

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ЭТАЛОННОГО КОМПЛЕКСА ДЛЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ПОРОМЕТРИИ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

©Е. П. Соби́на

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»,
г. Екатеринбург, Российская Федерация
E-mail: 251@uniim.ru, ORCID: 39062306800

Поступила в редакцию 1 февраля 2018 г., после доработки – 6 апреля 2018 г.

Принята к публикации – 10 апреля 2018 г.

В настоящее время в Уральском научно-исследовательском институте метрологии функционирует Государственный первичный эталон единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и размера пор твердых веществ и материалов (ГЭТ 210–2014), который имеет измерительные и калибровочные возможности размера пор в диапазоне от 2 до 100 нм, при этом на практике возникает необходимость контроля размера пор твердых веществ и материалов в диапазоне от 100 до 10000 нм. Для расширения измерительных и калибровочных возможностей ГЭТ 210–2014 было предложено включение в состав эталона двух установок, реализующих методы ртутной порометрии и стационарной фильтрации, что позволит значительно расширить возможности нового эталона. В настоящей работе рассмотрено состояние метрологии порометрии и представлены первые результаты исследований метрологических характеристик эталонных установок, реализующих методы ртутной порометрии и стационарной фильтрации. Разработаны и опробованы алгоритмы расчета неопределенности воспроизводимых на эталонных установках величин, характеризующих пористость твердых веществ. Адекватность разработанных алгоритмов подтверждена результатами участия в 4 международных сличениях, измерений стандартных образцов зарубежного производства, а также итогами участия в 6 раундах межлабораторных сличительных испытаниях. Совершенствование эталона позволит обеспечить метрологическое обеспечение СИ и методик измерений сорбционных свойств, пористости, газопроницаемости твердых веществ и материалов в различных отраслях промышленности. При этом обеспечивается метрологическая независимость Российской Федерации и осуществляется импортозамещение дорогостоящих зарубежных стандартных образцов.

Ключевые слова: пористость, газопроницаемость, удельная поверхность, размер пор, стандартный образец, государственный первичный эталон

Ссылка при цитировании:

Соби́на Е. П. Совершенствование эталонного комплекса для метрологического обеспечения порометрии твердых веществ и материалов // Стандартные образцы. 2018. Т. 14. № 1-2. С. 9–23. DOI 10.20915/2077-1177-2018-14-1-2-9-23.

For citation:

Sobina E. P. Improving the measurement standard for the metrological support of the porometry of solid substances and materials. Reference materials. 2018; 14(1-2). 9–23. DOI 10.20915/2077-1177-2018-14-1-2-9-23 (In Russ.).

IMPROVING THE MEASUREMENT STANDARD FOR THE METROLOGICAL SUPPORT OF THE POROMETRY OF SOLID SUBSTANCES AND MATERIALS

© Egor P. Sobina

Ural Research Institute for Metrology (UNIIM), Ekaterinburg, Russian Federation
E-mail: 251@uniim.ru, ORCID: 39062306800

Received – 1 February 2018; Revised – 6 April 2018
Accepted for publication – 10 April 2018.

The State Primary Measurement Standard for units of specific gas adsorption, specific surface area, specific volume and pore size of solid substances and materials (GET 210–2014) is currently in operation at UNIIM. The GET 210-2014 has calibration and measurement capabilities for pore size in a range from 2 to 100 nm, while in practice there is a need to control the pore size of solid substances and materials in a range from 100 to 10,000 nm. In order to enhance the calibration and measurement capabilities of the GET 210-2014, it was proposed to include two reference systems implementing the methods of mercury porometry and stationary filtration into the measurement standard. This work considers the state of the metrology of porometry and presents the first results of studies on the metrological characteristics of reference systems implementing the methods of mercury porometry and stationary filtration. Algorithms for calculating the uncertainty of quantities being reproduced via the methods of mercury porometry and stationary filtration and characterizing the porosity of solids have been developed and tested. The reliability of the developed algorithms is confirmed by: the results of participation in 4 international comparisons, the measurements of foreign-made reference materials, along with the results of participation in 6 rounds of inter-laboratory comparisons. The measurement standard improvement will provide metrological support to measuring instruments and measurement procedures for sorption properties, porosity and gas permeability of solid substances and materials in various industrial sectors. Thus, the metrological independence of the Russian Federation will be ensured and import substitution of expensive foreign reference materials carried out.

Keywords: porosity, gas permeability, specific surface area, pore size, reference material, State Primary Measurement Standard

Используемые сокращения:

IUPAC – Международный союз теоретической и прикладной химии
ГЭТ 210-2014 – Государственный первичный эталон единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и размера пор твердых веществ и материалов
МБМВ – международное бюро мер и весов
НМИ – национальные метрологические институты
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
СИ – средство измерений
СМС – калибровочные и измерительные возможности
СО – стандартный образец
ФИФ – Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений
ЯМР – ядерный магнитный резонанс

Abbreviations used in the article:

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry
GET 210-2014 – State Primary Measurement Standard for units of specific gas adsorption, specific surface area, specific volume and pore size in solid substances and materials
BIPM – International Bureau of Weights and Measures
NMI – National Metrology Institutes
TEM – Transmission Electron Microscopy
MI – measuring instrument
CMC – calibration and measurement capabilities
RM – reference material
FIF – Federal Information Fund for Ensuring the Uniformity of Measurements
NMR – nuclear magnetic resonance

Введение

Важнейшими характеристиками структуры пористых и дисперсных веществ и материалов являются характеристики пористости и газопроницаемости:

удельная поверхность, удельный объем, размер пор, пористость и газопроницаемость. От сорбционных 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]. Удельная поверхность характеризует дисперсность порошкообразных материалов: минеральных вяжущих веществ, наполнителей, пигментов, пылевидного топлива и др. [1]. Размер пор может варьироваться от 0,4 до 10 000 нм и более. В соответствии с классификацией IUPAC [5], 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 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 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. Ни одно производство противозносных препаратов и автомобильных покрышек не обходится без медного порошка. Наиболее активно металлические порошки используют в порошковой металлургии. К макропористым веществам, для которых на практике необходимо контролировать размер частиц, относятся фильтры, мембраны, керамика и др. Для горных пород значения пористости варьируются в достаточно широком диапазоне от 0,1 до 40 %, а газопроницаемость может быть от $0,1 \cdot 10^{-3}$ до $5000 \cdot 10^{-3}$ мкм². На практике необходимы достоверные сведения о проницаемости и пористости горных пород. Такие сведения становятся особенно актуальны при добыче нефти и газа, залежи которых расположены на больших глубинах, а также при геологоразведке новых месторождений.

