

The results of developing of reference installation, based on a controlled-potential coulometry, in the frame of improving the State primary standard of the units of mass (molar) fraction and mass (molar) concentration of a component in the liquid and solid substances and materials GET 176 are presented. The physical principles of controlled-potential coulometry, content and metrological characteristics of the developed installation are considered. Measurement results of copper, iron and lead contents in the certified reference materials of metals' solutions and CRM of brass produced by BAM, Germany, obtained using reference installation are given.

Keywords: reference installation, controlled-potential coulometry, certified reference materials, the State primary standard, components content in liquid and solid substances and materials.

✓ **When quoting reference:** Zyskin V.M., Shimolin A.Iu., Sobina A.V., Terentiev G.I. Sozdanie étalonnoj ustanovki na osnove kulonometrii s kontroliruемым potentsialom v ramkakh sovershenstvovaniia gosudarstvennogo pervichnogo étalona GÉT 176 i eë izmeritelnye vozmozhnosti [Creating a reference installation based on controlled-potential coulometry method in the frame of improving the state primary standard GET 176 and its measurement capabilities]. *Standartnye obrazcy – Reference materials*, 2016, No. 2, pp. 44–54. (In Russian). DOI 10.20915/2077-1177-2016-0-2-44-54.

REFERENCES:

1. GOST R 8.735.0–2011 Gosudarstvennaia poverochnaia skhema dlia sredstv izmerenij soderzhaniia komponentov v zhidkikh i tverdykh veshchestvakh i materialakh. Osnovnye polozheniia [State system for ensuring the uniformity of measurements State verification schedule for instruments measuring the content of components In liquid and solid media. Basic principles]. Moscow, Standartinform Publ., 2012, 11 p. (In Russian).

2. Skutina A.V., Terentev G.I. *Gosudarstvennyj pervichnyj étalon edinits massovoj (moliarnoj) doli i massovoj (moliarnoj) kontsentratsii komponenta v zhidkikh i tverdykh veshchestvakh i materialakh na osnove kulonometricheskogo titrovaniia* [The State Primary Standard of units of mass (molar) fraction and mass (molar) concentration of component in liquid and solid substances and materials based on coulometric titration]. *Izmeritelnaia tekhnika – Measurement Techniques*, 2011, No. 9, pp. 4–8. (In Russian).
3. CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2010. *Rev. Mod. Phys.*, 2012, vol. 84, No. 4, pp. 1527–1605.
4. Mogilevskiy A.N., Gusev V.N., Fabelinskiy I.I., Zyskin V.M., Terentev G.I., *Kulonometricheskaya ustanovka s kontroliruемым potentsialom* [Coulometric installation with controlled potential]. Patent RF, No. 2545318, 2015. URL: <http://www.findpatent.ru/patent/254/2545318.html>. (In Russian).
5. GOST R 54500.3–2011 Neopredelennost izmereniia. Chast 3. Rukovodstvo po vyrazheniiu neopredelennosti izmereniia [Uncertainty of measurement. Part 3. Guide to the expression of uncertainty in measurement (ISO/IEC Guide 98-3:2008 Uncertainty of measurement. Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995))]. Moscow, Standartinform Publ., 2012, 107 p. (In Russian).
6. GOST R 8.735.1–2014 Gosudarstvennaia sistema obespecheniia edinstva izmerenij. Gosudarstvennaia poverochnaia skhema dlia sredstv izmerenij soderzhaniia komponentov v zhidkikh i tverdykh veshchestvakh i materialakh. Peredacha edinits ot gosudarstvennogo pervichnogo étalona na osnove kulonometrii [State system for ensuring the uniformity of measurements. State verification schedule for instruments measuring the content of components in liquid and solid substances and materials. Transfer of the units from the State Primary Standard based on coulometry]. Moscow, Standartinform Publ., 2015, 15 p. (In Russian).

Статья поступила в редакцию 28.06.2016

Доработана 11.07.2016

DOI 10.20915/2077-1177-2016-0-2-54-61

УДК 621.6, 624.9

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ В ОБЛАСТИ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЙ КОНТРОЛЯ ГЕРМЕТИЧНОСТИ НА ОПАСНЫХ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ОБЪЕКТАХ

Сумкин П.С., Моисеев Ю.Н., Усачёв И.И., Арефьев А.Е.

В настоящей статье проводится анализ метрологического обеспечения технологий контроля герметичности с учетом правил безопасности на опасных производственных объектах. Рассматриваются научные и методические аспекты оценки пороговой чувствительности систем контроля герметичности с использованием контрольных течей, содержащих в своем составе стандартные образцы воспроизведения единиц объемного и массового расходов газа, что расширяет сферу их применимости.

Ключевые слова: неразрушающий контроль, контроль герметичности, контрольные течи, пороговая чувствительность систем контроля, стандартные образцы воспроизведения единиц объемного и массового расходов газа, критическое микросопло.