

# ■ РАЗРАБОТКА, ПРОИЗВОДСТВО СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ / DEVELOPMENT AND PRODUCTION OF REFERENCE MATERIALS

DOI: 10.20915/2687-0886-2020-16-1-25-41  
УДК 543.08

## РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА НАНОПОРИСТОГО ЦЕОЛИТА

©Е. П. Собина

УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»,  
г. Екатеринбург, Российская Федерация  
Researcher ID: B-8577-2019,  
E-mail: sobina\_egor@uniim.ru

Поступила в редакцию – 11 ноября 2019 г., после доработки – 15 февраля 2020 г.  
Принята к публикации – 01 марта 2020 г.

*Статья посвящена разработке стандартного образца сорбционных свойств нанопористого цеолита, обеспечивающего метрологическую прослеживаемость результатов измерений к Государственному первичному эталону единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ и материалов ГЭТ 210-2019. В работе представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований по оптимизации условий пробоподготовки (термотренировки) стандартного образца с помощью термогравиметрического метода и дифференциально-сканирующей калориметрии, сопряженной с масс-спектрометрическим детектированием выделяющихся газов (ТГ-ДСК-МС-анализ). Описаны результаты установления метрологических характеристик стандартного образца, включая стандартную неопределенность, обусловленную способом определения аттестованного значения, а также стандартные неопределенности от неоднородности и нестабильности.*

*ГСО 10734–2015 стандартный образец сорбционных свойств нанопористого цеолита (Zeolite CO УНИИМ) имеет аттестованные метрологические характеристики: удельная поверхность (500–1200) м<sup>2</sup>/г; удельный объем пор (0,1 0,5) см<sup>3</sup>/г; преобладающий диаметр пор (0,4–0,9) нм; удельная адсорбция аргона (0,001–20,0) моль/кг.*

*Стандартный образец предназначен для калибровки средств измерений и контроля точности результатов измерений сорбционных характеристик нанопористых материалов. Он может быть применен для аттестации методик соответствующих измерений, для испытаний средств измерений и стандартных образцов в целях утверждения типа и для других видов метрологического контроля.*

**Ключевые слова:** нанопористый цеолит, стандартный образец, государственный первичный эталон, удельная адсорбция газов, удельная поверхность, удельный объем пор, размер пор

### Ссылка при цитировании:

Собина Е. П. Разработка стандартного образца нанопористого цеолита // Эталоны. Стандартные образцы. 2020. Т. 16. № 1. С. 25–41. DOI 10.20915/2687-0886-2020-16-1-25-41.

### For citation:

Shobina E.P. Development of the reference material of nanoporous zeolite. Measurement standards. Reference materials. 2020;16(1): 25–41. DOI 10.20915/2687-0886-2020-16-1-25-41 (In Russ.).

DEVELOPMENT OF A REFERENCE MATERIAL  
OF NANOPOROUS ZEOLIT

© Egor P. Sobina

UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleev Institute for Metrology  
Ekaterinburg, Russian Federation  
Researcher ID: B-8577–2019, e-mail: sobina\_egor@uniim.ru

Received – 11 November, 2019. Revised – 15 February 2020.

Accepted for publication – 01 March, 2020.

*The article is devoted to the development of a reference material of the sorption properties of nanoporous zeolite, which ensures metrological traceability of measurement results to the State primary measurement standard of units for specific gas adsorption, specific surface area, specific pore volume, pore size, open porosity and gas permeability coefficient of solid substances and materials GET 210-2019.*

*The paper presents the results of theoretical and experimental studies on optimizing the conditions of sample preparation (thermal training) of the reference material using the thermogravimetric method and differential scanning calorimetry, coupled with mass spectrometric detection of the evolved gases (TG-DSC–MS analysis). The results of establishing the metrological characteristics of the reference material are described, including standard uncertainty due to the method of determining the certified value, as well as standard uncertainties from heterogeneity and instability. The GSO 10734–2015 reference material of the sorption properties of nanoporous zeolite (Zeolite SO UNIIM) has certified metrological characteristics: specific surface area (500–1200) m<sup>2</sup>/g; specific pore volume (0.1–0.5) cm<sup>3</sup>/g; the predominant pore diameter (0.4–0.9) nm; specific argon adsorption (0.001–20.0) mol/kg.*

*The reference material is designed to calibrate measuring instruments and to control accuracy of results of sorption characteristics of nanoporous materials measurements; it can be used to certify appropriate measurement procedures, to test measuring instruments and reference materials for type approval and other types of metrological control.*

**Keywords:** nanoporous zeolite, reference material, state primary measurement standard, specific adsorption of gases, specific surface area, specific pore volume, pore size

**Введение**

Актуальность разработки метрологического обеспечения измерений сорбционных свойств обусловлена необходимостью контроля качества сорбентов и катализаторов, являющихся пористыми веществами. Одними из важнейших характеристик структуры пористых и дисперсных веществ и материалов являются удельная поверхность, удельный объем пор и размер пор. При этом в практике применяется множество различных теорий и соответствующих уравнений для вычисления вышеперечисленных параметров. Для метрологического обеспечения данных измерений на практике во всем мире применяются стандартные образцы пористых веществ, которые охарактеризованы с применением одной из существующих моделей.

Для создания централизованной системы метрологического обеспечения в УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» (г. Екатеринбург) усовершенствован и утвержден в 2019 г. Государственный первичный эталон единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ и материалов ГЭТ 210-2019<sup>1</sup> [1]. В настоящее время в России множество предприятий выпускают нанопористые вещества и материалы (сорбенты, катализаторы, цеолиты и др.). Для

<sup>1</sup>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 27 декабря 2019 г. № 3393.

контроля точности измерений на всех этапах технологического процесса необходимы стандартные образцы (СО) сорбционных свойств с аттестованными характеристиками: удельной адсорбцией азота; удельной поверхностью; удельным объемом пор; средним диаметром пор.

Данная работа посвящена созданию СО сорбционных свойств нанопористого цеолита [2], в котором помимо характеристик сорбционных свойств аттестована изотерма адсорбции, т. е. зависимость удельной адсорбции газа от относительного давления этого газа, которая относится к **первичным данным** и не зависит от применяемой теории обработки результатов измерений. На основе аттестованных значений удельной адсорбции газа от относительного давления газа возможно провести аттестацию интересующих величин (удельной поверхности, удельного объема и размера пор) с применением различных теорий, при этом отсутствует необходимость в проведении дополнительных экспериментальных исследований. В связи с этой особенностью разработанный СО является универсальным.

## Материалы и методы

### Исходный материал стандартного образца

В качестве материала стандартного образца были исследованы несколько цеолитов, имеющих в продаже:

Образец № 1 – молекулярное сито (диам. пор 4 Å), размер частиц 4–8 меш, кат. № 19726 фирмы Acros Organics. Представляет собой бежевые гранулы, насыпная плотность 710 г/дм<sup>3</sup>;

Образец № 2 – молекулярное сито (13X powder), размер частиц 2 мкм, кат. № 283592 фирмы Sigma Aldrich (США). Химическая формула  $Na_{86}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}] \cdot xH_2O$ .

Образец № 3 – молекулярное сито (1/8 pellets), кат. № 33.429–4 фирмы Sigma Aldrich (США). Химическая формула  $0,8K_2O \cdot Na_2O \cdot 0,2Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot xH_2O$ .