Развитие новых материалов, качество которых необходимо контролировать, обуславливает появление широкого парка СИ. По данным ФИФ, в реестре утвержденных СИ зарегистрировано 50 типов [6]. Относительная погрешность СИ характеристик пористости и проницаемости составляет $\pm(2-40)\%$. В связи

с этим возникает необходимость централизованного метрологического обеспечения данных СИ, парк которых в России (по ориентировочным оценкам) превышает 500 единиц. Это привело к созданию и утверждению ГЭТ 210-2014, реализующего газоадсорбционный метод [7].

В процессе разработки ГЭТ 210-2014 показано, что к высокоточным методам измерений сорбционных свойств твердых веществ и материалов относятся следующие [4, 8–12]:

- газоадсорбционный (объемный);
- ртутная порометрия;
- просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ);
- метод стационарной фильтрации газов для измерений газопроницаемости.

На практике для контроля точности сорбционных свойств применяют следующие методы: термодесорбционный; по воздухопроницаемости; спектральные; рентгеновского и нейтронного рассеяния; растровой электронной и оптической микроскопии; гравиметрический, объемный, ЯМР и многие другие.

Проведенный анализ оснащенности метрологических институтов показал, что для характеристики сорбционных свойств пористых веществ NIST (США) реализует газоадсорбционный (объемный) метод, ртутную порометрию и ПЭМ, BAM (Federal Institute for Materials Research and Testing, Германия) – газоадсорбционный (объемный) и ртутную порометрию, IRMM (Евросоюз), CENAM (Мексика), NMI (Австралия), NIM (Китай), NMIJ (Япония), LNE (Франция), INMETRO (Бразилия), UME (Турция) – только газоадсорбционный метод.

Зарубежные и международные стандарты [8–10] распространяются на ртутную порометрию и газоадсорбционный (объемный) методы измерений. В настоящее время в России широко распространены и применяются средства измерений сорбционных свойств на основе газоадсорбционного и термодесорбционного методов, средства измерений пористости и газопроницаемости на основе методов стационарной и нестационарной фильтрации, для измерений макропор также используется метод ртутной порометрии.

Данные обстоятельства, а именно широкая распространенность, востребованность и высокая точность измерений, послужили причиной разработки на первом этапе эталона, реализующего газоадсорбционный метод, основанный на измерении удельной адсорбции газов твердыми веществами и материалами. На следующем этапе с целью расширения области применения ГЭТ 210-2014 запланировано включение в его состав

новых эталонных установок, реализующих методы ртутной порометрии и стационарной фильтрации газов.

Настоящая статья посвящена рассмотрению состояния и перспектив развития ГЭТ 210-2014 на период 2017–2019 гг.

Экспериментальная часть

Состав и метрологические характеристики ГЭТ 210-2014

В настоящее время ГЭТ 210-2014 состоит из технических средств и вспомогательных устройств (рис. 1): эталонной установки, реализующей газодсорбционный метод (в качестве газов используют высокочистые He , N_2 , Kr , Ar , H_2O); эталонов сравнения; блоков измерений массы пробы, подготовки образцов, контроля условий окружающей среды и обработки измерительной информации.

Метрологические характеристики ГЭТ 210-2014 приведены в табл. 1.

Стандартные образцы сорбционных свойств

Для передачи единиц от ГЭТ 210-2014 в настоящее время используются СО микропористых, мезопористых и макропористых веществ, которые имеют метрологические характеристики, приведенные в табл. 2–5.

Эталонная установка на основе метода ртутной порометрии

Эталонная установка включает следующее оборудование: ртутный порозиметр, обеспечивающий диапазон измерений размера пор от 0,0036 мкм до 900 мкм; комплект для очистки ртути; комплект для калибровки объема вдавленной ртути; комплект дилатометров для возможности измерений компактных и сыпучих материалов; персональный компьютер со специализи-