После предварительных исследований газоадсорбционным методом показано, что хорошо воспроизводимые изотермы, а также наличие узкого пика на распределении пор по размерам наблюдаются для образца № 2

порошка цеолита ( $Na_{86}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}] \cdot xH_2O$ ), в связи с чем он и был выбран в качестве материала СО. Для двух других цеолитов, которые являются гранулами, сорбционное равновесие и, соответственно, время проведения измерений значительно больше, а пик на кривой распределения пор по размерам значительно

меньше. Наименьшая представительная проба СО достаточная для проведения измерений всех показателей сорбционных свойств составляет 0,1 г. В связи с этим СО был расфасован по 3 г в банки из темного стекла с плотно закручивающимися крышками для длительного хранения.

## Методы исследований состава, свойств, структуры стандартного образца

Исследование состава, свойств, структуры материала СО проводили различными физико-химическими методами. Исследование по оптимизации параметров подготовки материала СО цеолита проводилось с помощью термогравиметрического метода и дифференциально-сканирующей калориметрии, сопряженной с масс-спектрометрическим детектированием выделяющихся газов (ТГ-ДСК-МС-анализ). Образец был помещен в алюминиевый тигель (с крышкой), скорость нагрева 10 °С/мин в диапазоне (20–1000) °С (см. рис. 1).

## Результаты исследования состава, свойств, структуры стандартного образца

### Теоретические предпосылки

Удельную адсорбцию газа (аргона) рассчитывают в каждой точке согласно уравнению (в диапазоне  $P/P_o$  от  $1 \cdot 10^{-6}$  до 0,10)

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

где  $i = 1, 2, \dots, N$ ,  $N$  – количество точек относительных давлений, которые задаются для получения изотермы, равное 46;

$m$  – масса навески анализируемого вещества, кг;

$V_{sys}$  – системный объем, который устанавливается в процессе периодической аттестации эталона, м<sup>3</sup>;

$V_{fc}$  – объем «холодного» пространства при стандартной температуре, м<sup>3</sup>;

$V_{Lc}$  – объем пространства пробирки при температуре жидкого азота для учета неидеальности газа в сосуде Дьюара (в случае жидкого аргона около 87 К), м<sup>3</sup>;

$P_{STD}$  – давление при нормальных условиях 101325,02 Па;

$T_{STD}$  – температура при нормальных условиях 273,15 К;

$\alpha$  – коэффициент неидеальности газа;



значении относительного давления. Это значение давления напрямую связано с энергией взаимодействия адсорбент–адсорбат.

Саито и Фолей развили метод Хорвата и Кавазое (НК) и рассчитали эффективное распределение пор по размерам для изотерм адсорбции аргона при 87 К на цеолитах. Основой метода Саито и Фолея (SF) является учет цилиндрической геометрии пор. На основе теории НК Саито и Фолей вывели уравнение, аналогичное уравнению НК, которое связывает давление заполнения микропор  $P/P_o$  и эффективный диаметр пор (данное уравнение и используется для воспроизведения распределения микропор по размерам):

$$\ln\left(\frac{P}{P_o}\right) = \frac{3}{4} \frac{\pi N_A}{RT} \frac{(N_s K_{As} + N_a K_{Aa})}{d_o^4} f_{SF}(\alpha, \beta, l, d_o), \quad (12)$$

где

$$f_{SF}(\alpha, \beta, l, d_o) = \sum_{k=0}^{\infty} \left( \left( \frac{1}{1+k} \right) \left( 1 - \frac{2d_o}{l} \right)^{2k} \right)$$

$$\left[ \frac{21}{32} \alpha_k \left( \frac{2d_o}{l} \right)^{10} - \beta_k \left( \frac{2d_o}{l} \right)^4 \right], \quad (13)$$

Параметры  $\alpha_k$  и  $\beta_k$  могут быть рассчитаны с по уравнениям:

$$\alpha_k = \left( \frac{-4,5-k}{k} \right)^2 \alpha_{k-1}, \quad (14)$$

$$\beta_k = \left( \frac{-1,5-k}{k} \right)^2 \beta_{k-1}, \quad (15)$$

где  $\alpha_0 = \beta_0 = 1$ .

Для выполнения расчетов по методу НК и SF необходимо знать значения параметров адсорбента таких как:  $\alpha_s, \chi_s, d_s, N_s$ , а равно адсорбционных параметров:  $\alpha_a, \chi_a, d_a$  и  $N_a$ . Ниже в табл. 1, 2 приведены значения данных параметров [3].

Преобладающий диаметр определяется как мода распределения объема пор по диаметрам с величиной модального интервала, равной 0,01 нм, по формуле:

$$d_{\max} = X_o + h \cdot \frac{(f_m - f_{m-1})}{(f_m - f_{m-1}) + (f_m - f_{m+1})}, \quad (16)$$

Таблица 1. Параметры для адсорбента – цеолита

Table 1. Parameters for the adsorbent – zeolite

Величина	Единица измерений	Обозначение	Цеолит
Поляризуемость	$10^{-24} \text{ см}^3$	$\alpha_{(s*)}$	2,50
Магнитная восприимчивость	$10^{-29} \text{ см}^3$	$\chi_s$	1,30
Поверхностная плотность (атомов на квадратный метр стенки поры)	$10^{19} \text{ м}^{-2}$	$N_s$	1,31
Диаметр	нм	$ds$	0,28

Таблица 2. Параметры адсорбата – аргона

Table 2. Parameters for the adsorbent – argon

Величина	Единица измерений	Обозначение	Аргон
Поляризуемость	$10^{-24} \text{ см}^3$	$\alpha_{(s*)}$	1,63
Магнитная восприимчивость	$10^{-29} \text{ см}^3$	$\chi_s$	3,25
Поверхностная плотность (атомов на квадратный метр монослоя)	$10^{18} \text{ м}^{-2}$	$N_a$	8,52
Диаметр	нм	$ds$	0,34

где  $X_{mo}$  – нижняя граница диаметра пор в модальном интервале;

$h$  – величина модального интервала;

$f_m, f_{m-1}, f_{m+1}$  – частоты модальных интервалов соответственно (представляющие собой долю пор, которые заполнены внутри модального интервала).

### Экспериментальные данные

Проведенные исследования показали (рис. 1), что основная потеря массы цеолита в результате нагревания обусловлена выделением воды при температуре 300 °С. Кроме того, при температуре 721 °С наблюдается выделение  $\text{CO}_2$  ( $m/z=44$  а. е. т.), что подтверждается данными суммарного масс-спектра веществ, выделяющихся из микропористого цеолита в результате нагрева. Наблюдаемое при температуре 1050 °С уменьшение массы образца цеолита связано уже не с дегазацией материала, а с его разложением. Общая потеря массы составляет 14,24 %. Ориентировочно на такие значения потери массы необходимо выходить при термотренировке образца перед проведением сорбционных измерений на ГЭТ 210.

Анализ цеолита с применением электронного микроскопа AURIGA с энергодисперсионной приставкой показал, что исследуемый цеолит содержит в основ-

ном следующие элементы: Al, O, Na, Si – которые входят в состав цеолита  $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Имеются лишь небольшие примеси K, Ca, содержание которых менее 0,1 %. Наличие кристаллизационной воды подтверждено методом ИК Фурье спектроскопии, т. к. на ИК-спектре имеются следующие полосы:

- в области  $3500 \text{ см}^{-1}$  – это валентные колебания молекул воды;
- в области  $1600 \text{ см}^{-1}$  – это деформационные колебания молекул воды;
- в области ниже  $1000 \text{ см}^{-1}$  – полосы поглощения полисиликатов.

На микрофотографии (см. рис. 2) хорошо видны кристаллы цеолита различной формы сечением около (1–4) мкм, составляющие образец, что хорошо согласуется с данными изготовителя, который приводит средний размер частиц 2,34 мкм. Значения диаметра пор в цеолитах находятся в диапазоне от 0,5 до 2 нм, поэтому увидеть поры с помощью растрового электронного микроскопа затруднительно. Наличие микропор в диапазоне от 0,5 до 0,9 нм подтверждено газоадсорбционным методом.

По результатам измерений газоадсорбционным методом выявлено, что для материала СО характерен I тип изотерм сорбции, который наблюдается для ми-

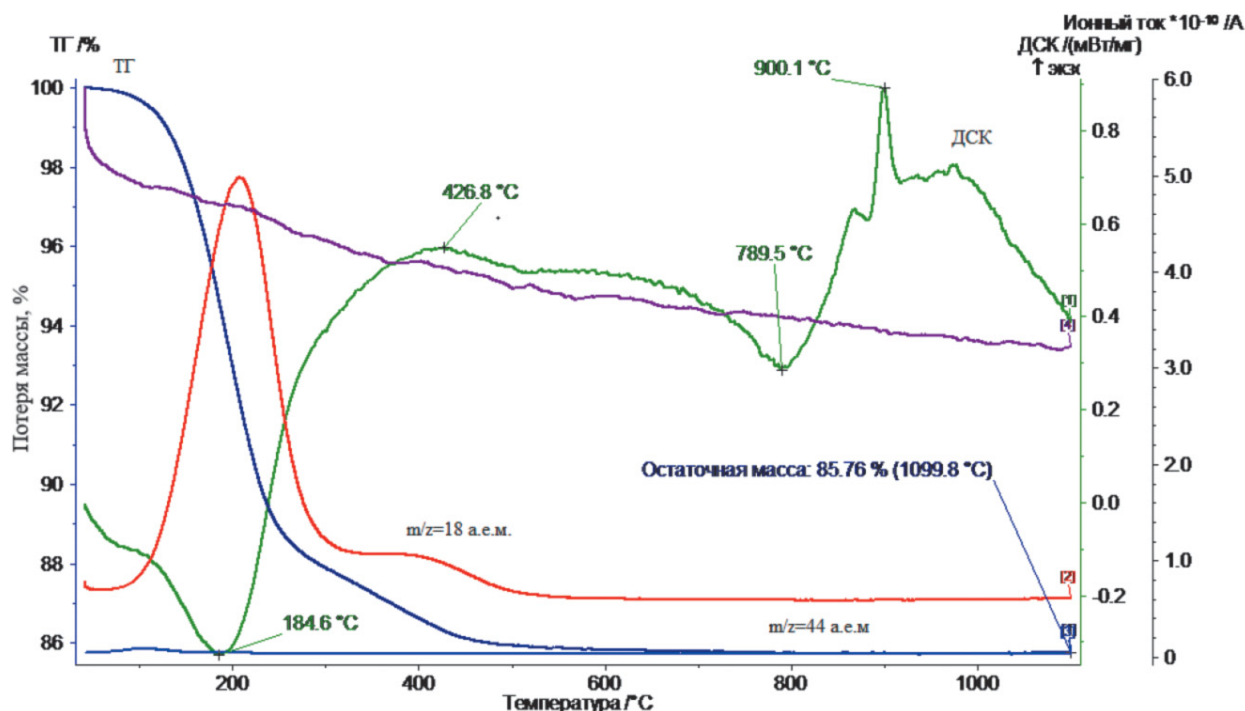


Рис. 1. ТГ-ДСК данные для микропористого цеолита

Fig. 1. TG-DSC data for the microporous zeolite



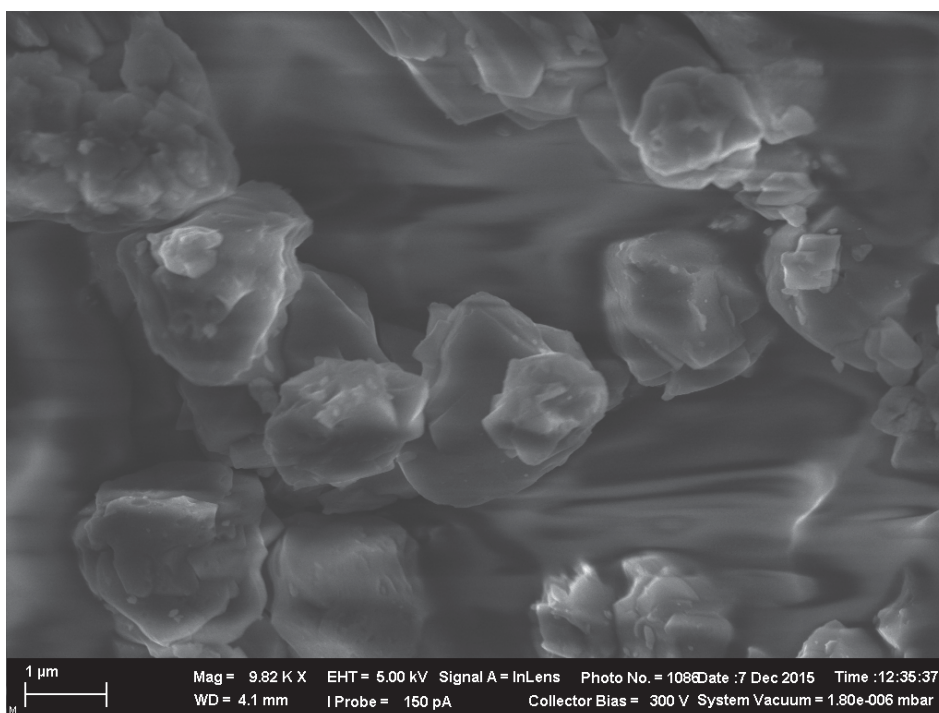


Рис. 2. Характерные микрофотографии микропористого цеолита (электронный микроскоп AURIGA).  
Отрезок соответствует 2 мкм

Fig. 2. Typical micrographs of the microporous zeolite (AURIGA electron microscope). The segment corresponds to 2  $\mu\text{m}$

кропористых веществ (см. рис. 3). Типичный вид изотермы сорбции аргона исследуемым СО представлен на рис. 3, а типичные результаты обработки по теории Лэнгмюра, Хорвата-Кавазое и Саито-Фолля приведены на рис. 4–5.

#### Определение метрологических характеристик стандартного образца

Для определения сорбционных свойств микропористого цеолита был использован ГЭТ 210-2019 Государственный первичный эталон единиц удельной

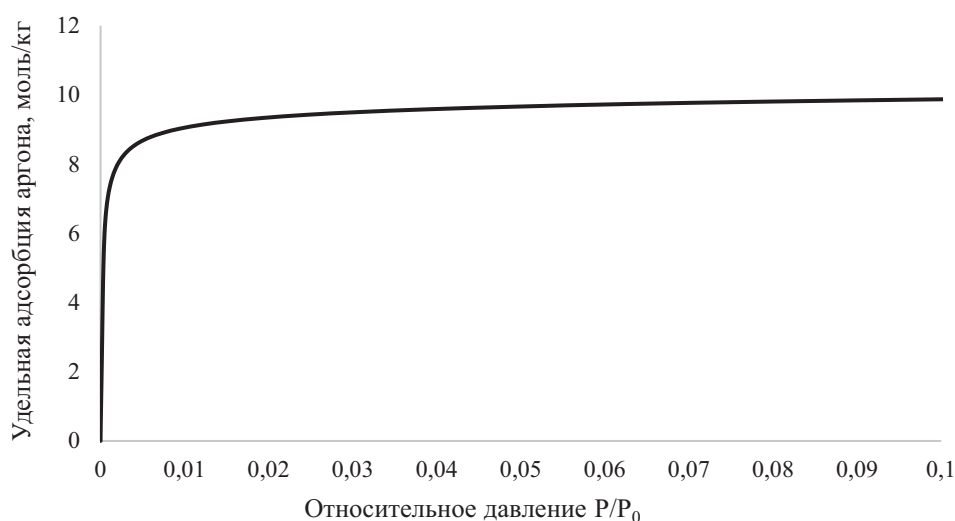


Рис. 3. Изотерма сорбции аргона микропористым цеолитом при 87 К, полученная на ГЭТ 210-2019