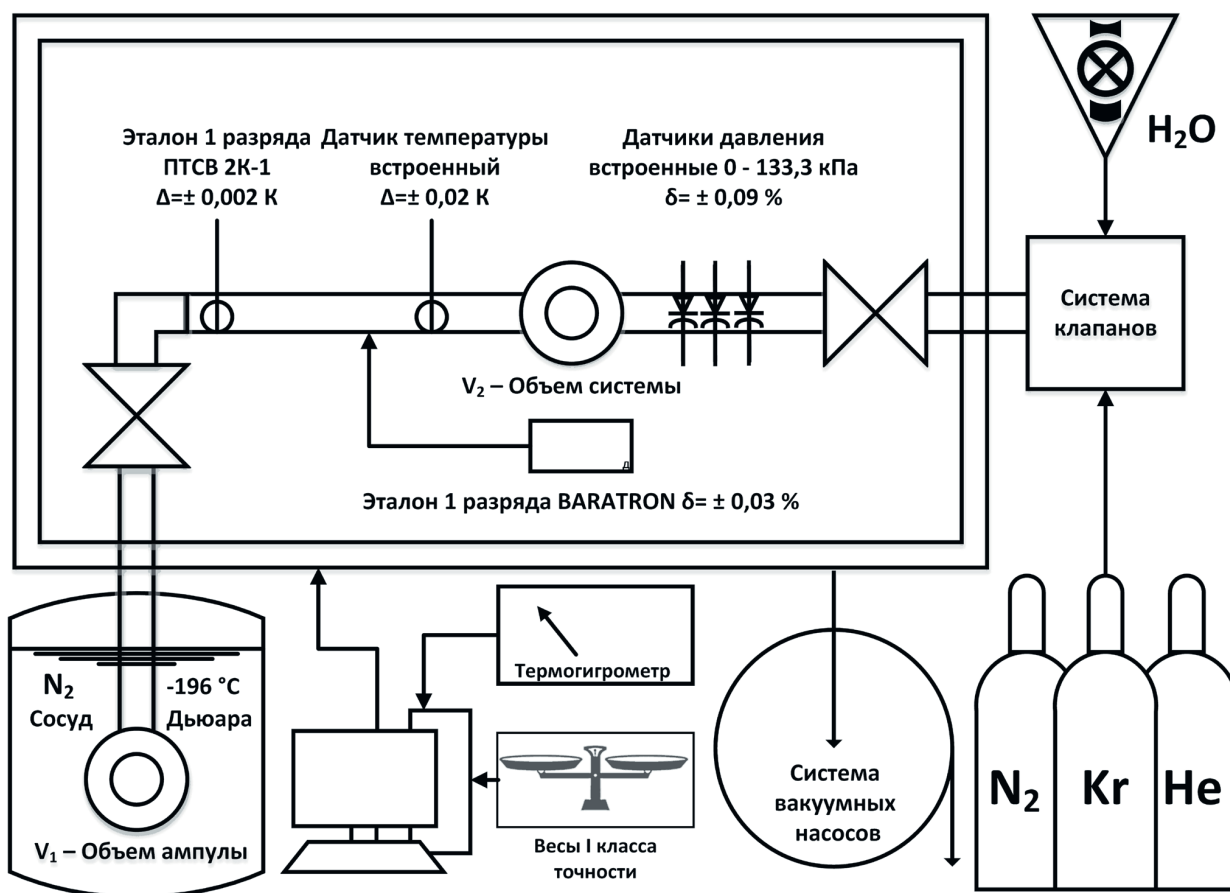


Рис. 1. Блок-схема воспроизведения единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и размера пор твердых веществ газодсорбционным методом

Fig. 1. Block diagram showing reproduction of units of specific gas adsorption, specific surface area, specific volume and pore size of solids using the gas adsorption method

Таблица 1. Метрологические характеристики ГЭТ 210-2014

Table 1. Metrological characteristics of the GET 210-2014

Наименование характеристики	Удельная		Удельный объем пор, см ³ /г	Размер пор, нм
	адсорбция, моль/кг	поверхность, м ² /г		
Диапазон измерений	0,001–250	0,10–2500,00	0,05–2,00	0,4–100,0
Относительное СКО результата измерений, S_0 , % (для пяти независимых измерений)	0,02–1,00	0,05–0,80	0,09–0,90	0,09–1,00
Границы относительной неисключенной систематической погрешности θ_0 , % ($P=0,95$)	0,2–1,00	0,4–1,1	0,1–1,1	0,4–1,5
Относительная стандартная неопределенность: типа А (для пяти независимых измерений) u_A , %; типа В u_B , %	0,02–1,00 0,09–0,50	0,05–0,80 0,2–0,6	0,09–0,90 0,05–0,60	0,09–1,00 0,2–0,8

Таблица 2. Метрологические характеристики ГСО 10449–2014 сорбционных свойств нанопористого оксида алюминия (Al₂O₃ СО УНИИМ)Table 2. Metrological characteristics of GSO 10449–2014, CRM for the sorption properties of nanoporous aluminum oxide (Al₂O₃ UNIIM CRM)

Аттестуемая характеристика	Интервал допускаемых значений аттестуемой характеристики СО	Границы допускаемых значений относительной погрешности аттестованного значения СО при $P=0,95$, %	Допускаемые значения относительной расширенной неопределенности аттестованного значения СО при $k=2$, %, не более
Удельная поверхность (БЭТ) S , м ² /г	100–300	±2,0	2,0
Удельный объем пор V , см ³ /г	0,2–1,0	±3,0	3,0
Средний диаметр пор $4V/S$, нм	5–20	±3,0	3,0
Удельная адсорбция азота A при $p/p_0=0,10$, моль/кг	1,5–2,5	±3,0	3,0
Удельная адсорбция азота A при $p/p_0=0,20$, моль/кг	2,0–3,0	±3,0	3,0
Удельная адсорбция азота A при $p/p_0=0,30$, моль/кг	2,5–4,0	±3,0	3,0
Удельная адсорбция азота A при $p/p_0=0,99$, моль/кг	15–25	±3,0	3,0

рованным программным обеспечением; весы лабораторные I (специального) класса точности; пикнометр газовый с возможностью поддержания заданной температуры в диапазоне от 18 до 35 °С и диапазоном измерений плотности твердых веществ и материалов от 2 до 23 г/см³; калибратор давления с датчиками абсолютного давления с пределами измерений 400 кПа и 400 МПа, пределы допускаемой приведенной погрешности абсолютного давления ±0,15 % и ±0,1 соот-

ветственно; индикатор для определения паров ртути в окружающем воздухе.

Метод ртутной порометрии является одним из методов исследования пористой структуры твердого тела. Он отличается большой универсальностью, так как позволяет получать сведения о пористой структуре в широком интервале размеров пор, а его расчетные уравнения отличаются простотой. Возможно также использовать этот метод для измерений удельной

Таблица 3. Метрологические характеристики ГСО 10735–2015 сорбционных свойств нанопористого углерода (С СО УНИИМ)

T a b l e 3. Metrological characteristics of GSO 10735–2015, CRM for the sorption properties of nanoporous carbon (S UNIIM CRM)

Аттестуемая характеристика	Интервал допускаемых аттестованных значений	Границы допускаемых значений относительной погрешности при $P=0,95$, %	Относительная расширенная неопределенность при $k=2$, %
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	от 30 до 60	± 4	4
Удельный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	от 0,1 до 0,5	± 10	10
Средний диаметр пор, нм	от 10 до 20	± 10	10
Удельная адсорбция азота при температуре жидкого азота в диапазоне относительных давлений P/P_0 от $0,5 \cdot 10^{-3}$ до 0,992, моль/кг	от 0,05 до 10,0	± 10	10

Таблица 4. Метрологические характеристики ГСО 10734–2015 СО сорбционных свойств нанопористого цеолита (Zeolite СО УНИИМ)

T a b l e 4. Metrological characteristics of GSO 10734–2015, CRM for the sorption properties of nanoporous zeolite (Zeolite UNIIM CRM)