Fig. 3. The isotherm of argon sorption by microporous zeolite at 87 K obtained on GET 210-2019

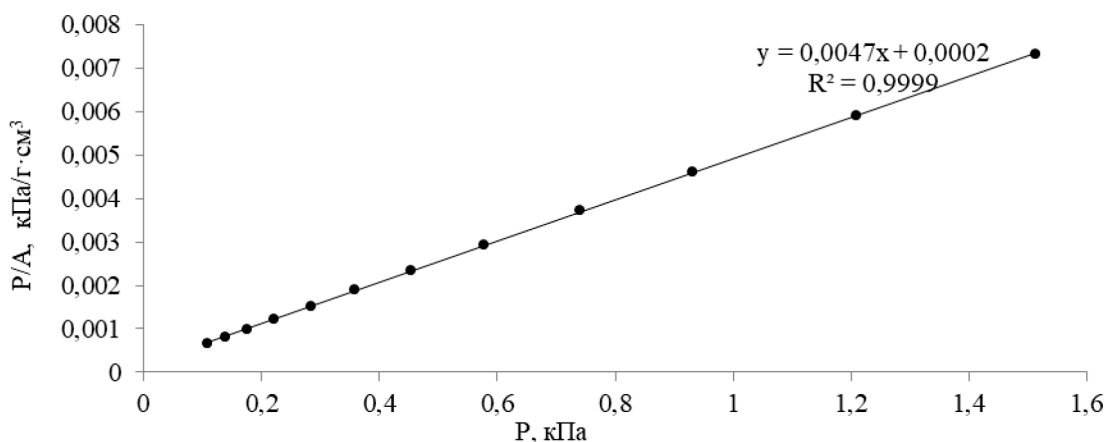


Рис. 4. График в координатах Лэнгмюра для вычисления удельной поверхности, полученный на ГЭТ 210-2019

Fig. 4. The graph in the Langmuir coordinates for calculating the specific surface area obtained on GET 210-2019

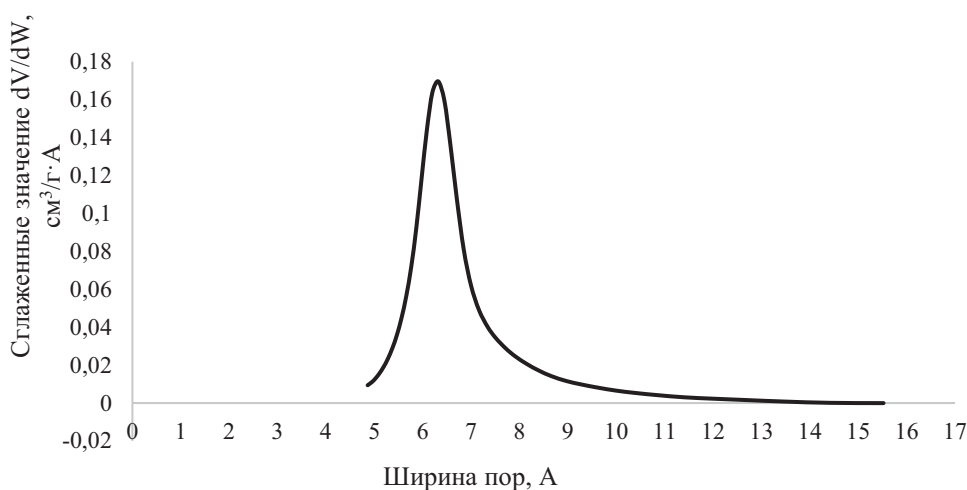


Рис. 5. Распределение пор по диаметрам для микропористого цеолита, построенное с применением теории Хорвата-Кавазое с Сайто-Фолея, полученное на ГЭТ 210-2019.

Fig. 5. The pore diameter distribution for microporous zeolite, constructed using the Horvath-Kavazoe and Saito-Foley theory, obtained on the GET 210-2019.

адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости, коэффициента газопроницаемости твердых веществ и материалов, который имеет метрологические характеристики, представленные в табл. 3.

#### Исследование однородности стандартного образца

Исследование однородности материала образцов проводили в соответствии с [4]. Материал СО был тщательно перемешан и расфасован по 3 г в стеклянные банки в количестве 40 экз. Отбирали от 1 партии случайным образом ( $N = 8$  экземпляров) и проводили ( $J = 2$ )

измерений каждой аттестуемой характеристики. Оценка стандартной неопределенности, обусловленной неоднородностью, представлена в табл. 4, 5, где  $P$  – давление аргона,  $P_0$  – давление насыщенных паров аргона.

Стандартную неопределенность, обусловленную неоднородностью между экземплярами, оценим по формуле

$$u_h = \sqrt{(MS_s - MS_1)/J}, \quad (17)$$

где

$$MS_s = J \sum_{n=1}^N (\bar{X}_n - \bar{\bar{X}})^2 / (N-1) \quad (18)$$



Таблица 3. Метрологические характеристики ГЭТ 210-2019

Table 3. Metrological characteristics of GET 210-2019

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 <sup>2</sup> /г	от 0,05 до 2,00 см <sup>3</sup> /г	от $0,4 \cdot 10^{-9}$ до $70 \cdot 10^{-6}$ м	от 3 до 50 %	от $1 \cdot 10^{-3}$ до 5 мкм <sup>2</sup>
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
Границы относительной неисключенной систематической погрешности, $\theta_0$ , % ( $P = 0,95$ )	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 неопределенность 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 2,0	от 0,002 до 1,5	от 0,04 до 1,2
Относительная стандартная неопределенность 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

Таблица 4. Оценка стандартной неопределенности, обусловленной неоднородностью, для удельной поверхности (Лэнгмюр)  $S$ , удельного объема пор  $V$ , преобладающий диаметр  $D$  порTable 4. The estimation of standard uncertainty due to heterogeneity for specific surface area (Langmuir)  $S$ , specific pore volume  $V$ , predominant pore diameter  $D$ 

Номер экземпляра СО	$S$ (Лэнгмюр), м <sup>2</sup> /г		$V$ , см <sup>3</sup> /г		$D$ , нм	
1	805,5	808,9	0,2913	0,2929	0,6329	0,6371
2	835,0	807,4	0,2882	0,2928	0,6373	0,6382
3	804,1	790,4	0,2912	0,2868	0,6381	0,6386
4	800,1	801,7	0,2909	0,3022	0,6382	0,6401
5	802,3	808,2	0,2907	0,2896	0,6377	0,6363
6	791,0	791,9	0,2917	0,2942	0,6439	0,6460
7	810,4	808,4	0,2934	0,2938	0,6381	0,6388
8	809,9	800,0	0,2926	0,2863	0,6424	0,6377
Стандартная неопределенность, обусловленная неоднородностью	6,6 м <sup>2</sup> /г		0,0019 см <sup>3</sup> /г		0,0026 нм	

– дисперсия между результатами, полученными для разных банок с цеолитом;

$$MS_1 = \sum_{n=1}^N (X_{nj} - \bar{X}_n)^2 / [N(J-1)] \quad (19)$$

– дисперсия, обусловленная результатами измерений в одном экземпляре;  $X_{nj}$  –  $j$ -й результат единичного измерения в  $n$ -м экземпляре;

$$\bar{X}_n = \sum_{j=1}^J X_{nj} / J; \bar{\bar{X}} = \sum_{n=1}^N \bar{X}_n / N \quad (20)$$

Повторяемость измерений в данном случае сравнима с их прецизионностью, поэтому в случае, если  $MS_2 \leq MS_1$ , то стандартную неопределенность оценим как

$$u_h = \sqrt{MS_1 / J} \sqrt{2 / \nu_{MS_1}}, \quad (21)$$

$\nu_{MS_1} = N(J-1)$  – число степеней свободы.

В качестве стандартной неопределенности от неоднородности принимали максимальное значение, вычисленное по формулам (17) и (21).

На рис. 6 представлена зависимость стандартной неопределенности от неоднородности (СКО от неоднородности) удельной адсорбции аргона цеолитом от относительного давления, которая хорошо описывается логарифмической функцией вида

$u_h = 0.11551n(P/P_0) + 1,5465$  (в случае получения отрицательных значений стандартной неопределенности от неоднородности ( $u_h$ ) при низких относительных давлениях  $P/P_0 \leq 0,5 \cdot 10^{-6}$  в качестве оценки использовали

$\frac{1}{3} \cdot u_A$ , где  $u_A$  – стандартная неопределенность типа

А воспроизведения единицы удельной адсорбции аргона цеолитом на ГЭТ 210.

### Исследование стабильности стандартного образца

Стабильность СО, выражающуюся в неизменности значений аттестованной характеристики во времени при соблюдении условий хранения и применения, исследовали классическим методом согласно рекомендациям, приведенным в [4–6]. Результаты измерений обрабатывали методом регрессионного анализа [4]:

$$y = b_0 + b_1 t, \quad (22)$$

где  $y$  – исследуемая характеристика (удельная адсорбция, удельная поверхность, удельный объем и преобладающий диаметр пор);  $b_0$ ,  $b_1$  – неопределенные коэффициенты модели, оцениваемые методом наименьших квадратов;  $t$  – количество дней, прошедших с момен-

Таблица 5. Оценка стандартной неопределенности, обусловленной неоднородностью, для удельной адсорбции аргона  $A$

Table 5. The estimation of standard uncertainty due to heterogeneity for specific argon adsorption  $A$

Номер экземпляра СО	Удельная адсорбция аргона при температуре жидкого аргона $A$ , см <sup>3</sup> /г, при относительном давлении $P/P_0$							
	1,10 · 10 <sup>-6</sup>		1,11 · 10 <sup>-5</sup>		1,31 · 10 <sup>-4</sup>		1,1 · 10 <sup>-3</sup>	
1	2,200	2,267	5,476	5,786	34,877	34,374	164,364	164,983
2	2,239	2,137	5,347	5,142	33,195	32,815	162,484	164,289
3	2,224	2,217	5,383	5,318	32,849	32,079	162,484	160,671
4	2,203	2,199	4,893	4,499	31,978	34,521	162,707	159,039
5	2,209	2,240	5,423	5,691	33,470	33,717	163,595	166,580
6	2,242	2,231	5,401	5,474	33,776	33,449	162,723	162,918
7	2,244	2,229	5,471	5,258	35,212	34,532	164,392	163,514
8	2,229	2,262	5,740	5,108	34,854	32,338	165,790	161,292
Стандартная неопределенность, обусловленная неоднородностью, см <sup>3</sup> /г	0,17		0,23		0,43		0,71	

Таблица 6. Оценка стандартной неопределенности, обусловленной неоднородностью, для удельной адсорбции аргона  $A$ Table 6. The estimation of standard uncertainty due to heterogeneity for specific argon adsorption  $A$ 

Номер экземпляра СО	Удельная адсорбция аргона при температуре жидкого аргона $A$ , см <sup>3</sup> /г, при относительном давлении $P/P_0$			
	$1,20 \cdot 10^{-2}$		$1,01 \cdot 10^{-1}$	
1	204,818	205,416	221,230	222,514
2	202,224	204,896	218,813	222,268
3	204,354	200,871	221,428	217,881
4	203,136	202,449	220,828	227,309
5	203,850	206,010	220,901	220,502
6	200,164	200,065	220,817	223,571
7	205,556	204,895	222,233	223,029
8	205,657	200,364	222,525	217,681
Стандартная неопределенность, обусловленная неоднородностью, см <sup>3</sup> /г	1,13		1,25	

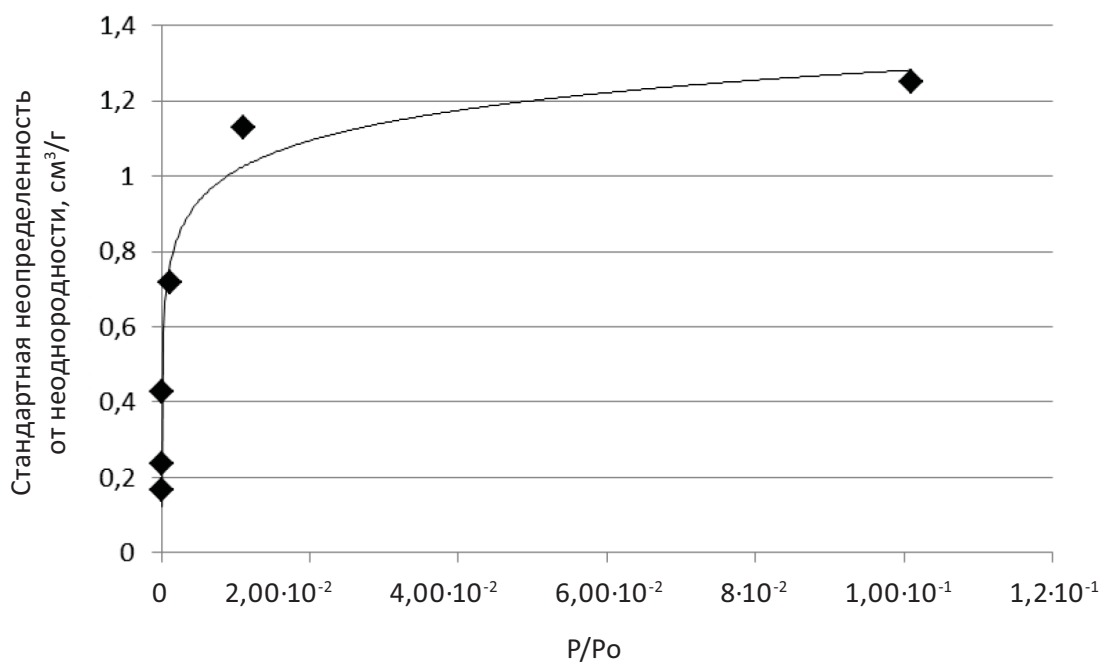


Рис. 6. Зависимость стандартной неопределенности от неоднородности удельной адсорбции аргона цеолитом от относительного давления

Fig. 6. The dependency relation of standard uncertainty due to the heterogeneity of specific adsorption of argon by zeolite from relative pressure