Аттестуемая характеристика	Интервал допускаемых аттестованных значений	Границы допускаемых значений относительной погрешности при $P=0,95$, %	Относительная расширенная неопределенность при $k=2$, %
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	от 500 до 1200	$\pm 3,0$	3,0
Удельный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	от 0,1 до 0,5	$\pm 3,0$	3,0
Преобладающий диаметр пор, нм	от 0,4 до 0,9	$\pm 3,0$	3,0
Удельная адсорбция аргона при температуре жидкого аргона в диапазоне относительных давлений P/P_0 от $1,0 \cdot 10^{-6}$ до $1,0 \cdot 10^{-1}$, моль/кг	от 0,001 до 20,0	$\pm 30,0$ при P/P_0 ($1,0 \cdot 10^{-6} - 1,7 \cdot 10^{-4}$); $\pm 4,0$ при P/P_0 ($1,7 \cdot 10^{-4} - 1,0 \cdot 10^{-1}$)	30,0 при P/P_0 ($1,0 \cdot 10^{-6} - 1,7 \cdot 10^{-4}$); 4,0 при P/P_0 ($1,7 \cdot 10^{-4} - 1,0 \cdot 10^{-1}$)

Таблица 5. Метрологические характеристики ГСО 10900–2017 СО удельной поверхности кварцевого песка (QSIO2 СО УНИИМ)

T a b l e 5. Metrological characteristics of GSO 10900–2017, CRM for the specific surface of quartz sand (QSIO2 UNIIM CRM)

Аттестуемая характеристика	Интервал допускаемых аттестованных значений	Границы допускаемых значений относительной погрешности при $P=0,95$, %	Относительная расширенная неопределенность при $k=2$ и $P=0,95$, %
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	от 0,2 до 1,0	± 4	4

поверхности дисперсных тел при условиях, когда порошок обладает сравнительно низкой поверхностной энергией и ртуть не смачивает поверхность его частиц, когда в них отсутствуют тупиковые поры и давление в порометре обеспечивает проникновение ртути в наи-

меньшие микропоры образца [4]. Объектами применения порометрии являются горные породы и руды, пигменты, углерод и графит, катализаторы и минералы, стекло, пленки, адсорбенты, удобрения, каменный уголь, фильтры, наполнители, ткани и волокна, про-

кладки батарей, волокнистые пластины, огнеупорные материалы, бумага, ядерное топливо, металлические шлаки и композитные материалы. Ртутные порозиметры определяют общий объем пор и распределение пор по размерам, общую площадь поверхности пор, средний диаметр пор, насыпную и истинную плотность. Метод ртутной порометрии основан на том, что ртуть, не смачивающая твердое тело, проникает в его поры лишь при воздействии внешнего давления. Поведение жидкости в пористых материалах зависит от ее взаимодействия с твердым телом, то есть от действия поверхностных сил. Это взаимодействие характеризуется краевым углом (контактным углом смачивания). Если $\theta < 90^\circ$ – жидкость по отношению к данному твердому телу называется смачивающей, если $\theta > 90^\circ$ – несмачивающей. Мениск смачивающей жидкости в капиллярах имеет вогнутую форму, жидкость под мениском находится под отрицательным давлением, величина которого выражается высотой ее подъема в капилляре. Мениск несмачивающей жидкости, наоборот, имеет выпуклую форму, жидкость под ним находится под положительным давлением, мерой которого является опускание жидкости в капилляре.

Для того чтобы ртуть вошла в цилиндрический капилляр или щелевидную пору и ее уровень сравнялся с уровнем плоской поверхности жидкости, необходимо приложить определенное давление. Зависимость давления, необходимого для введения несмачивающей жидкости в капилляр, от его радиуса или от полуширины щели, от природы жидкости (через величину поверхностного натяжения жидкости) и природы твердого тела (через величину краевого угла) выражается следующими формулами [4]:

$$r_p = -\frac{2\sigma \cos \theta}{\Delta P}, \quad (1)$$

$$b = -\frac{2\sigma \cos \theta}{\Delta P}, \quad (2)$$

где r_p – радиус цилиндрической поры, мкм;

b – ширина щелевидной поры, мкм;

ΔP – разность давлений в газовой и жидкой фазах, разделенных искривленным мениском, Па.

Следует отметить, что указанные соотношения относятся к модели непересекающихся цилиндрических или щелевидных пор, то есть их применение фактически дает представление не о реальной структуре пор в твердом теле, а о структуре пор в заменяющей идеализированной модели. Поэтому различие струк-

туры пор модели и реального образца зависит от того, насколько идеальная модель отличается от реальной модели формы пор в анализируемом веществе.

Методика измерений пористости методом ртутной порометрии заключается во введении ртути в предварительно вакуумированный сосуд с образцом и последовательном повышении давления. Уровень ртути в сосуде по мере ее проникновения в поры убывает, что измеряется на основе измерений емкости конденсатора, а давление – с помощью датчика давления. В результате описанного эксперимента можно построить график зависимости объема вдавленной ртути от давления, по давлению рассчитать размеры заполняемых пор и в итоге построить порограмму – график. Часто кривую вдавливания разбивают на интервалы и строят дифференциальную кривую делением приращения объема вдавленной ртути на изменение размера пор.

Результаты и их обсуждение

Результаты международных сличений

Для оценки измерительных и калибровочных возможностей в 2012 г. УНИИМ участвовал в межлабораторной аттестации CO CRM BAM P106 нанопористого диоксида титана производства BAM (Германия). В период 2013–2014 гг. были проведены пилотные сличения в области измерений характеристик (удельной адсорбции азота, удельной поверхности, удельного объема пор и размера пор) нанопористых веществ (на основе диоксида кремния и оксида алюминия) по теме KOOMET 613/RU-a/13. По результатам проведенных исследований в базу данных МБМВ внесено 8 строк СМС в области измерений сорбционных свойств нанопористых оксидов титана и кремния (табл. 6) [13].

В период 2016–2017 гг. были проведены ключевые сличения CCQM K-136 в области измерений характеристик пористости (удельной адсорбции азота, удельной поверхности, удельного объема пор и размера пор) нанопористого оксида алюминия [14]. В 2017 г. по результатам ключевых сличений CCQM K-136 были подготовлены еще 8 строк калибровочных и измерительных возможностей по измерению удельной адсорбции азота, удельной поверхности, удельного объема и размера пор нанопористых оксида алюминия и технического углерода.