Таблица 7. Результаты измерений сорбционных свойств с течением времени  
 Table 7. The results of measurements of sorption properties over the time

дни	S, м <sup>2</sup> /г	V, см <sup>3</sup> /г	D, нм	A (4,5 · 10 <sup>-6</sup> ), см <sup>3</sup> /г	A (1,1 · 10 <sup>-5</sup> ), см <sup>3</sup> /г	A (1,3 · 10 <sup>-4</sup> ), см <sup>3</sup> /г	A (1,1 · 10 <sup>-3</sup> ), см <sup>3</sup> /г	A (1,1 · 10 <sup>-2</sup> ), см <sup>3</sup> /г	A (1,01 · 10 <sup>-1</sup> ), см <sup>3</sup> /г
1	805,50	0,2913	0,633	1,376	5,476	34,877	164,364	204,818	221,230
3	808,90	0,2929	0,637	1,683	5,786	34,374	164,983	205,416	222,514
26	835,00	0,2882	0,637	1,913	5,347	33,195	162,484	202,224	218,813
34	807,40	0,2928	0,638	1,875	5,142	32,815	164,289	204,896	222,268
37	804,10	0,2912	0,638	2,034	5,383	32,849	163,871	204,354	221,428
42	790,40	0,2868	0,639	1,738	5,318	32,079	160,671	200,871	217,881
47	800,10	0,2909	0,638	1,766	4,893	31,978	162,707	203,136	220,828
58	801,70	0,3022	0,640	1,668	4,499	34,521	159,039	202,449	227,309
62	802,30	0,2907	0,638	2,039	5,423	33,470	163,595	203,850	220,901
63	808,20	0,2896	0,636	2,177	5,691	33,717	166,580	206,010	220,502
71	791,00	0,2917	0,644	1,614	5,401	33,776	162,723	200,164	220,817
74	791,90	0,2942	0,646	1,698	5,474	33,449	162,918	200,065	223,571
76	810,40	0,2934	0,638	1,750	5,471	35,212	164,392	205,556	222,233
79	808,40	0,2938	0,639	1,696	5,258	34,532	163,514	204,895	223,029
146	809,90	0,2926	0,642	2,038	5,740	34,854	165,790	205,657	222,525
151	789,30	0,2863	0,638	1,906	5,108	32,338	161,292	200,364	217,681
600	800,00	0,2918	0,64	1,802	5,380	33,60	163,400	204,000	221,500

та начала исследования стабильности материала СО. Результаты представлены в табл. 7.

После оценки коэффициентов  $b_0$ ,  $b_1$  оценим значимость коэффициентов регрессии по  $t$ -критерию. Сравним полученное значение  $\hat{t}$  с квантилем распределения Стьюдента. Гипотезу о незначимости коэффициента регрессии  $b_1$  принимают, если выполняется неравенство

$$\hat{t} \leq t_{f; 0,95}, \quad (23)$$

где  $t_{f; 0,95}$  – квантиль распределения Стьюдента при доверительной вероятности 0,95 и числе степеней свободы, равным  $f$ .

В случае если коэффициент регрессии  $b_1$  незначим, то стандартную неопределенность, обусловленную нестабильностью, рассчитаем по формуле

$$u_s = t_n u_{b_1}, \quad (24)$$

где  $t_n$  – количество дней, которое приписывается как срок годности СО в паспорте;  $u_{b_1}$  – стандартная неопределенность коэффициента регрессии  $b_1$ . Результаты обработки представлены в табл. 8.

На рис. 7 представлена зависимость стандартной неопределенности от нестабильности (СКО от нестабильности) удельной адсорбции аргона цеолитом от относительного давления, которая хорошо описывается логарифмической функцией вида  $u_s = 0,1517 \ln(P/P_0) + 2,0368$  (в случае получения отрицательных значений стандартной неопределенности от нестабильности ( $u_s$ ) при низких относительных давлениях  $P/P_0 \leq 0,5 \cdot 10^{-6}$  в качестве оценки исполь-

зовали  $\frac{1}{3} \cdot u_A$ , где  $u_A$  – стандартная неопределенность

типа А воспроизведения единицы удельной адсорбции аргона цеолитом на ГЭТ 210.

Таблица 8. Результаты статистической обработки данных табл. 7 для оценки стандартной неопределенности, обусловленной нестабильностью

Table 8. The results of the statistical processing of the data in table 7 for evaluation of standard uncertainty due to instability

Аттестуемая характеристика	Наклон зависимости $b_i$	Стандартная неопределенность $b_i, u_{b_i}$	Стандартная неопределенность, обусловленная нестабильностью $u_s (t_n = 360 \text{ дней})$
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	-0,01	0,02	7,2
Удельный объем пор, см <sup>3</sup> /г	-0,000001	0,000007	0,0024
Преобладающий диаметр пор, нм	0,000002	0,000006	0,002
Удельная адсорбция аргона при $P/P_o = 4,5 \cdot 10^{-6}$ , см <sup>3</sup> /г	0,0001	0,0004	0,1322
Удельная адсорбция аргона при $P/P_o = 1,1 \cdot 10^{-5}$ , см <sup>3</sup> /г	0,0001	0,0006	0,2117
Удельная адсорбция аргона при $P/P_o = 1,3 \cdot 10^{-4}$ , см <sup>3</sup> /г	0,000003	0,0019	0,6803
Удельная адсорбция аргона при $P/P_o = 1,1 \cdot 10^{-3}$ , см <sup>3</sup> /г	-0,0001	0,0035	1,2487
Удельная адсорбция аргона при $P/P_o = 1,1 \cdot 10^{-2}$ , см <sup>3</sup> /г	0,0001	0,0039	1,4003
Удельная адсорбция аргона при $P/P_o = 1,01 \cdot 10^{-1}$ , см <sup>3</sup> /г	-0,0003	0,0042	1,5253

В результате установлено, что срок годности составляет 12 месяцев.

Аттестованное значение СО  $\hat{A}$  оценивали как среднеарифметическое всех результатов:

$$\hat{A} = \sum_{i=1}^n X_i / n. \quad (25)$$

Расширенную неопределенность аттестованного значения оценим как

$$U = 2\sqrt{u_A^2 + u_B^2 + u_h^2 + u_s^2}, \quad (26)$$

где  $u_A$  – стандартная неопределенность типа  $A$ , оцениваемая по экспериментальным данным согласно [7];  $u_B$  – стандартная неопределенность типа  $B$  в соответствии с паспортом на ГЭТ 210;  $u_h$  – стандартная неопределенность, обусловленная неоднородностью СО;  $u_s$  – стандартная неопределенность, обусловленная нестабильностью СО.

Бюджеты неопределенности аттестованных значений СО приведены в табл. 9, 10. Документы на разработанный СО оформлены в соответствии с [8].

Для оценки пригодности СО и исследования его коммутативности были проведены измерения в сторонних лабораториях и показана применимость разработанного СО по измерению преобладающего диаметра пор не только при использовании в качестве адсорбата – аргона, а также азота. Проведенные испытания показали пригодность разработанного СО для поверки и калибровки различных типов газоадсорбционных анализаторов, в которых имеется функция анализа микропор. Также разработанный СО был использован при испытаниях анализатора газоадсорбционного Quantachrome в целях утверждения типа.