С 2017 г. по настоящее время проводятся ключевые сличения CCQM-K153 в области измерений удельной адсорбции азота и криптона непористым оксидом кремния при температуре жидкого азота, чтобы обеспечить прослеживаемость измерений удельной поверхности в соответствии с [16].

Таким образом, на сегодняшний день выполнены сличения для мезопористых веществ (ССQM K-136), непористых или макропористых веществ (ССQM-K153). Следующим этапом является проведение ключевых сличений для микропористых веществ. Положительные результаты этих сличений позволят закрыть все возможные измерительные и калибровочные возможности России для газо-адсорбционного метода. Предполагаемой матрицей для проведения сличений в области измерений удельной адсорбции аргона и дальнейшего вычисления преобладающего размера пор является цеолит $Na_{86}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}] \cdot xH_2O$.

В 2018 г. проведены двухсторонние сличения между институтами ВАМ и УНИИМ по измерению характеристик пористости нанопористого оксида алюминия методом ртутной порометрии. Результаты двухсторонних сличений положительные, что может быть основой постановки новой темы ключевых сличений для метода ртутной порометрии под эгидой рабочей группы по анализу поверхности при МБМВ.

Сравнение измерительных возможностей ГЭТ 210-2014 с зарубежными аналогами

В табл. 7 представлены результаты сравнения измерительных и калибровочных возможностей ГЭТ 210-2014 с зарубежными аналогами, выполненного на основе анализа базы данных МБМВ [13] и официальных сайтов НМИ.

Таким образом, ГЭТ 210-2014 на основе газо-адсорбционного метода не уступает наилучшим мировым аналогам, но имеет ограниченный диапазон измерений размеров пор твердых веществ и материалов.

Перспективы совершенствования ГЭТ 210-2014 в 2017-2019 гг.

В состав ГЭТ 210-2014 планируется включение двух дополнительных эталонных установок:

– эталонная установка для измерений пористости и газопроницаемости на основе метода стационарной фильтрации;

– эталонная установка для измерений размеров макропор на основе метода ртутной порометрии.

Таблица 6. Измерительные и калибровочные возможности УНИИМ

Table 6. Calibration and measurement capabilities of UNIIM

Шифр СМС	Объект	Величина	Диапазон	
			измерений	расширенной неопределенности ($k=2$)
251-9.5-1	Диоксид титана	Удельная поверхность, м ² /г	50–150	1–4
251-9.5-2		Удельный объем пор, см ³ /г	0,1–0,4	0,006–0,01
251-9.5-3		Средний диаметр пор, нм	2–100	0,2–2,0
251-9.5-4		Преобладающий диаметр пор, нм		0,2–5,0
251-9.5-5	Оксид кремния	Удельная поверхность, м ² /г	0,2–1500,0	0,2–25,0
251-9.5-6		Удельный объем пор, см ³ /г	0,1–1,5	0,006–0,03
251-9.5-7		Средний диаметр пор, нм	2–100	0,04–2
251-9.5-8		Преобладающий диаметр пор, нм		0,08–4
251-9.5-9	Оксид алюминия	Удельная адсорбция азота, моль/кг	0,5–25,0	0,015–0,2
251-9.5-10		Удельная поверхность, м ² /г	1–300	0,02–6
251-9.5-11		Удельный объем пор, см ³ /г	0,1–1,0	0,002–0,02
251-9.5-12		Средний диаметр пор, нм	2–100	0,4–2
251-9.5-13	Нанопористый углерод	Удельная адсорбция азота, моль/кг	0,1–25,0	0,001–0,3
251-9.5-14		Удельная поверхность, м ² /г	1–600	0,02–12
251-9.5-15		Удельный объем пор, см ³ /г	0,1–1,0	0,002–0,02
251-9.5-16		Средний диаметр пор, нм	2–100	0,4–2

Таблица 7. Сведения об измерительных и калибровочных возможностях на основе базы данных МБМВ, официальных сайтов НМИ и отчетов о разработке СО

Table 7. Information on the calibration and measurement capabilities based on the BIPM database, official NMI sites and reports on the development of RMs

НМИ, страна, шифр СМС, метод	Объекты	Величина, диапазон измерений	Расширенная неопределенность	Способ оказания калибровочных услуг
IRMM, Европейская комиссия, http://www.irmm.jrc.be , ртутная порометрия	Пористые стекла	Удельная поверхность (0,1–300) м ² /г	(0,68–6) м ² /г	BCR-170
IRMM, Европейская комиссия, http://www.irmm.jrc.be , ртутная порометрия	Цеолит	Удельный объем пор (0,2–0,3) см ³ /г	(0,002–0,006) см ³ /г	BCR-704 BCR-705
IRMM, Европейская комиссия, http://www.irmm.jrc.be , ртутная порометрия	Цеолит	Преобладающий диаметр пор (0,5–50) нм	(0,02–1) нм	BCR-704 BCR-705
NIST, США www.nist.gov , ртутная порометрия	Пористые стекла	Удельная поверхность (0,1–300) м ² /г	(0,68–6) м ² /г	SRM 2206 SRM 2207
NIST, США www.nist.gov , ртутная порометрия	Пористые стекла	Удельный объем пор (100–1000) мм ³ /г	(13–24) мм ³ /г	SRM 1917
NIST, США www.nist.gov , ртутная порометрия	Пористые стекла, оксид алюминия	Средний диаметр пор (4–7500) нм	(0,2–200) нм	SRM 1917
ВАМ, Германия I.1-Poro-1, газоадсорбционный метод	Неорганические материалы	Удельная поверхность (0,1–300) м ² /г	(0,01–6) м ² /г	Референтные измерения
ВАМ, Германия I.1-Poro-2, газоадсорбционный метод	Оксиды алюминия и кремния	Удельная поверхность (0,1–300) м ² /г	(0,01–6) м ² /г	ВАМ-PM-101, ВАМ-PM-102, ВАМ-PM-103, ВАМ-PM-104
ВАМ, Германия I.1-Poro-3, газоадсорбционный метод	Оксид алюминия и цеолит	Удельный объем пор (0,2–0,3) см ³ /г	(0,002–0,006) см ³ /г	ВАМ-PM-103, ВАМ-PM-104, ERM-FD-107
ВАМ, Германия I.1-Poro-4, газоадсорбционный метод	Оксид алюминия и цеолит	Средний и преобладающий диаметр пор (0,5–50) нм	(0,02–1) нм	ВАМ-PM-103, ВАМ-PM-104, ERM-FD-107
ВАМ, Германия I.1-Poro-5, ртутная порометрия	Пористые стекла, оксид алюминия	Удельный объем пор (100–1000) мм ³ /г	(13–24) мм ³ /г	ERM-FD 120 ERM-FD 121 ERM-FD 122 BAM-P127
ВАМ, Германия I.1-Poro-6, ртутная порометрия	Пористые стекла, оксид алюминия	Средний диаметр пор (4–7500) нм	(0,2–200) нм	ERM-FD 121 ERM-FD 122 ERM-FD 120 BAM-P127

НМИ, страна, шифр СМС, метод	Объекты	Величина, диапазон измерений	Расширенная неопределенность	Способ оказания калибровочных услуг
УНИИМ, Россия 251–9.5–1–251.9.5–16, газоадсорбционный метод	Диоксид титана Оксид кремния Оксид алюминия Нанопористый углерод	Удельная поверхность: (50–150) м ² /г (0,2–1500) м ² /г (1–300) м ² /г (1–600) м ² /г	(1–4) м ² /г (0,2–25) м ² /г (0,02–12) м ² /г (0,02–25) м ² /г	ГСО 9935–2011
	Диоксид титана Оксид кремния Оксид алюминия Нанопористый углерод	Удельный объем пор: (0,1–0,4) см ³ /г (0,1–1,5) см ³ /г (0,1–1,0) см ³ /г (0,1–1,0) см ³ /г	(0,006–0,01) см ³ /г (0,006–0,03) см ³ /г (0,002–0,02) см ³ /г (0,002–0,02) см ³ /г	ГСО 9935–2011
	Диоксид титана Оксид кремния Оксид алюминия Нанопористый углерод	Средний диаметр пор: (2–100) нм (2–100) нм (2–100) нм (2–100) нм	(0,2–2) нм (0,04–2) нм (0,4–2) нм (0,4–2) нм	ГСО 9935–2011
	Диоксид титана Оксид кремния	Преобладающий диаметр пор: (2–100) нм (2–100) нм	(0,2–5) нм (0,08–5) нм	ГСО 9935–2011

В настоящее время перечисленные установки уже смонтированы на базе УНИИМ, проводятся работы по установлению их метрологических характеристик. На основе проведенных исследований с применением эталонной установки для измерений пористости и газопроницаемости разработаны новые типы СО пористости и газопроницаемости (табл. 8, 9) [17].

Предварительные исследования метрологических характеристик эталонной установки для измерений характеристик пористости на основе метода ртутной порометрии проведены с применением зарубежных СО ERM-FD 122 и BAM-P 125, метрологические характеристики которых установлены назначенным институтом BAM (Германия), имеющим соответствующие строчки измерительных и калибровочных возможностей в базе данных МБМВ.

Метрологические характеристики СО пористых стекол ERM-FD 122 представлены в табл. 10.

Результаты измерений кривой интрузии (зависимость объема вдавленной ртути при повышении давления) на СО зарубежного производства ERM-FD 122, полученные с помощью эталонной установки на основе метода ртутной порометрии, приведены на рис. 2 и в табл. 11. Анализ данных табл. 11 показывает, что

эталонная установка удовлетворительно воспроизводит аттестованные значения СО ERM-FD 122, а оценки неопределенности измерений на эталонной установке сравнимы с неопределенностями аттестованных значений СО ERM-FD 122.

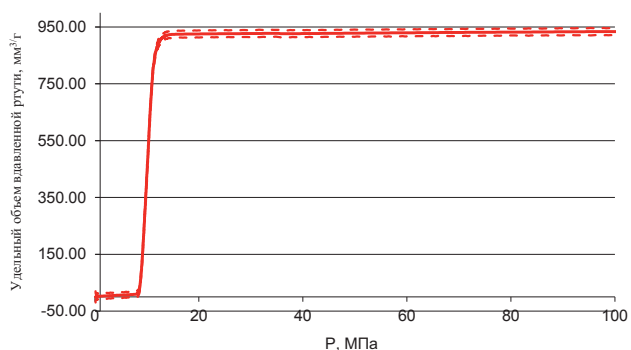


Рис. 2. Кривая интрузии на стандартном образце зарубежного производства ERM-FD 122 (сплошная линия – кривая интрузии, пунктирные линии соответствуют стандартной неопределенности типа B)

Fig. 2 An intrusion curve constructed based on measurement results of ERM-FD 122, a reference material of foreign manufacture (the solid line is the intrusion curve; the dashed lines correspond to type B standard uncertainty)

Таблица 8. Метрологические характеристики СО ГСО 10583–2015 открытой пористости твердых веществ, материалов (имитаторы) (комплект ОПТВ СО УНИИМ)

Table 8. Metrological characteristics of GSO 10583–2015, CRM for open porosity of solids, materials (imitators) (OPTV UNIIM CRM set)

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

Таблица 9. Метрологические характеристики стандартного образца ГСО 10799–2016 газопроницаемости горных пород (имитаторы) (комплект ГП СО УНИИМ)

Table 9. Metrological characteristics of GSO 10799–2016, CRM for gas permeability of rocks (imitators) (GP UNIIM CRM set)

Аттестуемая характеристика	Интервал допускаемых значений аттестуемой характеристики СО	Границы допускаемой относительной погрешности аттестованного значения СО при $P=0,95$, %	Допускаемые значения относительной расширенной неопределенности аттестованного значения СО при $k=2$, %
Коэффициент газопроницаемости, 10^{-3} мкм ² (мД)	от 0,1 до 5000	± 3	3

Таблица 10. Метрологические характеристики СО пористых стекол ERM-FD 122

Table 10. Metrological characteristics of the CRM of porous glasses (ERM FD 122)

Наименование аттестованной характеристики	Аттестованное значение	Расширенная неопределенность аттестованного значения ($k=2$)
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
Средняя ширина пор, нм	139,0	3,7
Преобладающая ширина пор, нм	140,2	3,9

Исследования метрологических характеристик эталонной установки по возможности измерений размера пор на микронном уровне проведено с помощью СО мембраны ВАМ-Р 125, метрологические характеристики которого представлены в табл. 12.