### Заключение

В результате проведенных исследований создан СО сорбционных свойств нанопористого цеолита (Zeolite СО УНИИМ). Стандартный образец расфасован по 3 г в банки с завинчивающимися крышками. Срок годности СО – 12 месяцев. Стандартный образец предназначен для калибровки средств измерений и контроля точности результатов измерений сорбционных характеристик микропористых материалов, может быть применен для аттестации

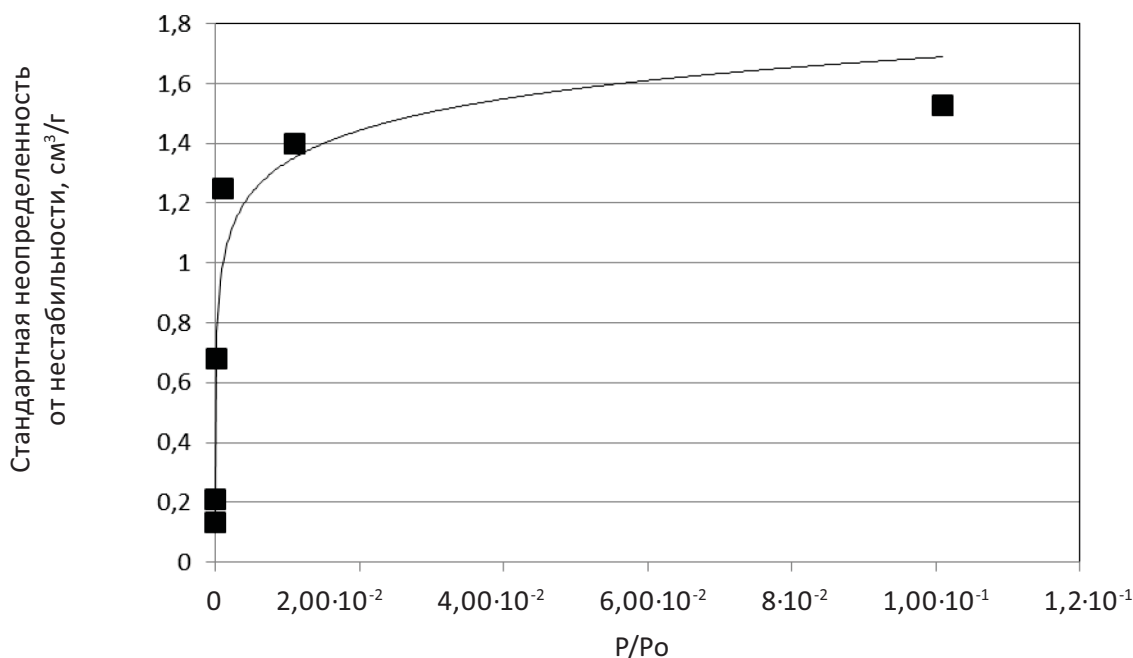


Рис. 7. Зависимость стандартной неопределенности от нестабильности удельной адсорбции аргона цеолитом от относительного давления

Fig. 7. The dependency relation of standard uncertainty due to the instability of specific adsorption of argon by zeolite from relative pressure

Таблица 9. Бюджет неопределенности аттестованных значений СО

Table 9. The uncertainty budget of the reference material certified values

Аттестованная характеристика	Аттестованные значения СО	$u_s$	$u_h$	$u_c$	$U(k=2, P=0,95)$	$U_o(k=2, P=0,95), \%$
Удельная поверхность, м²/г	804,0	7,2	6,6	10,5	20,9	2,6
Удельный объем пор, см³/г	0,2918	0,0024	0,0019	0,003	0,0064	2,2
Преобладающий диаметр пор, нм	0,639	0,002	0,003	0,007	0,014	2,2

Таблица 10. Аттестованные значения зависимости удельной адсорбции аргона при температуре жидкого аргона от относительного давления жидкого аргона  $P/P_o$  и их бюджет неопределенности

Table 10. The certified values of the dependency relation of specific argon sorption at the liquid argon temperature from the relative liquid argon pressure  $P/P_o$  and their uncertainty budget

№	$P/P_o$	$A_s, \text{см}^3/\text{г}$	$A, \text{моль/кг}$	$u_c, \text{см}^3/\text{г}$	$u_h, \text{см}^3/\text{г}$	$u_s, \text{см}^3/\text{г}$	$U, \text{см}^3/\text{г}$	$U(k=2), \text{моль/кг}$
1	$1,011 \cdot 10^{-6}$	0,233	0,0104	0,027	0,009	0,009	0,060	0,0027
2	$1,217 \cdot 10^{-6}$	0,353	0,0158	0,048	0,016	0,016	0,107	0,0048
3	$1,565 \cdot 10^{-6}$	0,492	0,0219	0,023	0,008	0,008	0,051	0,0023
4	$1,638 \cdot 10^{-6}$	0,489	0,0218	0,074	0,025	0,016	0,158	0,0071



Продолжение табл. 10  
Continued tabl. 10

№	$P/P_o$	$As, \text{см}^3/\text{г}$	$A, \text{моль}/\text{кг}$	$u_c, \text{см}^3/\text{г}$	$u_n, \text{см}^3/\text{г}$	$u_s, \text{см}^3/\text{г}$	$U, \text{см}^3/\text{г}$	$U(k=2), \text{моль}/\text{кг}$
5	$2,019 \cdot 10^{-6}$	0,830	0,0370	0,041	0,032	0,048	0,141	0,0063
6	$2,622 \cdot 10^{-6}$	0,990	0,044	0,113	0,062	0,087	0,311	0,014
7	$3,418 \cdot 10^{-6}$	1,417	0,063	0,057	0,093	0,127	0,335	0,015
8	$4,419 \cdot 10^{-6}$	1,971	0,088	0,060	0,122	0,166	0,430	0,019
9	$5,750 \cdot 10^{-6}$	2,28	0,102	0,191	0,153	0,206	0,64	0,029
10	$7,531 \cdot 10^{-6}$	3,03	0,135	0,259	0,184	0,247	0,81	0,036
11	$9,854 \cdot 10^{-6}$	3,74	0,167	0,422	0,215	0,288	1,11	0,049
12	$1,292 \cdot 10^{-5}$	4,83	0,216	0,388	0,246	0,329	1,13	0,050
13	$1,699 \cdot 10^{-5}$	6,85	0,306	0,084	0,278	0,371	0,94	0,042
14	$2,227 \cdot 10^{-5}$	8,62	0,384	0,144	0,309	0,412	1,07	0,048
15	$2,908 \cdot 10^{-5}$	10,92	0,487	0,177	0,340	0,452	1,19	0,053
16	$3,802 \cdot 10^{-5}$	13,50	0,602	0,275	0,371	0,493	1,35	0,060
17	$4,891 \cdot 10^{-5}$	17,17	0,766	0,210	0,400	0,531	1,39	0,062
18	$6,306 \cdot 10^{-5}$	21,02	0,938	0,266	0,429	0,570	1,52	0,068
19	$8,057 \cdot 10^{-5}$	26,86	1,198	0,238	0,458	0,607	1,59	0,071
20	$1,028 \cdot 10^{-4}$	33,28	1,485	0,347	0,486	0,644	1,76	0,078
21	$1,308 \cdot 10^{-4}$	42,52	1,897	0,379	0,514	0,680	1,87	0,083
22	$1,684 \cdot 10^{-4}$	55,47	2,475	0,364	0,543	0,719	1,94	0,087
23	$2,124 \cdot 10^{-4}$	71,70	3,199	0,591	0,570	0,754	2,23	0,099
24	$3,433 \cdot 10^{-4}$	111,59	4,979	0,486	0,625	0,827	2,29	0,102
25	$4,347 \cdot 10^{-4}$	127,52	5,689	0,535	0,652	0,863	2,41	0,108
26	$5,414 \cdot 10^{-4}$	139,50	6,224	0,738	0,678	0,896	2,69	0,120
27	$6,855 \cdot 10^{-4}$	148,76	6,637	0,988	0,705	0,932	3,06	0,137
28	$8,707 \cdot 10^{-4}$	157,35	7,020	0,655	0,733	0,968	2,76	0,123
29	$1,096 \cdot 10^{-3}$	163,26	7,284	0,898	0,759	1,003	3,09	0,138
30	$1,393 \cdot 10^{-3}$	170,19	7,593	0,730	0,787	1,039	2,99	0,133
31	$2,251 \cdot 10^{-3}$	180,45	8,051	0,762	0,842	1,112	3,18	0,142
32	$3,613 \cdot 10^{-3}$	188,32	8,402	0,965	0,897	1,184	3,54	0,158
33	$4,571 \cdot 10^{-3}$	193,10	8,615	0,687	0,924	1,219	3,35	0,150

Окончание табл. 10  
End of tabl. 10

№	$P/P_0$	$A_s, \text{см}^3/\text{г}$	$A, \text{моль}/\text{кг}$	$u_c, \text{см}^3/\text{г}$	$u_h, \text{см}^3/\text{г}$	$u_s, \text{см}^3/\text{г}$	$U, \text{см}^3/\text{г}$	$U(k=2), \text{моль}/\text{кг}$
34	$5,771 \cdot 10^{-3}$	195,24	8,711	0,957	0,951	1,255	3,68	0,164
35	$7,298 \cdot 10^{-3}$	197,93	8,831	0,972	0,978	1,290	3,78	0,169
36	$9,385 \cdot 10^{-3}$	201,65	8,997	0,914	1,007	1,329	3,80	0,170
37	$1,180 \cdot 10^{-2}$	203,36	9,073	0,971	1,034	1,363	3,93	0,176
38	$1,512 \cdot 10^{-2}$	205,75	9,179	0,844	1,062	1,401	3,90	0,174
39	$1,900 \cdot 10^{-2}$	207,60	9,262	0,860	1,089	1,436	3,99	0,178
40	$2,411 \cdot 10^{-2}$	210,14	9,375	0,928	1,116	1,472	4,13	0,184
41	$3,056 \cdot 10^{-2}$	212,13	9,464	0,913	1,144	1,508	4,20	0,187
42	$3,882 \cdot 10^{-2}$	213,88	9,542	0,924	1,171	1,544	4,29	0,192
43	$4,912 \cdot 10^{-2}$	215,60	9,619	0,911	1,198	1,580	4,36	0,195
44	$6,219 \cdot 10^{-2}$	217,37	9,698	0,920	1,226	1,615	4,45	0,199
45	$8,074 \cdot 10^{-2}$	220,13	9,821	0,932	1,256	1,655	4,55	0,203
46	$1,016 \cdot 10^{-1}$	222,47	9,926	0,910	1,282	1,690	4,62	0,206

методик соответствующих измерений, для испытаний СИ и СО в целях утверждения типа и для других видов метрологического контроля при соответствии его метрологических характеристик установленным требованиям.

Разработанный СО имеет прямую прослеживаемость к ГЭТ 210-2019 и зарегистрирован в Государственном реестре утвержденных типов стандартных образцов Российской Федерации под номером ГСО 10734-2015<sup>2</sup>.

<sup>2</sup>ГСО 10734–2015 СО сорбционных свойств нанопористого цеолита (Zeolite СО УНИИМ) // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений [Офиц. сайт]. <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/389448>

На основе аттестованных значений удельной адсорбции аргона от относительного давления аргона возможно провести аттестацию интересующих величин (удельной поверхности, удельного объема и размера пор) с применением различных теорий, при этом отсутствует необходимость в проведении дополнительных экспериментальных исследований. В связи с этой особенностью, разработанный СО является универсальным.

### Конфликт интересов

Автор является членом редакционной коллегии журнала.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Sobina E. P. Development of alumina-based porosity reference materials for the mercury porosimetry method. In: Medvedevskikh S., Kremleva O., Vasil'eva I., Sobina E. (eds). Reference Materials in Measurement and Technology. RMMT 2018. Springer, Cham. 2020. pp. 91–106.
2. ГОСТ Р 56085–2014/ISO/TS80004–4:2011 Нанотехнологии. Часть 4. Материалы наноструктурированные. Термины и определения. М: Стандартинформ, 2014. 9 с.
3. 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.
4. ГОСТ ISO Guide 35–2015 Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации). М.: Стандартинформ, 2016. 57 с.
5. РМГ 93–2015 ГСИ. Государственная система обеспечения единства измерений. Оценивание метрологических характеристик стандартных образцов. М.: Стандартинформ, 2016. 27 с.
6. Р 50.2.058–2007. ГСИ. Оценивание неопределенностей аттестованных значений стандартных образцов. М.: Стандартинформ, 2008. 28 с.

7. ГОСТ 34100.3–2017 /ISO/IEC Guide 98–3:2008 Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения. М.: Стандартинформ, 2018. 118 с.
8. МИ 3300–2010. ГСИ. Рекомендации по подготовке, оформлению и рассмотрению материалов испытаний стандартных образцов в целях утверждения типа. Екатеринбург: ФГУП УНИИМ, 2010.

## REFERENCE

1. Sobina E. P. Development of alumina-based porosity reference materials for the mercury porosimetry method. In: Medvedevskikh S., Kremleva O., Vasil'eva I., Sobina E. (eds). Reference Materials in Measurement and Technology. RMMT 2018. Springer, Cham. 2020. pp. 91–106.
2. GOST R56085–2014/ISO/TS80004–4: 2011 Nanotechnologies. Part 4. Nanostructured materials. Terms and definitions. Standartinform Publ., 2014. 9 p. (In Russ.).
3. 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.
4. GOST ISO Guide 35–2015 Reference materials. General and statistical principles for certification. Standartinform Publ., 2016. 57 p. (In Russ.).
5. RMG 93–2015 State system for ensuring the uniformity of measurements. Estimation of metrological characteristics of reference materials. Standartinform Publ., 2016. 57 p. (In Russ.).
6. R.50.2.058-2007 State system for ensuring uniform measurement. Evaluation of certified values uncertainties of reference materials. Standartinform Publ., 2008. 28 p. (In Russ.).
7. ГОСТ 34100.3–2017 /ISO/IEC Guide 98–3:2008 Uncertainty of measurement. Part 3. Guide to the expression of uncertainty in measurement. Standartinform Publ., 2018. 118 p. (In Russ.).
8. MI 3300–2010. State system for ensuring uniform measurement. Recommendations on the preparation, design and review of test materials for reference materials for type approval. Ekaterinburg. UNIIM, 2010.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

**Собина Егор Павлович** – канд. хим. наук, заместитель директора по инновациям, заведующий лабораторией метрологического обеспечения и nanoиндустрии Уральского научно-исследовательского института метрологии – филиала ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева», член-корреспондент Метрологической академии.

Российская Федерация, 620075,  
г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4  
e-mail: sobina\_egor@uniim.ru  
Researcher ID: B-8577–2019

## INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

**Egor P. Sobina** – PhD (Chem.), Deputy director for innovation, head of laboratory of metrological assurance and nanoindustry, UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleev Institute for Metrology, corresponding member of the Russian Academy of Metrology.

4 Krasnoarmeyskaya St., Ekaterinburg, 620075,  
Russian Federation  
e-mail: sobina\_egor@uniim.ru  
Researcher ID: B-8577–2019