Результаты измерений характеристик пористости на СО зарубежного производства ВАМ-Р125 приведены в табл. 13. Анализ данных табл. 13 показывает, что

эталонная установка удовлетворительно воспроизводит аттестованные значения СО ВАМ-Р125. В дальнейшем для передачи единиц величин, характеризующих пористость твердых веществ от эталонной установки на основе метода ртутной порометрии, планируется разработка нескольких СО для проверки как установок, работающих при низком давлении до 0,4 МПа (измерения на уровне микронных значений размеров пор),

Таблица 11. Сводные данные по измерению характеристик пористости СО ERM-FD 122

Table 11. Summary data on measuring the porosity characteristics of CRM ERM-FD 122

Дата проведения измерений	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
25.10.2017	932,7	936,4	936,4	936,7	936,7	145,7	148,0
27.10.2017	915,3	916,8	916,9	917,8	923,9	138,1	138,6
30.10.2017	–	–	–	–	–	–	138,9
31.10.2017	–	–	–	–	–	–	142,5
03.11.2017	920,4	922,7	922,7	922,7	922,7	137,5	141,2
Среднее	922,8	925,3	925,3	925,7	927,7	140,4	141,8
uA	5,2	5,8	5,8	5,7	4,5	2,6	1,7
uB	12,0	12,1	12,6	12,1	12,6	2,9	2,9
uc	13,1	13,4	13,9	13,4	13,4	3,9	3,4
U(k=2)	26,1	26,8	27,7	26,7	26,7	7,9	6,7
Uo(k=2), %	2,8	2,9	3,0	2,9	2,9	5,7	4,8
Аттестованное значение ERM-FD 122	919,7	922,5	922,6	924,4	–	139	140,2
Расширенная неопределенность аттестованного значения ERM-FD 122	16,8	17,5	17,5	17,2	–	3,7	3,9
En	0,1	0,1	0,1	0,0	–	0,2	0,2
Заключение	Удовлетворительно	Удовлетворительно	Удовлетворительно	Удовлетворительно	–	Удовлетворительно	Удовлетворительно

Примечание: в таблице использованы следующие сокращения: u_A – стандартная неопределенность типа A; u_B – стандартная неопределенность типа B; u_C – суммарная стандартная неопределенность; $U_o(k=2)$ – относительная расширенная неопределенность при $k=2$; E_n – критерий качества результатов измерений; $V(P=100 \text{ МПа})$ – удельный объем вдавненной ртути при давлении 100 МПа, V – удельный объем пор.

Таблица 12. Метрологические характеристики стандартного образца мембраны BAM-P 125

Table 12. Metrological characteristics of the certified reference material of membrane (BAM P 125)

Наименование аттестованной характеристики	Аттестованное значение	Расширенная неопределенность аттестованного значения ($k=2$)
Y1 (удельный объем пор при 0,88 МПа), мм ³ /г	207,9	0,9
Y2, МПа	0,2646	0,0011
Y3, МПа	0,1366	0,0015
P50, МПа	0,2554	0,0008
Средняя ширина пор, мкм	5,797	0,180

Примечание:
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, соответствующее 50 % от удельного объема насыщения.

так и установок, работающих при высоком давлении до 400 МПа (измерения макро- и мезопор). В качестве кандидатов в материалы СО в настоящее время иссле-

дуются мезопористый оксид алюминия с размером пор (12–13) нм и керамические мембраны с размерами пор (5–10) мкм.

Таблица 13. Сводные данные по измерению характеристик пористости СО BAM-P125

Table 13. Summary data on measuring the porosity characteristics of CRM BAM-P125

Обозначение характеристики	Y2, МПа	Y3, МПа	P50, МПа	Y1, мм³/г	Средняя ширина пор, нм
Среднее	0,2516	0,1289	0,2420	213,7	6032,4
uA	0,0050	0,0026	0,0048	2	60
uB	0,0005	0,0006	0,0002	7,0	12,1
uc	0,0051	0,0026	0,0048	7,3	61,5
U(k=2)	0,0101	0,0053	0,0097	14,6	123,0
Uo(k=2), %	4,0	4,1	4,0	6,8	2,0
Аттестованное значение BAM-P125	0,2646	0,1366	0,2554	207,9	5796
Расширенная неопределенность аттестованного значения BAM-P125	0,0135	0,0179	0,00940	11,0	215
En	-0,8	-0,4	-1,0	0,3	1,0
Заключение	Удовлетворительно	Удовлетворительно	Удовлетворительно	Удовлетворительно	Удовлетворительно
Примечание: в таблице использованы следующие сокращения: u_A – стандартная неопределенность типа A; u_B – стандартная неопределенность типа B; u_C – суммарная стандартная неопределенность; $U_o(k=2)$ – относительная расширенная неопределенность при $k=2$; E_n – 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, соответствующее 50 % от удельного объема насыщения.					

Выводы

В настоящее время ГЭТ 210-2014 обеспечивает воспроизведение и передачу единиц удельной адсорбции газов в диапазоне 0,001–250 моль/кг, удельной поверхности в диапазоне 0,1–2500 м²/г, удельного объема пор в диапазоне 0,05–2,0 см³/г, размера пор в диапазоне 0,4–100 нм с точностью на уровне мировых аналогов 0,4–2,0 %. Для расширения измерительных и калибровочных возможностей эталона в период 2017–2019 гг. планируется включение в состав двух новых эталонных установок, реализующих методы стационарной фильтрации газов и ртутной порометрии.

В настоящее время обе эталонные установки смонтированы, проводятся исследования их метрологических характеристик, а также прорабатывается вопрос о передаче единиц величин, характеризующих пористость твердых веществ и материалов, от данных установок к рабочим средствам измерений. Разработаны и опробованы алгоритмы расчета неопределенности

воспроизводимых на эталонных установках величин, характеризующих пористость твердых веществ. Адекватность разработанных алгоритмов подтверждена результатами участия в 4 международных сличениях, измерений СО зарубежного производства, а также итогами участия в 6 раундах межлабораторных сличительных испытаниях.

Совершенствование эталона позволит обеспечить метрологическое обеспечение СИ и методик измерений сорбционных свойств, пористости, газопроницаемости твердых веществ и материалов в различных отраслях промышленного производства. При этом обеспечивается метрологическая независимость Российской Федерации и осуществляется импортозамещение дорогостоящих зарубежных СО.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи

ЛИТЕРАТУРА

1. Карнаухов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. 470 с.
2. Paul A. Webb and Orr C. Clyde Analytical Methods in Fine Particle Technology. 1997. Micromeritics corporation, 301 p.
3. Фенелонов В. Б. Введение в основы адсорбции и текстурологии. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004.
4. Грек С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Пер. с англ., 2-е изд. М.: Мир, 1984. 306 с.
5. Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A.W., Moscou L., Pierotti R. A., Rouquerol J., Siemieniewska T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984) // Pure Appl. Chem. 1985. V. 57. No 4. P. 603–619.
6. Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений [Офиц. сайт]. <http://www.fundmetrology.ru/default.aspx>.
7. Об утверждении Государственного первичного эталона единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и размера пор твердых веществ и материалов: Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 29 января 2015 г. № 128.
8. ASTM D 4222–03(2008). Standard test method for determination of nitrogen adsorption and desorption isotherms of catalysts and catalyst carriers by static volumetric measurements.
9. DIN 66131. Determination of specific surface area of solids by gas adsorption using the method of Brunauer, Emmett and Teller (BET).
10. 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.
11. Badalyan A., Pendleton P. Analysis of uncertainties in manometric gas adsorption measurements. Propagation of Uncertainties in BET Analyses // Lanmiur. 2003. № 19. P. 7919–7928.
12. Stefanidou M. Methods for porosity measurement in lime-based mortars // Construction and Building Materials. 2010. V. 24. I. 12, pp. 2572–2578. Doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.05.019
13. BIPM [Офиц. сайт]. <http://www.bipm.org> (дата обращения 09.04.2015)
14. Sobina E., Zimathis A., Prinz C., Emmerling F., Unger W., R. de Santis Neves, Galhardo C. E., E. De Robertis, Wang H., Mizuno K. and Kurokawa A. Final report of CCQM-K136 Measurement of porosity properties (specific adsorption, BET specific surface area, specific pore volume and pore diameter) of nanoporous Al₂O₃ // Metrologia, 2016, Vol.53, № 1a, C. 1–39. DOI: 10.1088/0026–1394/53/1A/08014

REFERENCES

1. Karnaukhov A. P. Adsorption. Texture of Dispersed and Porous Materials. Nauka, Siberian Branch, Novosibirsk, 1999, 470 p. (In Russ.).
2. Webb P. A. and Orr C. Analytical Methods in Fine Particle Technology. Micromeritics Corp., 1997, 301 p.
3. Fenolonov V. B. Introduction to the Elements of Adsorption and Texturology, Izd. SO RAN, Novosibirsk, 2004. (In Russ.).
4. Gregg S. and Sing K. Adsorption, specific surface, porosity, Mir, Moscow (1984). (In Russ.).
5. Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A.W., Moscou L., Pierotti R. A., Rouquerol J., Siemieniewska T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). Pure Appl. Chem. 1985; 57(4): 603–619.
6. Federal Information Foundation for the Support of Uniformity of Measurements. Available at: www.fundmetrology.ru/default.aspx. (In Russ.)
7. Decree of the Federal Agency for Technical Regulation and Metrology «On approval of the State Primary Measurement Standard for units of specific gas absorption, specific surface area, specific volume, and pore size of solid substances and materials» No. 128 of 29/01/2015.
8. ASTM D 4222–03(2008). Standard test method for determination of nitrogen adsorption and desorption isotherms of catalysts and catalyst carriers by static volumetric measurements.
9. DIN 66131. Determination of specific surface area of solids by gas adsorption using the method of Brunauer, Emmett and Teller (BET).
10. 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.
11. Badalyan A., Pendleton P. Analysis of uncertainties in manometric gas adsorption measurements. Propagation of Uncertainties in BET Analyses. Lanmiur. 2003; (19): 7919–7928.
12. Stefanidou M. Methods for porosity measurement in lime-based mortars. Construction and Building Materials. 2010; 24 (12): 2572–2578. Doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.05.019
13. BIPM. Available at: www.bipm.org
14. Sobina E., Zimathis A., Prinz C., Emmerling F., Unger W., R. de Santis Neves, Galhardo C. E., E. De Robertis, Wang H., Mizuno K. and Kurokawa A. Final report of CCQM-K136 Measurement of porosity properties (specific adsorption, BET specific surface area, specific pore volume and pore diameter) of nanoporous Al₂O₃. Metrologia. 2016; 53(1a): 1–39. DOI: 10.1088/0026–1394/53/1A/08014.

15. Собина Е. П. Разработка аттестованного стандартного образца нанопористого оксида алюминия. // Измерительная техника. 2016. № 8. С. 68–72.

16. ISO 9277:2010 Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption – BET method // ISO [Электронный ресурс]. URL: www.iso.org/standard/44941.html

17. Собина Е. П. Разработка комплекта стандартных образцов открытой пористости твердых веществ, материалов (имитаторов) // Стандартные образцы, 2016, № 2. С. 36–43.

15. Sobina E. P. Development of a certified standard reference sample of nanoporous aluminum oxide. Measurement Techniques. 2016; 59 (8): 892–898. (In Russ.).

16. ISO 9277:2010 Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption – BET method. Available at: URL: www.iso.org/standard/44941.html

17. Sobina E. P. Development of certified reference materials set for opened porosity of solid substances and materials (imitators). Reference materials. 2016; (2): 36–43. (In Russ.).
DOI: 10.20915/2077-1177-2016-0-2-36-43

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Собина Егор Павлович – канд. хим. наук, заместитель директора по инновациям, заведующий лабораторией метрологического обеспечения и nanoиндустрии Уральского научно-исследовательского института метрологии, член-корреспондент Метрологической академии.

Российская Федерация, 620075, г. Екатеринбург,
ул. Красноармейская, 4
e-mail: 251@uniim.ru
ORCID: 39062306800

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Egor P. Sobina – Ph.D (Chem.), Deputy Director for Innovation, Head of laboratory of metrological assurance and nanoindustry, Ural Research Institute for Metrology (UNIIM), corresponding member of the Russian Academy of Metrology.

4 Krasnoarmeyskaya St., Ekaterinburg, 620075, Russian Federation
e-mail: 251@uniim.ru
ORCID: 39062306800